

УДК 678.029.5 : 669

МЕТАЛЛОПОЛИМЕРЫ

Э. М. Натансон и М. Т. Брык

Формирование высокодисперсных частиц металлов в среде полимера сопровождается хемосорбционным взаимодействием их свежееобразованной поверхности с макромолекулами полимера. Такие системы имеют ряд преимуществ перед обычно наполненными полимерами и названы металлополимерами.

В обзоре рассмотрены следующие методы получения металлополимеров: электролитический, электрофлотационный, термический и механо-химический. Подробно описаны природа и механизм взаимодействия между поверхностью различных металлов и органическими, а также кремнийорганическими полимерами. Рассмотрены физико-химические свойства и возможные области применения металлополимеров.

Библиография — 175 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1465
II. Методы получения металлополимеров	1466
III. Механизм взаимодействия полимеров с коллоидными частицами металлов в момент их образования	1472
IV. Физико-химические свойства и применение металлополимеров	1484

I. ВВЕДЕНИЕ

Развитие новой техники ставит перед химией высокомолекулярных соединений задачу создания полимерных материалов, обладающих рядом новых специфических свойств. Возникла необходимость сочетать преимущества, присущие полимерам (низкий удельный вес, высокие эластичность и прочность) с электропроводностью, магнитными, антифрикционными, каталитическими и другими свойствами, характерными для металлов и неорганических соединений.

В принципе возможны два пути получения таких полимерных материалов: синтез новых полимеров с некоторыми из заданных свойств и получение наполненных полимеров, обладающих рядом ценных свойств, присущих составляющим их компонентам.

В настоящее время интенсивно развиваются оба направления научных исследований¹⁻⁴, но пока широкое практическое применение находят полимерные материалы, содержащие различные по своей природе наполнители.

Наполнение полимеров позволяет не только получать материалы с новыми свойствами, но и направленно изменять их физико-механические и физико-химические характеристики, а также приводит к улучшению внешнего вида и удешевлению изделий из пластмасс.

Вопросам получения и исследования структуры и свойств полимерных материалов, содержащих различные минеральные наполнители, посвящены обзоры⁵⁻⁷ и монографии⁸⁻¹⁰. Значительно меньше работ, касающихся методов получения и исследования свойств полимеров, наполненных металлами различной природы и степени дисперсности¹¹.

Полимеры, наполненные металлами, обладают (кроме вышеуказанных преимуществ, характерных для полимеров, содержащих минеральные наполнители) еще рядом специфических свойств, присущих только им (электрические, магнитные, каталитические свойства)¹²⁻¹⁴. Кроме того, эти две группы наполненных полимеров отличаются друг от друга по природе и механизму взаимодействия на границе раздела твердое тело — полимер^{15, 16}.

Для наполнения полимеров обычно применяют грубодисперсные порошки, механически смешиваемые с полимером. При этом частицы наполнителя образуют агрегаты, которые распределяются неравномерно в среде полимера.

В последние годы были проведены систематические исследования новых методов получения металлонаполненных полимерных систем и их свойств¹⁷⁻²⁰. Сущность этих методов состоит в том, что высокодисперсные частицы металлов формируются в среде полимера, а не вводятся в готовом виде.

Частицы металла, имеющие в момент их образования активные центры на поверхности, вступают в хемосорбционное взаимодействие с макромолекулами полимера, в среде которого они образуются. Это приводит к образованию двухфазных агрегативно устойчивых систем с максимально равномерным распределением высокодисперсных частиц металла в объеме полимера. Такие системы названы металлополимерами¹⁸.

Исследование физико-химических и механических свойств этих систем выявило значительные отличия металлополимеров от обычных полимеров, наполненных металлами²¹, связанные с особенностями методов их получения.

Накопленные экспериментальные данные позволяют сделать некоторые обобщения о методах получения, механизме образования и свойствах металлополимеров.

II. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРОВ

Металлополимеры могут быть получены различными методами при соблюдении основного условия их образования — формирование высокодисперсных частиц металлов должно проходить в присутствии полимеров и сопровождаться возникновением хемосорбционной связи между макромолекулами и поверхностью частиц металла.

В настоящее время разработаны следующие методы получения металлополимеров: электролитический, электрофлотационный, термический и механо-химический.

1. *Электролитический метод*. Известно^{17, 22, 23}, что катодные осадки, полученные в присутствии подходящих поверхностно-активных веществ, при диспергировании в углеводородных средах образуют устойчивые концентрированные золи.

Устойчивость таких органозолой металлов в основном обусловлена степенью сольватации металлических частиц поверхностно-активными веществами. Эти соединения обычно взаимодействуют с поверхностью коллоидных частиц металла, образуя на ней химически фиксированные адсорбционные слои, которые сильно сольватируются дисперсионной средой. Взаимодействие между поверхностно-активными веществами и металлическими частицами должно быть ограничено образованием поверхностных химических соединений, прочно связанных с основной массой металлических частиц. В случае образования на поверхности частиц химических соединений строго стехиометрического состава, рас-

творимых в органической среде, адсорбированные слои неустойчивы. Образование стабилизирующих слоев на поверхности коллоидных частиц металлов должно происходить в момент появления последних. В противном случае коллоидные частицы успевают коагулировать, и образуются грубодисперсные агрегаты, не пептизирующиеся под влиянием последующего добавления поверхностно-активных веществ.

Описанный механизм образования органоэполей металлов действует и тогда, когда в качестве поверхностно-активных веществ используются высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых содержат полярные функциональные группы.

Исследования структурно-механических свойств растворов полимеров²⁴ показали, что даже малые добавки активного наполнителя являются центрами образования сплошной пространственной сетки, возникающей при адсорбции и ориентации молекул полимера под влиянием силового поля частиц наполнителя.

Способность высокомолекулярных соединений к образованию структур в растворе и структурирование полимера при введении золь металла, а также прочность и способность этих структур к восстановлению после разрушения, являются решающими факторами, обуславливающими агрегативную устойчивость органоэполя металла.

Существенное значение для прочности структурной сетки полимеров в растворе имеет также характер взаимодействия между частицами металла и макромолекулами. Наиболее эффективно структурообразование в случае необратимой адсорбции полимера, обусловленной химическим взаимодействием между поверхностью металлической частицы и макромолекулами.

Электролитический метод получения металлополимеров в двухслойной ванне с вращающимся катодом¹⁷ разработан, исходя из вышеуказанных исследований устойчивости концентрированных органоэполей металлов и представлений о структурно-механических свойствах растворов полимеров в присутствии наполнителей.

Сущность электролитического метода получения металлополимеров состоит в том, что при электролизе водных растворов соответствующих солей (нижний слой ванны) частицы металла, выделяющиеся на горизонтально вращающемся дисковом катоде, переносятся в верхний органический слой ванны, содержащий раствор полимера. При этом частицы металла вступают во взаимодействие с макромолекулами полимера. Полимер, адсорбируясь на поверхности катода, частично экранирует его, и электролиз протекает только на активных центрах, свободных от адсорбированных молекул. Происходит два процесса — пассивирование и электроосаждение металла. Пассивация катода приводит к повышению степени его поляризации, которая характеризует собой величину энергии, под влиянием которой, в основном, происходит рост кристаллов металла и образование новых центров кристаллизации^{25, 26}. Невысокие значения поляризации катода соответствуют главным образом энергии активации процесса перехода ионов металла из раствора в кристаллическую решетку металла, т. е. процесса роста кристаллов металла. Для образования новых зародышей эта энергия очень часто недостаточна, поэтому при небольшой поляризации катода металлы выделяются преимущественно в виде крупнокристаллических осадков.

Адсорбция полимера на первоначальной поверхности катода, а также на формирующихся кристалликах металла, и связанное с этим повышение поляризации катода благоприятствуют образованию высокодисперсных, лиофилизированных по отношению к органической дисперсионной среде, частиц металла.

Быстрый перенос частиц металла создает благоприятные условия для взаимодействия полимера с активными центрами, возникающими на их свежей поверхности. Природа макромолекул полимеров оказывает существенное влияние на переход высокодисперсных частиц металла в верхний слой ванны. Так, в случае натурального каучука или полиизобутилена высокодисперсные частицы металла не переходят в органический слой, а концентрируются у поверхности раздела между верхним и нижним слоем ванны, и их переход в органический слой становится возможным лишь в результате инверсии избирательного смачивания при добавлении небольших количеств низкомолекулярных поверхностно-активных веществ — например, олеиновой кислоты¹⁹.

Если же во время электролиза в органическом слое имеются полимеры с полярными функциональными группами, то формирующиеся частицы металлов переходят в органический слой и в отсутствие низкомолекулярных поверхностно-активных веществ. При этом полярные макромолекулы необратимо адсорбируются на поверхности частиц металла с образованием соответствующих поверхностных химических соединений¹⁷. Таким образом можно получать устойчивые концентрированные золи металлополимеров. При небольшом содержании в органозоле высокодисперсных частиц металла после удаления из него растворителя получают твердые или каучукоподобные продукты, при высоких концентрациях металла (больше 50% *) — порошки, которые легко поддаются переработке.

В ряде работ^{27–30} детально исследовано влияние различных факторов (катодной плотности тока, температуры, концентрации электролита и полимера, природы электролита и полимера, pH среды) на выход по току и на дисперсность частиц металла, образующихся на катоде.

Все указанные зависимости имеют экстремальный характер. Опытным путем для каждой системы металл — полимер могут быть найдены оптимальные условия получения металлополимеров по электролитическому методу. Необходимо отметить, что природа полимера оказывает определяющее влияние не только на дисперсность и выход металла по току, но и на форму его частиц. Образующиеся на катоде частицы имеют, как правило, сильно развитую поверхность вследствие формирования их в виде дендритов и других сложных форм с четко выраженной анизодиметрией^{29–32}.

2. *Электрофлотационный метод* получения высокодисперсных металлов и металлополимеров реализован в установках с неподвижным вертикальным цилиндрическим катодом, через поры которого при электролизе непрерывно подается раствор низкомолекулярного или полимерного поверхностно-активного вещества в органическом растворителе, собирающийся на поверхности электролита. Выделяющиеся на сильно пассивированной поверхности катода частицы металла адсорбируют поверхностно-активные вещества из органической среды, благодаря чему их поверхность становится гидрофобной. Сорбция молекул полимера на свежей поверхности образующихся частиц благоприятствует отрыву их от поверхности катода и флотации в верхний слой ванны^{33, 34}.

Процессу флотации способствует ток азота вдоль стенок катода во время электролиза. Одновременно с этим азот предохраняет высокодисперсные частицы металла от окисления.

Необходимо отметить, что электрофлотационный метод более технологичен по сравнению с электролитическим методом. При промышленном внедрении электролитического метода получения металлополимеров

* Здесь и далее — указаны весовые проценты.

в двухслойной ванне с вращающимся катодом встречаются некоторые трудности, обусловленные необходимостью проектирования электролизеров с вращающимся валом и катодом и токоподводов со специальным устройством для предохранения от искрения. Кроме того, в этом случае невозможно получение металлополимеров по непрерывной схеме.

Электрофлотационный метод лишен этих недостатков и дает возможность легко регулировать дисперсность и морфологию частиц металлов, образующихся на катоде.

3. Термический метод. Некоторые органические и неорганические соединения металлов, нагретые до определенной температуры в восстановительной атмосфере или в вакууме, разлагаются с выделением высокодисперсных частиц металлов^{35, 36}. При разложении таких соединений в органической среде (масла, высококипящие растворители) могут образоваться концентрированные высокодисперсные органозоли металлов^{17, 37}.

К соединениям, легко разлагающимся при сравнительно низкой температуре, относятся некоторые соли муравьиной кислоты, которые при нагревании распадаются с образованием дисперсных частиц соответствующего металла и летучих продуктов (CO_2 , CO , H_2)³⁶.

При температуре, не превышающей 250° , таким образом разлагаются формиаты серебра, меди, никеля, кобальта, железа и свинца^{38, 39}.

Методом ДТА показано⁴⁰, что формиаты железа, никеля и кобальта при $102\text{--}103^\circ$ теряют несвязанную, а при $115\text{--}137^\circ$ — кристаллизационную воду. Интенсивные эндотермические эффекты на термограммах этих солей при 192 , 203 и 216° отнесены к температурам разложения, соответственно формиатов никеля, кобальта и железа, приводящего к образованию высокодисперсных частиц этих металлов. Химический анализ порошков этих металлов показал, что в них содержится в среднем $\sim 96,3\%$ чистого металла.

Разложение формиата серебра интенсивно протекает уже при $64\text{--}67^\circ$ ⁴¹, а формиат меди начинает разлагаться при 186° ⁴².

В работе Фрейдлиной и Булановой³⁶ установлено, что формиат свинца разлагается при температуре выше 200° с выделением газообразных и легко летучих жидких продуктов, металлического свинца и окиси свинца. На термограммах формиата свинца наблюдается интенсивный двойной эндотермический эффект при $240\text{--}260^\circ$, который связан с разложением соли до металлического свинца^{43, 44}.

В значительно меньшей мере исследованы условия и кинетика разложения оксалатов металлов, которые также распадаются до чистых металлов^{45, 46}.

Из неорганических солей металлов, разлагающихся при сравнительно низкой температуре с образованием металлической фазы, могут быть названы ферро- и феррицианиды железа. Митташ^{47, 48} и Ейзенгут⁴⁹, исследуя возможность применения продуктов распада ферроцианидов железа в качестве катализаторов реакции синтеза аммиака, показали, что при температуре выше 300° в атмосфере смеси азота с водородом образуются частицы α -железа.

Методом ДТА установлено, что все следующие соли ферро- и феррицианида железа: $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, $\text{Fe}_3^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{Fe}_3^{\text{II}}\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_6$ разлагаются в интервале температур $180\text{--}240^\circ$ ⁵⁰. Химический анализ твердых продуктов разложения этих солей показал, что они содержат $30\text{--}80\%$ высокодисперсного металлического железа и частично карбид железа, причем основная масса металла выделяется в первый час реакции.

В качестве органической среды при разложении таких солей были успешно использованы термопластические полимеры. Наличие высоко-

развитой свободной поверхности частиц металла в момент их формирования в среде полимера благоприятствует взаимодействию поверхностных атомов частиц металла с функциональными группами и кратными связями полимера, а также с радикалами, образующимися при частичной термической деструкции макромолекул.

Исходя из этого, был разработан термический метод получения металлополимеров^{51, 52}, сущность которого состоит в том, что легко разлагающиеся соли металлов вводят в концентрированные растворы соответствующих полимеров в высокодисперсном состоянии и при интенсивном перемешивании полимер осаждают. Промытый и высушенный полимер, содержащий частицы соли, помещают в специальную установку (схема которой описана в работе⁵²), где выдерживают в вакууме при температуре, оптимальной для разложения соли и образования металлополимера. Время, необходимое для полного разложения солей металлов в среде полимеров, значительно больше, чем в случае чистых солей, из-за низкой теплопроводности полимеров.

В отличие от обычных механических смесей дисперсных металлов с полимерами, металлополимеры, полученные по термическому методу, характеризуются высокой дисперсностью (1—5 мкм) и равномерностью распределения частиц металла в объеме полимера, а также значительной необратимой адсорбцией макромолекул на поверхности частиц металла в момент их образования. При этом количество необратимо связанного полимера пропорционально содержанию металла в полимере и продолжительности нагревания и зависит от природы как полимера, так и металла⁵³.

Указанные отличия металлополимеров от обычных смесей благоприятно сказываются на физико-химических, механических и других специфических для металлонаполненных полимерных систем свойствах^{21, 44, 54—59}.

Термический метод получения металлополимеров представляет особый интерес в тех случаях, когда электролитические методы непригодны вследствие низкой растворимости полимера или трудности выделения высокодисперсного металла на катоде. Преимуществом термического метода является также то, что отпадает необходимость удаления растворителя перед переработкой металлополимера в изделия.

4. *Механо-химический метод.* Исследования полимеров, наполненных грубодисперсными металлами, показали, что во многом их свойства определяются природой поверхности металла и величиной адгезии полимеров по отношению к различным металлам⁶⁰.

Увеличение сродства частиц металла к полимеру может быть достигнуто предварительной модификацией их поверхности близкими по природе к полимеру низкомолекулярными веществами^{17, 61, 62}, мономерами, способными к полимеризации на твердой поверхности^{63, 65}, или непосредственно молекулами самого полимера при механическом, радиационном или другом воздействии на систему: грубодисперсный металл — полимер⁶⁶.

При таких воздействиях, в частности механических, происходит разрыв молекул полимера с появлением свободных макрорадикалов, которые, взаимодействуя с поверхностью металла, могут привести к возникновению прочных адсорбционно-химических связей металл — полимер.

Эти представления легли в основу механо-химического метода получения металлополимеров.

Разновидностями этого метода являются: а) полимеризация мономеров на свежесформированной поверхности частиц металлов, инициированная активными центрами этой поверхности, возникающими при дис-

пергировании металлов в среде мономеров ⁶⁵; б) полимеризация мономеров на поверхности частиц металлов, предварительно диспергированных в глубоком вакууме (в инертной атмосфере или в присутствии веществ, защищающих поверхность металла от интенсивного окисления) ^{63, 67}; в) предварительное диспергирование металлов в среде низкомолекулярных поверхностно-активных веществ с последующим введением полимеров, содержащих активные функциональные группы или кратные связи, которые способствуют хемосорбции полимера на поверхности частиц металла ^{62, 68}; г) механическое диспергирование металлов в среде полимеров ^{69, 70}; е) одновременное испарение металла и мономера (полимера) в вакууме, приводящее к образованию высокодисперсных частиц металла с хемосорбированными на их поверхности макромолекулами полимера ^{71, 72}.

Каргин и Платэ с сотр. ^{73, 74} исследовали процессы полимеризации при вибропомоле металлов, солей и окислов в среде винильных мономеров. Сущность этого метода состоит в том, что образующаяся в процессе дробления поверхность за счет обнажения энергетических активных граней обладает значительной реакционной активностью, проявляющейся в резком усилении способности к адсорбции и хемосорбции. Если в момент образования такой поверхности присутствуют мономеры, то активные центры поверхности ионного или радикального типа взаимодействуют с молекулами мономера, образуя растущий макрорадикал.

Авторы исследовали полимеризацию стирола, метилметакрилата, α -мегилстирола, акрилонитрила и винилацетата на поверхности железа, никеля, хрома и титана при их размоле и прямыми методами доказали образование химически привитых к диспергируемым веществам полимеров. С увеличением продолжительности помола степень превращения мономеров увеличивалась, причем в первые моменты выход полимера был невелик, а затем резко возрастал. Кроме того, установлено, что степень превращения мономеров зависит от соотношения компонентов при постоянном времени диспергирования. Наибольший выход полимера достигается при меньших количествах мономера, что связано с лучшими условиями помола.

При совместном измельчении железа и фенольно-формальдегидной смолы ^{13, 66, 75}, при малых дозировках и сравнительно грубой дисперсности железа получены композиции, в которых процесс отверждения смолы ускорялся и улучшались ее термомеханические характеристики. Это можно объяснить возникновением хемосорбционного взаимодействия активных групп полимера ⁷⁶ (фенольные гидроксилы, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ группы) с частицами дисперсного металла.

В случае полиэтилена и полистирола ⁶⁶ заметного изменения свойств не наблюдалось даже при введении значительных количеств дисперсного железа. Только при механическом перетирании концентрированных растворов этих полимеров с порошком металла за счет механической деструкции макромолекул полимеров и «обновления» поверхности частиц металлов происходило взаимодействие образовавшихся макрорадикалов с активными центрами металла. При этом оказалось, что термомеханические и механические характеристики этих систем изменяются в зависимости не только от условий механохимического воздействия, но и от формы частиц железа ⁷⁷. Порошки с дендритной формой частиц наиболее эффективны для наполнения полимеров.

В работе ⁶⁶ установлено, что существует оптимальное время перетирания композиции металл — полимер, так как при длительном механическом воздействии на систему полимер в значительной степени подвергается механодеструкции.

Хотя в вышеуказанных работах и нет прямых доказательств установления хемосорбционного взаимодействия между полимерами и частицами металла при их совместном измельчении, эффективное повышение ряда физико-механических характеристик этих систем можно объяснить возникновением поверхностных соединений между полимерами и металлом, т. е. образованием металлополимеров.

Процессы, происходящие на границе раздела металл — полимер, находящихся в динамическом контакте, рассмотрены в работе ⁷⁸. Авторы показали, что присутствие полимера способствует более тонкому измельчению металла (например, железа) в шаровой мельнице. Это явление объясняется тем, что в процессе нагружения полимерные молекулы химически активизируются и взаимодействуют с обнаженными кристаллическими поверхностями частиц металла, снижая их свободную энергию, что и приводит к интенсивному диспергированию металла.

Высокомолекулярные поверхностно-активные вещества (например, полиметилметакрилат) значительно превосходили в этом случае по эффективности низкомолекулярные соединения (например, олеиновую кислоту).

При диспергировании порошков металлов в присутствии поверхностно-активных веществ аминного типа создаются благоприятные условия для образования химически фиксированных адсорбционных слоев, состоящих, главным образом, из соединений типа $M - NH_2$ или $M \xrightarrow{M} NH$ ⁶⁸. Это существенно облегчает взаимодействие частиц металлов с макромолекулами исследуемых полимеров и способствует равномерному распределению частиц металла в полимере.

Введение высокодисперсных порошков металлов в полярные каучуки (СКН-26, наирит) повышает их прочность, а также ускоряет вулканизацию за счет взаимодействия поверхности частиц металлов ⁷⁹⁻⁸¹ с полимерными молекулами в момент раскрытия двойных связей.

Описанные выше приложения механо-химического метода получения металлополимеров просты в аппаратурном оформлении и, несомненно, найдут широкое промышленное применение в самом ближайшем будущем.

III. МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕРОВ С КОЛЛОИДНЫМИ ЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ В МОМЕНТ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

Характер взаимодействия полимерных макромолекул с поверхностью частиц металла зависит от ряда факторов: природы полимера и металла, химического состояния поверхности металла, условий контакта между полимером и металлом.

В этом разделе обсуждаются различные механизмы взаимодействия на границе раздела между поверхностью частиц металлов, полученных вышеописанными методами, и макромолекулами различных полимеров, приводящего к образованию металлополимеров.

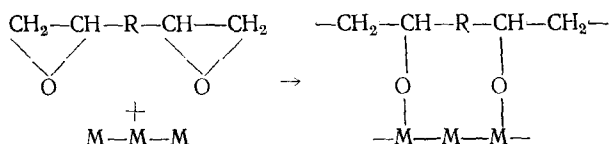
В связи с рассматриваемым здесь вопросом необходимо обратить внимание также на изменение механизма и кинетики процессов полимеризации и поликонденсации в присутствии высокодисперсных металлов.

1. Металлополимеры на основе органических высокомолекулярных соединений

Объектами исследований хемосорбционного взаимодействия при образовании металлополимеров являются, главным образом, системы, содержащие полимеры с реакционноспособными по отношению к металлам и их окислам функциональными группами.

Эпоксидно-диановые смолы. При исследовании процессов электролиза в присутствии различных полимеров было замечено, что эпоксидная смола ЭД-5, в отличие от полимеров, не содержащих функциональных групп (полиизопрен, натуральный каучук), способствует переносу частиц металла с катода в органический слой с образованием устойчивого концентрированного органозоля металла^{18, 29, 82}. В этом случае частицы металла легко лиофилизировались по отношению к органической дисперсионной среде.

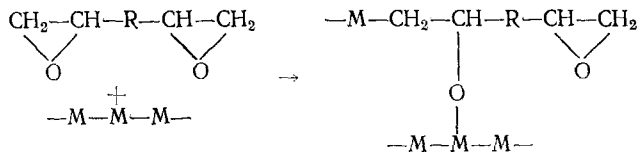
Исследование методом ИК-спектроскопии продуктов взаимодействия смолы ЭД-5 с частицами металлов (железа, свинца и др.) в момент их образования на катоде показало, что интенсивность полосы поглощения при 915 см^{-1} , соответствующей деформационным колебаниям эпоксидных групп, значительно снижается¹⁸, причем существует обратная зависимость между концентрацией металла в полимере и интенсивностью этой полосы поглощения^{18, 27, 83}. Это с несомненностью доказывает, что высокодисперсные частицы металла в момент образования химически взаимодействуют с макромолекулами эпоксидно-диановых смол. При этом, по-видимому, происходит раскрытие эпоксидных циклов по схеме:



При таком механизме взаимодействия должны возникать пространственные структуры, в которых высокодисперсные частицы металла играют роль узловых центров. Действительно, смола ЭД-5, содержащая 12% электролитического свинца, полностью отверждается без введения отвердителя за 90 минут при 210° ⁸³. Чистая смола при указанной температуре не отверждалась на протяжении 10 часов.

К тем же результатам привело исследование механизма образования металлополимеров на основе эпоксидной смолы и высокодисперсного палладия, полученного электролитическим методом^{84, 85}.

В ИК-спектрах металлополимеров на основе палладия обнаружены новые полосы поглощения в области 440 и 420 см^{-1} , интенсивность которых возрастала с увеличением содержания металла в полимере⁸⁶. Появление этих полос, очевидно, связано с тем, что в процессе отверждения металлополимеров имеет место образование хемосорбционных связей не только типа $\text{C}-\text{O}-\text{M}$, но и $\text{C}-\text{M}$ ⁸⁷:



Взаимодействие эпоксидных смол с высокодисперсными металлами, как было показано методом ДТА, сопровождается значительными тепловыми эффектами: в случае меди в области 190° ^{42, 88}, свинца — $280-300^\circ$ ⁸⁹, палладия — $293, 322$ и 380° ⁸⁶, железа и кобальта — $196-223^\circ$ ⁵³, никеля — $186-198^\circ$ ⁵³. С увеличением содержания металла в металлополимере интенсивность этих эффектов в большинстве случаев увеличивается и их положение на кривой ДТА сдвигается в область более низких температур.

При введении в эпоксидную смолу ЭД-5 высокодисперсной меди, палладия или свинца уже при 200—210° в образцах металлополимеров зафиксировано появление свободных радикалов ^{42, 86, 88}, причем основное их количество образуется в первые 30—60 минут нагрева. Интенсивность сигнала ЭПР росла с повышением температуры, а ширина полосы оставалась постоянной—10,6—10,9 э. Появление этой полосы может быть отнесено к возникновению макрорадикалов эпоксидно-диановой смолы при образовании металлополимеров. Следует отметить, что нагревание чистой смолы вплоть до 260° не приводит к появлению в ней радикалов.

Возникающие в металлополимерах на основе эпоксидной смолы радикалы обладают высокой стабильностью (время жизни при комнатной температуре порядка нескольких месяцев), что, очевидно, обусловлено образованием жесткой трехмерной структуры полимера.

Понижение температуры, при которой появляются макрорадикалы в металлополимерах, по сравнению с чистой смолой, свидетельствует не только о полимераналогичных превращениях в цепях полимера, но и об ускорении высокодисперсными металлами термодеструкции полимеров.

Исследование кинетики отверждения эпоксидной смолы различными высокодисперсными металлами приводит к выводу о зависимости количества связанной смолы не только от концентрации металла и времени нагрева при данной температуре, но и от природы металла (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Металл	Содержание металла в металлополимере, вес. %	Температура отверждения, °С	Количество связанной смолы (вес. %)		
			через 2 часа	через 6 часов	через 12 часов
Железо ^а	10	230	98,27	98,84	99,40
	20		98,32	99,03	99,48
	30		98,30	99,08	99,49
Никель	10	230	75,80	96,39	98,30
	20		94,00	97,40	98,60
	30		94,40	97,88	98,88
Палладий	11	225	8,86	74д	
	21,9		27,5в	92,76	
	26		79,3	94,0	
Свинец	12	240	92,0г		
Кадмий	10	220	21,0		
Медь	10	240	57,0		
	10	210	30,5		
	30		60,12		

^а Идентичные результаты получены для кобальта.
^г 2,5 часа нагрева. ^д 4 часа нагрева.

^б 1 час нагрева.

^в 1,5 часа нагрева.

Такое существенное различие в количестве связываемой смолы различными металлами при одинаковых температурах отверждения и концентрации металлов в смоле, очевидно, связано с электронным строением атомов этих металлов.

Согласно Трепнеллу ⁹⁰, при хемосорбции на металлах поверхностные соединения образуются с *d*-электронами их атомов. Как видно из табл. 1 ^{27, 29, 42, 82—89}, активность металлов при хемосорбции на их поверхности молекул эпоксидной смолы уменьшается по мере заполнения *d*-оболочек атомов этих металлов.

Сравнительно невысокой хемосорбционной активностью обладают кадмий и палладий, хотя последний и является металлом с переменной валентностью.

Высокая активность свинца по сравнению с другими металлами, здесь приведенными, связана, очевидно, с его склонностью образовывать соединения ковалентного типа, каковыми и являются поверхностные соединения эпоксидной смолы с металлами¹⁶.

Сравнительное исследование условий отверждения чистой эпоксидно-диановой смолы и металлополимеров на ее основе при их γ -облучении подтверждает предложенный механизм образования металлополимеров^{91, 92}. Если в случае радиационного отверждения чистой смолы наряду с понижением концентрации эпоксициклов наблюдается повышение концентрации карбоксильных и гидроксильных групп, то при облучении металлополимеров на основе свинца и кадмия содержание карбоксильных групп остается постоянным, а концентрация гидроксильных и эпоксидных групп резко уменьшается. Это, очевидно, связано с ускоряющим действием γ -облучения на процессе хемосорбции смолы на поверхности высокодисперсных частиц металлов.

Рентгенографическое исследование γ -облученных чистой смолы и металлополимеров на ее основе приводит к выводу о том, что с увеличением продолжительности облучения происходит повышение упорядоченности молекул эпоксидно-диановой смолы с появлением квазикристаллической структуры⁹³.

Введение в смолу высокодисперсной меди способствует значительному увеличению упорядоченности макромолекул после облучения, в то время как в присутствии свинца этого не наблюдается.

Поливинилацетат. В ряде работ^{31, 94–97} были изучены условия образования металлополимеров на основе поливинилацетата

$$\left(\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ | \\ \text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3 \end{array} \right)_n$$

и высокодисперсных свинца и палладия.

Исследование влияния молекулярного веса поливинилацетата в пределах 117 000—4000 показало, что с уменьшением его до ~ 13 000 активность полимера при электролизе возрастает. Понижение величины молекулярного веса благоприятствует уменьшению блоков мозаики частиц металла, а также уменьшению размеров самих частиц. Вероятно, эти явления связаны с адсорбционной активностью поливинилацетата⁹⁸.

Изучение природы связи, возникающей при адсорбции полимера на поверхности дисперсных частиц металла, приводит к выводу о ион-дипольном взаимодействии карбонильных групп поливинилацетата с поверхностью металла, на что указывает сдвиг полосы 1734 см^{-1} в ИК-спектре металлополимера до $1711\text{—}1706 \text{ см}^{-1}$ (при содержании палладия 5—10%).

При нагревании металлополимеров на основе поливинилацетата происходит резко выраженное структурирование системы^{99, 100}, что связано с отщеплением ацетатных групп полимера и взаимодействием образующихся радикалов с поверхностью металла, приводящим к возникновению хемосорбционной связи $\text{M}—\text{C}$ ⁸⁶.

Установлено, что с увеличением концентрации металла в полимере, в частности, палладия, значительно возрастает концентрация свободных радикалов и понижается температура, при которой они обнаруживаются. Появление свободных радикалов при весьма низких температурах (табл. 2)⁸⁶ свидетельствует о хемосорбционном взаимодействии частиц высокодисперсного палладия с макромолекулами поливинилацетата при образовании металлополимеров.

Каучуки. В ранних работах^{18–20, 101, 102} показано, что полиизобутилен и натуральный каучук, не обладающие функциональными либо другими активными группами, не вступают непосредственно во взаимо-

действие с поверхностью частиц металла в момент их выделения на катоде. Образование органозоля металла в этом случае наблюдается только лишь в растворе полимера олеиновой кислоты. Методом ИК-спектроскопии ни в том, ни в другом случае не обнаружено хемосорбционной связи металл — макромолекулы каучука.

Однако при исследовании процессов набухания и десорбции полученных таким образом металлополимеров установлено, что необратимая адсорбция полимера на поверхности металла все-таки происходит. По-

видимому, в этом случае взаимодействие макромолекул каучука с поверхностью частиц металла осуществляется через адсорбционный слой молекул олеиновой кислоты²⁰.

При введении электролиза в присутствии карбоксилатного или другого полярного каучука наблюдается непосредственное хемосорбционное взаимодействие макромолекул каучука с частицами различных металлов^{18, 28, 69}. Исследование набу-

ТАБЛИЦА 2

Содержание Pd в металлополимере, %	Концентрация свободных радикалов в металлополимерах, $\text{см}/\text{ин}/\text{г}$	Температура, при которой обнаруживаются радикалы, °C
22,45	$4,75 \cdot 10^{17}$	180
47,25	$2,19 \cdot 10^{18}$	100
80,0	$3,40 \cdot 10^{18}$	30

хания и десорбции таких каучуков показало необратимость этого процесса, а методом ИК-спектроскопии установлено ион-дипольное взаимодействие между металлом и функциональными группами полимера. Сдвиг и уменьшение в ИК-спектрах металлополимера интегральной интенсивности полосы 1720 см^{-1} , соответствующей колебаниям $\text{C}=\text{O}$ -группы, по мере увеличения концентрации металла в каучуке и повышения температуры, подтверждает хемосорбционный механизм взаимодействия полярных каучуков с частицами металла, играющими в данном случае роль отвердителя и благоприятствующими возникновению в металлополимере пространственной структуры.

В работах^{74, 103} высказано предположение, что при помоле железа в присутствии полиизопрена вначале происходит разрыв макромолекул каучука у третичного углеродного атома как наиболее слабого места в цепи, а затем возникающие макрорадикалы взаимодействуют с поверхностью металла.

Исследование полупроводниковых свойств механических смесей полиизопрена с железом и композиций, где имеет место хемосорбционное взаимодействие полимера с металлом благодаря механо-химическим процессам или полимеризации изопрена на свежееобразующихся гранях частиц металла, показывает, что хемосорбционное взаимодействие между компонентами определяет тип проводимости полученных систем.

Полистирол. Металлополимеры на основе полистирола и высокодисперсных свинца, меди⁵⁸ и серебра⁴¹ получены по термическому методу; висмут и марганец¹⁰⁴ введены механо-химическим методом. Возникающее при этом хемосорбционное взаимодействие на границе раздела металл — полимер приводит к образованию прочной трехмерной структуры в полимере.

Вместе с тем, при термообработке системы полистирол — металл наблюдалось существенное повышение температур стеклования и течения полимера уже в присутствии небольших количеств металла. Причем, как и в случае эпоксидной смолы, на процесс связывания полимера и изменение его термомеханических свойств влияла природа металла.

Металлополимеры на основе полистирола и высокодисперсных металлов не образуются по электролитическому методу, как и в случае непольярных каучуков.

При выделении свинца⁴³ и кадмия¹⁰⁴ на катоде в присутствии в верхнем слое ванны полистирола и олеиновой кислоты происходит, как и

следовало ожидать, взаимодействие между полимером и частицами металла только на уровне ван-дер-ваальсовых сил.

Для таких систем величина равновесного набухания не зависит от содержания высокодисперсного металла в полимере, а скорость набухания наполненных образцов даже выше, чем чистого полистирола. Очевидно, введение высокодисперсного металла в полистирол при отсутствии между ними хемосорбционного взаимодействия вызывает образование рыхлых слоев полимера на границе раздела полимер — металл, что облегчает проникновение растворителя в полимер и его набухание⁸.

Определенный интерес, как с точки зрения исследования механизма образования металлополимеров, так и процессов полимеризации мономеров на твердой поверхности представляет изучение полимеризации стирола в присутствии высокодисперсных металлов, полученных различными методами.

При полимеризации стирола в присутствии высокодисперсных железа, хрома, висмута и марганца^{106, 107} скорость реакции, особенно в начальный период, возрастала, если концентрация указанных металлов не превышала 1,5%. Выход полимера при этом также рос, но изменение величины молекулярного веса носило экстремальный характер. Повышение скорости процесса полимеризации и выхода полимера, очевидно, объясняется каталитическим влиянием высокодисперсных металлов на процесс разложения перекисного инициатора полимеризации. Вместе с тем, большая скорость образования растущих макрорадикалов приводила к снижению среднего молекулярного веса полимера. Этот процесс был настолько интенсивным, что температура размягчения металлополимера с увеличением концентрации в нем металла уменьшалась⁶⁷.

В работе¹⁰⁸ проведено исследование полимеризации стирола в присутствии хлористых солей и коллоидных палладия и золота. Для этих систем также обнаружено, что добавки коллоидных металлов ускоряют процесс полимеризации. В связи с этим авторы выдвинули предположение, что реакция полимеризации стирола инициируется на свежей поверхности коллоидных частиц металлов за счет образования π -комплексов с участием d -орбиталей металлов переменной валентности и винильных групп мономера. При этом считается, что частицы металла не регенерируются, а связываются подобно осколкам обычного инициатора, т. е. предполагается наличие химической прививки полимера на поверхности частиц металлов.

Японские исследователи¹⁰⁹, изучая полимеризацию стирола на комплексных катализаторах типа активированный металл — органический галонд, подтвердили, что наибольшая активность процессов полимеризации наблюдается в случае металлов, имеющих свежую поверхность.

Таким образом, введение высокодисперсных металлов с активной поверхностью в полимеризующийся стирол создает благоприятные условия для возникновения хемосорбционного взаимодействия между металлом и полимером, что должно существенно сказаться на физико-химических свойствах полученных полимеров, несмотря на незначительные количества введенного металла. Показано, что введение в полимеризующийся стирол 1,5% марганца или висмута⁵⁵ приводит к повышению температуры начала термоокислительной деструкции полимера с 280 до 337°.

Азотсодержащие полимеры (полиуретаны, полиамиды). Наличие в цепи полимеров атомов трехвалентного азота с ярко выраженным π -донорным характером должно существенно повлиять на процессы адсорбции этих полимеров на поверхности частиц металлов. Во всяком случае, следует ожидать образования водородных связей между гидратирован-

ной или окисленной поверхностью металла и амидными группировками полимера.

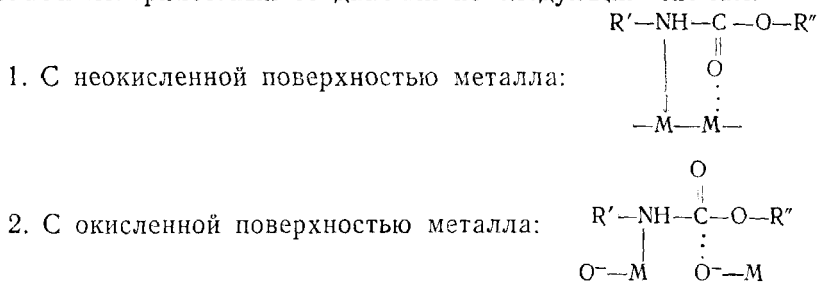
Однако Билз¹¹⁰, исследуя набухание полиуретанполиизобутилена, наполненного стеклом, солями, а также дисперсными алюминием и оловом, не обнаружил существенного взаимодействия полимера с наполнителями, что, очевидно, связано с условиями наполнения, не обеспечивающими достаточный и надежный контакт макромолекул полимера с поверхностью наполнителя.

Исследование металлополимеров, полученных на основе полиуретановых каучуков и высокодисперсных частиц железа¹¹¹, выделяющихся на катоде, приводит к подтверждению взглядов Трепнелла⁹⁰ о наличии координационного взаимодействия на границе раздела азотсодержащий полимер — металл.

В ИК-спектрах указанных металлополимеров наблюдается сдвиг полосы 1727 см^{-1} , характеризующей валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ -групп полиуретана, в область более низких частот, причем величина сдвига тем больше, чем выше концентрация металла в металлополимере. Кроме того, наблюдается исчезновение полосы в области 700 см^{-1} , относящейся к деформационным колебаниям NH -групп в чистом полимере, что может свидетельствовать о частично ионном характере этой связи в металлополимере.

Особенно значительные различия в спектрах наблюдаются в области $600\text{—}400\text{ см}^{-1}$. Полиуретан содержит несколько полос поглощения с максимумами при 560 , 518 и 495 см^{-1} . Эти полосы связаны с деформационными и внеплоскостными колебаниями C—N -связей. В спектре металлополимера резко уменьшается интенсивность полосы с частотой 560 см^{-1} и наблюдается сдвиг ее в область $630\text{—}620\text{ см}^{-1}$. В области 507 см^{-1} появляется новая полоса, интенсивность которой возрастает при увеличении содержания металла в полимере. Указанная полоса характеризует валентные колебания связи M—N .

Аналогичные результаты получены при исследовании металлополимеров на основе капрона и меди¹¹², железа, никеля, кобальта^{113, 114}. Эти экспериментальные данные находятся в соответствии с представлениями Рутцлера¹⁶ и Трепнелла⁹⁰ о природе адгезионной связи между азотсодержащим полимером (найлоном) и сталью, согласно которым взаимодействие между металлом и полимером идет с образованием координационных поверхностных соединений по следующим схемам:



Хелатные полимеры. Близкими к азотсодержащим металлополимерам по характеру взаимодействия с металлами являются хелатные (координационные) полимеры.

Как известно¹¹⁵, многие хелатные полимеры при наличии в их цепи сопряженных связей, обладают полупроводниковыми свойствами. Введение в такие полимеры высокодисперсных металлов, образующих координационные связи с макромолекулами полимера, существенно сказывается на типе и параметрах проводимости этих материалов.

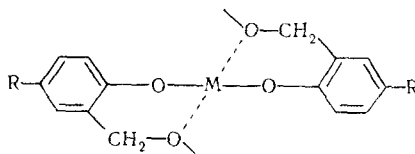
Берлин с сотр.^{115, 116} разработали методы получения и исследовали электрофизические свойства композиций, состоящих из дисперсных металлов и хелатных полимеров. В качестве мономера, способного при полимеризации взаимодействовать с поверхностью металлов с образованием полимерных хелатных соединений, авторы использовали тетрацианэтилен¹¹⁷.

В литературе имеются также сведения о полимеризации фталоцианинов¹¹⁸, синтезах полишиффовых оснований и полиазопорфиринов¹¹⁹ в присутствии порошкообразных металлов, сопровождающихся образованием координационных связей между поверхностью металлов и полимерными молекулами.

Поскольку сами эти полимеры обладают рядом интересных полупроводниковых, электрических и каталитических свойств, то дополнительное введение в них высокодисперсных металлов должно, очевидно, в ряде случаев усилить эти свойства или изменить их характер.

Другие органические полимеры. В работе¹²⁰ исследована природа взаимодействия полиэфира — полиэтиленгликольмалеинатфталата, содержащего полярные сложноэфирные группы и ненасыщенные связи, с поверхностью выделяющегося на катоде высокодисперсного железа. Методом ИК-спектроскопии установлено, что взаимодействие полиэфира с металлом происходит с раскрытием двойных связей и образованием хемосорбционной связи $C-Fe$.

Представляют интерес исследования механизма взаимодействия металлов с фенолформальдегидными смолами¹²¹, которые способны образовывать с окисной пленкой металла хелатные связи⁷⁶ типа:



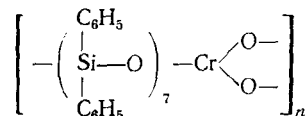
Возможность возникновения хемосорбционных связей с металлами не ограничена только полимерами, содержащими функциональные группы или ненасыщенные связи. Как показано в работах^{122, 123}, при 240° резко ускоряется процесс термоокислительной деструкции полиэтилена, содержащего дисперсное железо. При этом наблюдается образование хемосорбционных соединений между макрорадикалами деструктирующего полиэтилена и железом.

2. Металлополимеры на основе полиэлементоорганосилоксанов и полиорганосилоксанов

Металлополимеры на основе полиэлементоорганосилоксанов и полисилоксанов представляют значительный интерес вследствие высокой термостойкости исходных полимеров, которая может еще больше возрасти при введении в них высокодисперсных металлов.

Исследование механизма образования металлополимеров на основе указанных высокомолекулярных соединений тесно связано, таким образом, с вопросами термостойкости, термодеструкции и стабилизации полиэлементоорганосилоксанов, наполненных высокодисперсными металлами¹²⁴.

Полихромфенилсилоксан. Полихромфенилсилоксан имеет циклолинейное строение и обладает высокой термостойкостью^{125, 126}:



На его основе были получены металлополимеры по термическому методу.

При разложении формиата свинца в среде полихромфенилсилоксана¹²⁷ при 240° в течение шести часов образуется металлополимер, изменения в структуре которого, по данным ДТА, значительно отличаются от описанных для чистого полимера¹²⁶.

Эткинс с сотр.¹²⁸, изучая термическую стабилизацию полидиметилсилоксановых каучуков металлами, в том числе и свинцом, предположили, что при повышенной температуре окислы свинца разрывают цепь силоксанового полимера, а затем реагируют с образовавшимися макрорадикалами, образуя новый полимер, содержащий свинец в главной цепи.

Андрианов¹²⁹ в работе, посвященной стабилизации циклолинейных полиметилфенилсилоксанов окислами металлов, показал, что под воздействием свинцового крона может происходить разрыв связей Si—C, а также размыкание циклов в полимере. Очевидно, аналогичные изменения происходят в структуре полихромфенилсилоксана при образовании металлополимеров, содержащих свинец.

В ИК-спектрах образцов этих металлополимеров наблюдается прямая зависимость уменьшения интегральной интенсивности полос поглощения 1050 и 1010 см⁻¹, характеризующих валентные колебания Si—O-связи в малых циклах, и значительного усиления интенсивности полос 1090—1080 см⁻¹, относящихся к валентным колебаниям Si—O-связей в линейных полимерных цепях¹³⁰, от концентрации свинца в полимере.

Таким образом, спектроскопические данные экспериментально подтверждают размыкание циклов полихромфенилсилоксана под воздействием высокодисперсного свинца.

Кроме того, в ИК-спектрах металлополимеров на основе полихромфенилсилоксана и свинца обнаружена новая полоса с частотой 620 см⁻¹, интенсивность которой увеличивается с возрастанием концентрации свинца в полимере. Очевидно, указанная полоса относится к колебаниям хемосорбционной связи SiO—Pb, возникающей при взаимодействии полимерных радикалов с поверхностью частиц свинца.

Исходя из данных ИК-спектроскопии, а также ДТА, взаимодействие между полихромфенилсилоксаном и частицами свинца при образовании металлополимеров можно представить следующим образом.

При нагревании смеси полимера с формиатом свинца при 240° молекулы полимера адсорбируются на свежей поверхности выделяющихся частиц свинца, которые катализируют размыкание циклов и, очевидно, отрыв фенильных радикалов. Возникающие макрорадикалы участвуют в хемосорбционном взаимодействии с поверхностью частиц свинца. При этом образуются линейные, разветвленные и, возможно, сшитые макромолекулы полимера, содержащие кроме хрома и атомы свинца.

Аналогичные результаты получены при исследовании металлополимеров на основе полихромфенилсилоксана и высокодисперсного железа, образующегося при термическом разложении ферроцианида железа в среде полимера¹³¹.

Исследования термомеханических свойств металлополимеров на основе высокодисперсных свинца и железа¹³² показали, что для данных

систем не существует, как это имеет место в случае линейных органических полимеров, простой зависимости между температурой размягчения и концентрацией металла в полихромфенилсилоксане.

При небольших концентрациях металла (до 4%) наблюдается повышение температуры размягчения металлополимеров, что связано с увеличением числа сорбированных макромолекул на твердой поверхности. Однако с дальнейшим повышением концентрации металла в полимере (5—10%) во всех случаях наблюдается понижение температуры размягчения металлополимеров.

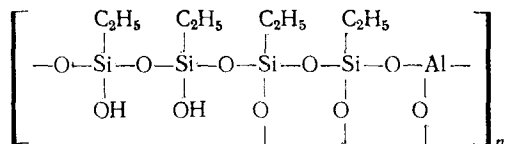
В области более высоких концентраций металла температуры размягчения повышаются незначительно или же почти не изменяются.

Снижение температуры размягчения при концентрациях металла 4—10%, очевидно, объясняется интенсивным течением процессов дециклизации полимера под каталитическим воздействием высокодисперсных металлов, приводящих к образованию линейных молекул полимера, которые обладают большей подвижностью, чем циклолинейные. Вероятно, этот процесс получает значительное развитие только лишь при достижении концентрации металла не менее 4%. При концентрациях металла больше 10% этот процесс продолжается, но вместе с тем усиливается структурирование полимера, благодаря чему наблюдается лишь слабое повышение температуры размягчения металлополимеров. Такой характер зависимости температуры размягчения от содержания металла в полимере установлен для всех металлополимерных систем на основе циклических и циклолинейных полиэлементоорганических силиконов¹³³.

Высокодисперсные металлы эффективно катализируют реакции замыкания циклов в полиэлементоорганических силиконах. Для полихромфенилсилоксана это проявляется, в частности, в том, что введение небольшого количества высокодисперсного металла (термическим разложением подходящих солей в среде полимера) придает полимеру способность к размягчению.

Полиалюмоэтилсилоксан и олигомерный α , ω -диоксиполидиметилсилоксан. Полиметилфенилсилоксан не содержит активных функциональных групп и потому нейтрален в процессе электрокристаллизации высокодисперсного железа¹³⁴.

Полиалюмоэтилсилоксан



являющийся циклолинейным полимером, содержит достаточное количество гидроксильных групп¹³⁵, что позволяет получать металлополимеры на его основе³⁰ по электролитическому методу. Электрокристаллизация высокодисперсного кадмия в присутствии полиалюмоэтилсилоксана и перенос металла в верхний органический слой ванны обеспечиваются взаимодействием ОН-групп полимера с поверхностью выделяющихся на катоде частиц кадмия.

При нагревании металлополимеров на основе полиалюмоэтилсилоксана и кадмия при 200° происходит взаимодействие, как было показано методами ДТА и ИК-спектроскопии, образующихся при отщеплении ОН-групп радикалов с высокодисперсными частицами кадмия³⁰.

Исследование электрокристаллизации высокодисперсного кадмия в присутствии в верхнем органическом слое ванны α , ω -диоксиполидиметилсилоксана³² — кремнийорганического реакционноспособного олиго-

мера — показало, что и в этом случае имеет место взаимодействие частиц металла с ОН-группами олигомера и образование хемосорбционной связи. Одновременно с этим протекает поликонденсация олигомера под каталитическим воздействием образующихся на катоде частиц металла.

Полидифенилсилоксан. Металлополимеры описанного выше типа были получены как на основе готовых гидроксилсодержащих элементо-органических полимеров и олигомеров, так и в процессе поликонденсации гидроксилсодержащих кремнийорганических мономеров (например, дифенилсиландиола) в присутствии высокодисперсных металлов.

Дифенилсиландиол конденсируется при температуре выше 200° ¹³⁶ с выделением воды и бензола, что связано с течением процесса по двум направлениям: 1) взаимодействие ОН-групп мономера с выделением воды и образованием силоксановой связи; 2) взаимодействие ОН-групп с фенильными радикалами с выделением бензола и образованием силоксановой связи.

В процессе поликонденсации дифенилсиландиола в присутствии высокодисперсных свинца ¹³⁷ и железа ⁵⁰, полученных при термическом разложении формиата свинца и ферроцианида железа в среде конденсирующегося мономера, с увеличением содержания указанных солей в мономере преобладает первое направление. Это может быть связано либо с действием выделяющихся металлов, либо самих солей и летучих продуктов (HCOOH , C_2N_2) их разложения, имеющих кислый характер.

В работе ¹³⁸ показано, что кислоты катализируют конденсацию этого мономера с образованием циклического тримера — гексафенилциклотрисилоксана — и выделением воды.

Процесс поликонденсации чистого дифенилсиландиола при 240° идет с большой скоростью и заканчивается в течение 15—20 минут, что исключает влияние высокодисперсного металла на этот процесс, так как его ощутимые количества образуются при более длительном нагревании.

Кинетика реакций конденсации мономера и разложения солей металлов свидетельствует о том, что вводимые соли катализируют реакцию конденсации мономера с выделением воды и образованием циклического тримера.

Однако ИК-спектры конечных продуктов конденсации, содержащих высокодисперсные свинец или железо, подтверждают образование линейных продуктов, количество которых возрастает с повышением концентрации металла в полимере.

Это кажущееся противоречие между кинетическими и спектроскопическими данными исчезает, если учесть, что образовавшиеся в начальный период конденсации циклические тримеры размыкаются на втором этапе процесса под действием высокодисперсных металлов с образованием линейных макромолекул полимера.

Косвенным подтверждением протекания процесса образования металлополимеров на основе дифенилсиландиола в два этапа является также зависимость температуры размягчения металлополимеров от концентрации металла, которая имеет такой же характер, как и в случае полихромфенилсилоксана.

Поскольку влияние солей и летучих продуктов их разложения сказывается на механизме поликонденсации дифенилсиландиола, то было целесообразно исследовать его поликонденсацию в присутствии высокодисперсного металла, заранее введенного в него электролитическим методом.

В ИК-спектрах дифенилсиландиола, содержащего электролитически введенный свинец ¹³⁹, по сравнению со спектром чистого мономера замечен значительный сдвиг дублета $890\text{—}845\text{ см}^{-1}$, отвечающего дефор-

мационным колебаниям ОН-групп в связи Si—ОН¹³⁰, в более высокочастотную область — 940—920 см⁻¹. Широкая полоса поглощения 3200 см⁻¹, связанная с валентными колебаниями ОН-групп в твердом мономере¹³⁰, также сдвигается в более коротковолновую область — 3400 см⁻¹.

Такой значительный сдвиг этих полос поглощения, очевидно, связан с хемосорбцией мономера на поверхности частиц свинца в момент их выделения на катоде.

Вычисленная по величине сдвига¹⁴⁰ энергия взаимодействия ОН-групп с поверхностью металла равна ~7 ккал/моль, что по величине соответствует энергии водородной связи.

Хемосорбция мономера на свежееобразованной поверхности свинца вызывает уменьшение подвижности молекул мономера и перераспределение электронной плотности всех связей, что должно отразиться на реакционной способности отдельных групп в молекулах и на механизме конденсации дифенилсиландиола в целом.

Термическая конденсация дифенилсиландиола, содержащего электролитический свинец, в отличие от конденсации его в присутствии разлагающегося до металла формиата свинца, идет только по второму направлению — с выделением бензола.

Исходя из выше приведенных данных, можно следующим образом представить механизм поликонденсации дифенилсиландиола в присутствии высокодисперсного электролитически выделенного свинца.

В момент выделения на катоде частиц свинца молекулы дифенилсиландиола адсорбируются одной ОН-группой на свежееобразованной поверхности металла.

Незаторможенные адсорбцией фенильные радикалы при нагревании мономера легко вступают во взаимодействие с атомом водорода ОН-группы соседней молекулы с выделением бензола. При этом должен образовываться, в основном, линейный полимер, адсорбированный ОН-группами на металле.

Вероятность образования циклических тримеров в этих условиях мала из-за жесткости адсорбированной одним концом растущей макромолекулы. Эти выводы подтверждаются при исследовании металлополимеров методом ИК-спектроскопии.

Хотя характер зависимости температуры размягчения металлополимеров от концентрации металла остается тем же, что и для случая циклолинейных и циклических полимеров, понижение температуры размягчения в области концентраций 4—10% металла выражено значительно слабее, что, очевидно, связано с образованием небольших количеств циклических молекул.

Необходимо также отметить, что при одинаковом содержании свинца абсолютные значения температур размягчения металлополимеров, полученных по электролитическому методу, выше, чем образцов, полученных по термическому методу. Это, вероятно, связано с более эффективным взаимодействием мономера, а позже и полимера, с высокодисперсным металлом в первом случае.

Подводя краткие итоги исследований механизма образования металлополимеров на основе полиэлементоорганосилоксанов и полиорганосилоксанов, следует сказать, что для всех циклических и циклолинейных полимеров характерно раскрытие циклов под воздействием высокодисперсных металлов¹³³. При этом могут образоваться хемосорбционные связи макрорадикалов с поверхностью металла типа Si—О—М.

Из исследованных металлов наибольшей активностью обладал высокодисперсный свинец⁵⁰.

Линейные полиорганосилоксаны, содержащие функциональные группы, взаимодействуют с высокодисперсными металлами при обычных условиях; при нагревании такое взаимодействие проходит с разрывом цепи и включением гетероатома в цепь полимера ¹²⁸.

IV. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРОВ

Хемосорбционное взаимодействие высокодисперсного металла с полимером затрагивает на определенную глубину и пограничные слои полимера, заметно изменяя его свойства в композиции.

Вопросы физико-химических свойств и применения металлополимеров весьма обширны и многосторонни; полное их рассмотрение может служить предметом отдельного обзора.

Электрические свойства металлополимеров определяются природой и концентрацией металла, методами его введения, а также характером взаимодействия ¹⁵⁰ металла с полимером.

Для металлополимеров на основе каучуков (натурального каучука и полиизобутилена) и высокодисперсных железа ¹⁹, кобальта и никеля ²⁰, полученных электролитически, удельная электропроводность увеличивается незначительно, пока концентрация металла не превышает 20—40%. Это объясняется тем, что под воздействием частиц металлов каучуки приобретают упорядоченную сетчатую структуру.

При более высокой концентрации металла частицы, образуя цепочечные структуры, контактируют друг с другом, и проводимость образцов возрастает лавинообразно.

С увеличением концентрации металлов до 80% системы приобретают проводимость, приближающуюся к металлической, величина которой падает с повышением температуры. Тот же характер электропроводности установлен для систем полистирол — серебро ⁴¹, эпоксидная смола — медь ⁵⁷ и эпоксидная смола — железо ¹⁴¹.

Лавинообразное нарастание проводимости при концентрации металлов больше 40% объясняется тем, что в низконаполненных образцах металлополимеров частицы металлов в основном находятся на расстояниях, превышающих их средний диаметр, и вероятность замыкания частиц в цепочку определенной длины невелика.

При концентрации металла выше 40% расстояния между частицами соизмеримы с их диаметром, потому дополнительное введение уже небольших количеств металла приводит к замыканию ряда соседних частиц, что и обуславливает резкий рост проводимости образцов при этих концентрациях.

Проводимость металлополимеров определяется не только цепочечными структурами металла, но и туннельным эффектом ⁵⁷. Было показано, что при энергиях, соответствующих определенному напряжению, носители тока могут преодолевать потенциальный барьер полимерной оболочки, при этом количество носителей тока в системе увеличивается экспоненциально.

В ряде работ показано, что способ приготовления образцов оказывает большое влияние на проводимость полимерных систем, содержащих металл. Так, увеличение температуры и давления, при которых готовятся образцы, приводит к значительному росту удельной объемной проводимости ¹⁵¹. Особенно это влияние проявляется в области пластических деформаций систем.

При наложении на формируемые образцы металлополимерных систем магнитного поля, приводящего к направленной ориентации частиц

металла в полимере, наблюдается анизодиаметрия проводимости образцов¹⁵².

Левина с сотр. обнаружили^{74, 103}, что при вибропомоле железа в среде изопрена, полимеризующегося на свежих гранях частиц металла, получается полупроводниковый материал с электронной проводимостью; если вибропомол провести в среде готового полиизопрена, то образуется материал с дырочной проводимостью. Ответственным за тип проводимости, очевидно, следует считать характер взаимодействия макромолекул полимера с частицами железа.

Диэлектрическая проницаемость. Экспериментально определенные значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь металлополимерных систем эпоксидная смола — медь⁵⁷ и эпоксидная смола — палладий¹⁵³ расходятся со значениями, вычисленными теоретически, что объясняется наличием в системах радикалов, фиксированных на поверхности частиц металла. Хемосорбционное взаимодействие и структурообразование эпоксидной смолы на поверхности металла, приводящие к связыванию эпоксигрупп, уменьшают диэлектрическую проницаемость металлополимеров.

В процессе отверждения системы интенсифицируется процесс образования радикалов, и диэлектрическая проницаемость увеличивается. При полном отверждении системы с образованием плотной пространственной структуры кинетическая подвижность оставшихся свободных радикалов, а вместе с ней значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь уменьшаются.

Каталитические свойства. Применение полимеров в качестве стабилизаторов и носителей активной фазы катализаторов гидрирования давно привлекает внимание многих исследователей^{154–158}.

В последние годы Сокольский с сотр. провели широкие исследования^{159–167} реакций гидрирования органических соединений с двойными и тройными связями над катализаторами платиновой группы, нанесенными в виде восстановленных высокодисперсных металлических порошков на полимерный носитель — полиакрилонитрил, поливиниловый спирт, анид, полиэтилентерефталат.

Селективность и активность этих катализаторов в значительной мере определяется природой полимера¹⁶⁸.

По-видимому, это связано с деформацией электронных оболочек атомов дисперсного металла, адсорбированных на полярных группах полимера, и ориентацией молекул непредельного соединения при подходе к поверхности катализатора вдоль цепи полимера с расположением непредельных группировок соединения на активных центрах металла¹⁶⁸.

В работах^{169–172} изучены каталитические свойства металлополимеров на основе полидиметилфенилсилоксана и высокодисперсного железа, полученного электролитическим методом, в реакции синтеза аммиака. Термостойкие полисилоксаны оказались устойчивыми стабилизаторами поверхности активной фазы ($100\text{--}120\text{ м}^2/\text{г}$) и надежно защищали частицы металла от спекания.

Указанные металлополимерные катализаторы сопоставимы по производительности с промышленным железным катализатором.

Высокая активность металлополимерных катализаторов на основе эпоксидной смолы, поливинилацетата и высокодисперсного палладия, полученного электролитически, в реакциях гидрирования ненасыщенных органических соединений почти не меняется при длительном хранении катализатора в обычных условиях⁸⁶.

Исследование каталитических свойств металлополимеров требует дальнейшего развития как в области поиска новых систем, пригодных

для определенных каталитических реакций, так и установления взаимосвязи между полупроводниковыми и каталитическими свойствами металлополимеров¹⁷³.

Металлополимеры находят также применение при очистке нефтепродуктов от сераорганических соединений при обычных давлениях и температурах^{174, 175}.

Антифрикционные свойства. Металлополимеры находят применение в качестве антифрикционных материалов⁵⁶. Совмещение полимеров, обладающих низкими коэффициентами трения или истиранием, с высокодисперсными металлами, традиционно применяемыми в узлах трения (медь, свинец и др.), приводит к получению антифрикционных материалов с низким коэффициентом трения и, что очень важно, с высокими теплопроводностью и механическими свойствами⁶⁰.

Термомеханические свойства. Хемосорбционное взаимодействие полимеров с металлами сильно ограничивает подвижность отдельных макромолекул и надмолекулярных образований⁸, находящихся в контакте с поверхностью частиц металла, что приводит к особенно значительному возрастанию температур размягчения и стеклования металлополимеров²¹ по сравнению с обычными наполненными полимерами.

На термомеханические свойства полимера существенным образом влияет не только тип взаимодействия между полимером и металлом, но и концентрация, дисперсность⁶⁶, форма частиц⁷⁷ и природа поверхности наполнителя.

Высокая дисперсность и равномерность распределения частиц металлов, вводимых в полимеры вышеописанными методами, уже сами по себе обеспечивают значительные отличия термомеханических свойств металлополимеров⁴¹ от обычных наполненных систем.

Влияние природы взаимодействия между полимером и металлом на термомеханические свойства композиций может быть четко прослежено по характеру изменения температур размягчения металлополимеров на основе полистирола^{41, 58, 67}, где взаимодействие между полимером и поверхностью металла слабое, и на основе эпоксидно-диановой смолы^{21, 84, 85, 141}, поливинилацетата⁹⁹ и капрона¹¹²⁻¹¹⁴, где установлено хемосорбционное взаимодействие макромолекул с поверхностью металла. При одних и тех же концентрациях различных металлов температуры размягчения металлополимеров второй группы всегда намного выше. Кроме того, в то время как для металлополимеров первой группы наблюдается практически линейная зависимость температуры размягчения от концентрации металла, для металлополимеров на основе эпоксидно-диановой смолы и меди²¹ и, особенно, железа¹⁴¹ уже при сравнительно небольших концентрациях последних наблюдается резкий рост температуры размягчения, а в дальнейшем и потери деформируемости, что связано с полным отверждением смолы металлом.

Повышение температуры⁹⁹ и времени предварительной термообработки^{84, 85} приводит в случае металлополимеров второй группы к повышению температур стеклования и размягчения при одной и той же концентрации в них металла.

Механические свойства. Изучение термомеханических свойств наполненных полимеров позволяет более ясно представить себе те процессы, которые происходят при взаимодействии полимера с частицами металла, и их влияние на механические свойства металлополимеров.

Введение в эпоксидно-диановую смолу свинца по термическому методу⁸⁹, служащего в этом случае отвердителем, приводит к повышению разрывного напряжения и относительного удлинения (до определенной концентрации металла), а также модуля упругости образцов.

Повышение концентрации свинца выше оптимальной приводит к образованию более хрупкой и жесткой системы, что резко снижает прочностные характеристики металлополимера.

На механические характеристики композиций также влияет форма частиц металла. Порошки с дендритной формой частиц наиболее эффективно повышают механические характеристики наполненных полимеров⁷⁷.

Введение высокодисперсных лиофилизированных к каучуку порошков алюминия, марганца, железа и кремния⁶⁷ оказывает вулканизующее и усиливающее действие на композиции хлоропренового и бутадиен-трильного каучуков.

Улучшение механических свойств резин^{68, 90, 81} в присутствии высокодисперсных металлов, очевидно, связано с возникновением прочных связей каучук — металл.

Набухание. В полимерных системах с введением наполнителя могут образоваться дополнительные узлы пространственной сетки, но может и уменьшаться ее плотность. Возникающие дополнительные узлы связи при набухании, как правило, нарушаются, что приводит к значительному повышению кажущейся степени набухания полимера¹⁴².

Такой характер набухания отмечен у металлополимеров на основе полистирола и свинца^{43, 104}, где только слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия связывают макромолекулы полистирола и частицы металла.

Однако при получении металлополимеров по термическому методу на основе полистирола и более активного металла — серебра⁴¹, когда возможно образование прочной трехмерной структуры за счет термодеструкции макромолекул полимера и последующих химических взаимодействий макрорадикалов с поверхностью частиц серебра, наблюдается понижение способности металлополимера к набуханию с повышением содержания в нем металла.

Хемосорбционное взаимодействие полимеров с поверхностью частиц металла приводит к резкому ограничению подвижности полимерных цепей, что связано с образованием дополнительных химических узлов полимерной сетки.

При введении высокодисперсного железа в неполярные каучуки (натуральный каучук, полиизобутилен) происходит значительное снижение степени их набухания, а образцы, содержащие 80% металла, практически не набухают¹⁹.

Такая же картина наблюдается для этих полимеров и при электролитическом введении в них никеля и кобальта²⁰.

Следует отметить, что при введении одинаковых количеств указанных металлов в каучук уменьшение равновесной степени набухания зависит от природы металла.

Вместе с тем положение равновесия при набухании металлополимеров достигается быстрее, чем для соответствующих чистых полимеров, что связано с рыхлой упаковкой поверхностных слоев полимера в первом случае⁸.

Для металлополимеров на основе эпоксидной смолы и меди, полученных термическим методом, также характерно понижение степени набухания с увеличением содержания меди от 1 до 40%⁵². При концентрации меди больше 40% характер набухания резко меняется. Образцы, содержащие 50—60% меди, практически не набухают на протяжении 180 мин. Степень набухания образцов, содержащих 60% меди, в 10 раз ниже по сравнению с образцами, содержащими 40% меди.

Теоретические значения степени набухания металлополимеров на основе поливинилацетата и палладия⁹⁹, рассчитанные по уравнению

Флори — Ренера¹⁴², превосходят экспериментальные, причем тем больше, чем выше содержание палладия.

Все это дает основания полагать, что связи, возникшие между поверхностью металлов и полимерами при образовании металлополимеров, не нарушаются в процессе набухания.

Термическая и термоокислительная деструкция. Влияние высокодисперсных металлов на термическую и термоокислительную деструкцию металлополимеров исследовано далеко неполно, хотя и представляет большой интерес.

Введение высокодисперсного железа в эпоксидную смолу в количестве до 33% несколько увеличивает скорость ее термодеструкции; алюминий не оказывает заметного влияния на этот процесс^{143, 144}.

Полиэтилен также значительно активнее подвергается термоокислительной деструкции при наполнении дисперсным железом¹²².

Методом ДТА исследовано влияние концентрации различных металлов на термоокислительную деструкцию металлополимеров, в частности, на основе эпоксидно-диановой смолы и меди²¹; полистирола и висмута, марганца и свинца^{54, 55}. Во всех случаях заметное повышение температуры начала термоокислительной деструкции наблюдалось только в диапазоне небольших концентраций металла (до 1,5%).

Этим же методом определено, что оптимальные значения температуры начала термоокислительной деструкции металлополимеров на основе эпоксидной смолы в случае меди²¹ и железа¹⁴¹ достигались при содержании металла 40—80%. Такие же результаты получены для систем на основе натурального каучука и различных металлов¹⁴⁵. Однако использование метода ДТА не дает исчерпывающего понимания роли металлов в деструкции металлополимеров. Необходимы количественные исследования потери веса образцов и выделения летучих продуктов, установление их природы и структурных изменений твердого остатка, что может дать более определенные сведения о механизме деструкции металлополимеров. Особенно важно исследование чисто термической деструкции, так как деструкция металлополимеров на воздухе ведет к окислению высокодисперсных металлов, и тогда фактически на процесс деструкции полимера влияет окисел металла.

Для кремнийорганических полимеров установлено, что при введении некоторых дисперсных металлов^{126, 146, 147} происходит замедление их окислительной деструкции. Авторы объясняют это ориентирующим действием частиц, которые способны стать центрами образования вторичных структур, т. е. отдают предпочтение влиянию физических факторов на термодеструкцию.

Другие авторы^{148, 149} склонны считать, что повышение стабильности полисилоксанов при наполнении их металлами связано с образованием в процессе деструкции нового полимера с гетероатомом металла в цепи, т. е. эффект стабилизации они объясняют химическим действием металла.

Очевидно, в каждом конкретном случае роль физического или химического фактора является определяющей, но влияние другого фактора отнюдь не исключено.

Рассмотренные методы получения, механизм образования и физико-химические свойства продуктов взаимодействия макромолекул полимеров с поверхностью коллоидных частиц металлов в момент их образования указывают на то, что в этих продуктах возникают хемосорбционные связи между полимером и металлом. Это обстоятельство позволило выделить такие двухфазные предельно однородные системы в отдельную группу под названием металлополимеры.

Хемосорбционное взаимодействие макромолекул с поверхностью металла, высокая дисперсность частиц металла, а также равномерность их распределения в объеме полимера обеспечивают значительное повышение физико-механических и физико-химических свойств металлополимеров по сравнению с обычными полимерами, наполненными металлами.

Простота методов получения и ряд ценных специфических свойств, присущих металлополимерам, открывают широкие возможности для их применения в народном хозяйстве.

Металлополимеры на основе пленко- и лакообразующих полимеров могут найти применение в качестве антикоррозионных и других защитных покрытий.

Наиболее перспективно в практическом отношении использование таких свойств металлополимеров, как магнитные, полупроводниковые, ферромагнитные, каталитические и антифрикционные.

Необходимо провести детальные исследования механизма термической и термоокислительной деструкции металлополимеров, полученных на основе различных по природе металлов и высокомолекулярных соединений. Такие исследования должны послужить основой к созданию металлополимеров, обладающих высокой термостойкостью, что значительно расширило бы область их применения.

С теоретической точки зрения необходимы дальнейшие исследования механизма образования металлополимеров на основе самых различных классов высокомолекулярных соединений и разных по природе металлов, что дало бы возможность создать общую теорию образования металлополимеров.

Особый интерес с теоретической и практической точек зрения представляют исследования процессов образования металлополимеров при полимеризации или поликонденсации мономеров и олигомеров на свежесформированной поверхности высокодисперсных металлов, затрагивающие как проблемы полимеризации и структурообразования на твердых поверхностях, так и проблемы усиления наполненных полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеев, Периодическая система элементов Д. И. Менделеева и органическая химия, Изд. АН СССР, М., 1959.
2. Н. П. Кейер, Г. К. Боресков, В. В. Родэ, А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, Кинетика и катализ, **2**, 509 (1961).
3. В. Е. Гуль, Я. Н. Каплунов, Л. И. Царский, П. С. Майзель, Сб. Электропроводящие полимерные материалы, ЦБТИ Мособлсовнархоза, 1961.
4. Б. И. Сажин, Электропроводность полимеров, «Химия», М., 1965.
5. В. Е. Гуль, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **7**, 200 (1962).
6. I. Phillip, P. G. Goude, Brit. Plast., **30**, 297 (1957).
7. R. Lehl, Kautschuk und Gummi, **9**, 51 (1956).
8. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», Киев, 1967.
9. Стеклопластики, под ред. Моргана, ИЛ, М., 1961.
10. Э. И. Барг, Технология синтетических пластических масс, Госхимиздат, М., 1954.
11. В. И. Шорохова, Л. П. Кузьмин, Пласт. массы, **1965**, № 3, 26.
12. В. Е. Гуль, Л. Н. Царский, Н. С. Майзель, Л. З. Шенфиль, В. С. Журавлев, Н. Г. Щибря, Электропроводящие полимерные материалы, «Химия», М., 1968.
13. Л. В. Певзнер, К. Н. Карякина, О. А. Иванова, З. А. Лытаева, Л. И. Копеева, Пласт. массы, **1968**, № 7, 27.
14. О. А. Тюрenkova, Д. В. Сокольский, В. В. Бондарюк, В. Е. Волкова, Е. И. Селиверстова, Сб. Каталитические реакции в жидкой фазе, «Наука», Алма-Ата, 1967, стр. 289.
15. А. А. Берлин, В. Е. Басин, Основы адгезии полимеров, «Химия», М., 1969.
16. I. E. Rutzler, Adhesives Age., **2**, 28 (1959).
17. Э. М. Натансон. Коллоидные металлы, Изд. АН УССР, Киев, 1959.

18. Э. М. Натансон, Ю. И. Химченко, Т. И. Шве́ц, ДАН, **158**, 1162 (1964).
19. Э. М. Натансон, В. Б. Черногоренко, З. Н. Полетова, Колл. ж., **27**, 70 (1965).
20. Э. М. Натансон, В. Б. Черногоренко, Ю. И. Химченко, Г. А. Анистратенко, Там же, **27**, 412 (1965).
21. Э. М. Натансон, Ю. И. Химченко, Л. С. Радкевич, З. Е. Ильина, Е. Е. Даниленко, Сб. Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем, «Наукова думка», Киев, 1968, стр. 148.
22. Э. М. Натансон, Зап. Ін-ту хімії, **7**, 311 (1940).
23. Э. М. Натансон, Колл. ж., **9**, 191 (1947).
24. П. А. Ребиндер, Г. А. Аб, С. Я. Вейлер, ДАН, **31**, 444 (1941).
25. H. Cady, R. Taff, J. Phys. Chem., **29**, 1057 (1925).
26. W. Blum, M. Rowdon, Trans. Amer. Electrochem. Soc., **44**, 305 (1923).
27. Э. М. Натансон, Ю. И. Химченко, З. Р. Ульберг, Т. М. Шве́ц, Порошковая металлургия, **1966**, № 1, 29.
28. Э. М. Натансон, Ю. И. Химченко, Т. М. Шве́ц, В. Н. Высоцкая, Укр. хим. ж., **34**, 832 (1968).
29. Э. М. Натансон, З. Р. Ульберг, Э. Л. Хандрос, Т. И. Дук, см.²¹, стр. 213.
30. М. Т. Брык, Т. И. Филь, В. П. Василенко, Э. М. Натансон, Укр. хим. ж., **37**, 494 (1971).
31. Э. М. Натансон, З. Р. Ульберг, Э. Л. Хандрос, Т. И. Дук, Там же, **35**, 464 (1969).
32. М. Т. Брык, Т. И. Филь, Г. В. Лантух, Э. М. Натансон, Сб. Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем, «Наукова думка», Киев, 1971, вып. 3, стр. 115.
33. Э. М. Натансон, Е. П. Желибо, Е. А. Серпученко, Авт. свид. СССР, 271810; Бюл. изобр., **1970**, № 18, 87.
34. Е. А. Серпученко, Э. М. Натансон, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», Киев, 1971, вып. 9, стр. 156.
35. R. Brill, H. Mark, Ztschr. phys. Chem., **133**, 443 (1928).
36. Л. Х. Фрейдлина, Г. Ф. Буланова, Изв. АН СССР, ОХН, **2**, 555 (1937).
37. E. Hatchek, Thopl. Roy., **103**, 236 (1923).
38. Э. М. Натансон, Ю. И. Химченко, З. Р. Ульберг, Н. Е. Харитинич, Т. И. Шве́ц, Тезисы конф. по коллоидной химии, Харьков, 1967, стр. 11.
39. Э. М. Натансон, Н. Е. Харитинич, Ю. И. Химченко, Тезисы докладов на Всес. конф. по коллоидной химии, Воронеж, 1968, стр. 32.
40. Э. М. Натансон, Ю. И. Химченко, Л. С. Радкевич, см.²¹, стр. 162.
41. Э. М. Натансон, Н. Е. Харитинич, Ю. И. Химченко, Е. Е. Даниленко, Г. Б. Турбин, см.²¹, стр. 174.
42. Э. М. Натансон, Ю. И. Химченко, В. А. Компаниец, ДАН, **167**, 128 (1966).
43. Э. М. Натансон, З. Р. Ульберг, Укр. хим. ж., **30**, 805 (1964).
44. Э. М. Натансон, Ю. И. Химченко, З. Р. Ульберг, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», Киев, 1965, вып. 2.
45. F. Lihé, Acta Phys. Austriaca, **4**, 360 (1951).
46. D. Brodbent, D. Dollimore, J. Chem. Soc. (A), **1966**, 278.
47. A. Mittasch, E. Kuss, O. Emert, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **170**, 193 (1928).
48. A. Mittasch, E. Kuss, Ztschr. Electrochem., **34**, 159 (1928).
49. O. Eisenhut, E. Kaupp, Ztschr. phys. Chem., **133**, 456 (1928).
50. М. Т. Брык, Г. А. Анистратенко, З. Т. Ильина, Э. М. Натансон, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», Киев, 1971, вып. 9, стр. 147.
51. Э. М. Натансон, З. Р. Ульберг, Ю. И. Химченко, Авт. свид. СССР 209731; Бюл. изобр., **1968**, № 5, 101.
52. Э. М. Натансон, Ю. И. Химченко, В. М. Чегорян, В. Н. Высоцкая, см.²¹, стр. 194.
53. Э. М. Натансон, Ю. И. Химченко, Л. С. Радкевич, М. Г. Лысенко, Колл. ж., **31**, 726 (1969).
54. Э. М. Натансон, Ю. И. Химченко, Н. Е. Харитинич, З. Р. Ульберг, Пласт. массы, **1964**, № 10, 3.
55. Э. М. Натансон, Ю. И. Химченко, З. Р. Ульберг, Н. Е. Харитинич, Колл. ж., **27**, 573 (1965).
56. Э. М. Натансон, З. Р. Ульберг, А. А. Кокорев, Н. С. Зорина, см.²¹, стр. 98.
57. Э. М. Натансон, Ю. И. Химченко, М. Г. Лысенко, В. А. Компаниец, Л. С. Радкевич, см.²¹, стр. 128.
58. Э. М. Натансон, З. Р. Ульберг, Е. Е. Даниленко, Г. П. Приходько, Колл. ж., **30**, 553 (1968).
59. Э. М. Натансон, Ю. И. Химченко, Н. Е. Харитинич, З. Р. Ульберг.

- Т. М. Швец. Реферативная информация о законченных научно-исследовательских работах в институтах АН УССР, «Наукова думка», Киев, 1968.
60. Е. Р. Брейтуэйт, Твердые смазочные материалы и антифрикционные покрытия, «Мир», М., 1967.
 61. Э. М. Натансон, Г. А. Блох, К. И. Долгополова, А. Ф. Шевцова, Тезисы докладов на итоговой конференции по результатам научно-исследовательских работ, Днепропетровск, 1966, стр. 67.
 62. К. И. Долгополова, Г. А. Блох, А. Ф. Шевцова, В. В. Вечтомова, Э. М. Натансон, Хим. пром. Украины, **1969**, № 2, 39.
 63. Э. М. Натансон, Н. Е. Харитиныч, Сб. Модификация свойств полимеров и полимерных материалов, «Наукова думка», Киев, 1965, стр. 43.
 64. Э. М. Натансон, Н. Е. Харитиныч, М. И. Рыбчинский, Тезисы докладов Всесоюзной конференции по сверхтонким порошкам, Москва, 1969, стр. 24.
 65. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, Сб. Междунар. симп. по макромолекулярной химии, Москва, 1960, стр. 460.
 66. А. М. Смирнова, Т. В. Райкова, Э. М. Бродова, Л. Б. Коварская, Колл. ж., **24**, 742 (1962).
 67. Э. М. Натансон, Н. Е. Харитиныч, Е. Е. Даниленко, В. Г. Синицина, Пласт. массы, **1969**, № 10, 14.
 68. К. И. Долгополова, Г. А. Блох, В. М. Чегорян, В. Н. Высоцкая, Н. А. Ивкина, Э. М. Натансон, Изв. вузов, сер. хим., **11**, 604 (1968).
 69. К. Ф. Ляшев, Р. В. Михалюк, Там же, **12**, 956 (1969).
 70. Н. К. Барамбойм. Механохимия полимеров, Ростехиздат, 1961.
 71. Г. Л. Слободский, В. А. Белый, А. М. Красовский, Высокомол. соед., **Б10**, 235 (1968).
 72. В. Б. Черногоренко, Порошковая металлургия, **1966**, № 7, 15.
 73. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, Высокомол. соед., **1**, 330 (1959).
 74. С. Д. Левина, К. П. Лобанова, Н. А. Платэ, ДАН, **132**, 1140 (1960).
 75. А. М. Смирнова, Л. В. Певзнер, Т. В. Райкова, В. И. Лихтман, Там же, **135**, 663 (1960).
 76. Л. В. Гинзбург, Е. С. Деркачева, А. И. Малышев, А. М. Медведева, Г. П. Мурмцева, Е. Е. Ростовцева, Высокомол. соед., **10Б**, 534 (1968).
 77. А. М. Смирнова, Л. Б. Коварская, Т. В. Райкова, Ю. П. Топоров, Колл. ж., **25**, 683 (1963).
 78. Г. А. Гороховский, Г. Н. Гелетуха, Физико-химическая механика материалов, **1**, 527 (1965).
 79. К. И. Долгополова, Г. А. Блох, В. М. Чегорян, А. Ф. Шевцова, В. В. Вечтомова, Э. М. Натансон, Сб. Прочность и усиление резин, Ярославль, 1966, стр. 45.
 80. К. И. Долгополова, Г. А. Блох, В. М. Чегорян, А. Ф. Шевцова, В. В. Вечтомова, Э. М. Натансон, Сб. Проблемы сырья и его переработки в резиновой промышленности, Киев, 1967, вып. I, стр. 63.
 81. Г. А. Блох, В. М. Чегорян, А. Ф. Шевцова, В. В. Вечтомова, Э. М. Натансон, Сб. Прочность и усиление резин, ЦНИИТЭнефтехим, М., 1967, стр. 26.
 82. З. Р. Ульберг, Э. Л. Хандрос, Т. И. Дук, Э. М. Натансон, Укр. хим. ж., **35**, 148 (1969).
 83. З. Р. Ульберг, Ю. И. Химченко, Т. М. Швец, ДАН УРСР, **1965**, 1486.
 84. С. О. Михалюк, О. Ю. Даниленко, В. А. Компаниэц, Там же, **Б**, № 9, 829 (1968).
 85. Э. М. Натансон, С. А. Михалюк, Е. Е. Даниленко, В. А. Компанец, Колл. ж., **31**, 555 (1969).
 86. С. А. Михалюк, Канд. диссерт. Ин-т коллоидной химии и химии воды АН УССР, Киев, 1969.
 87. Э. М. Натансон, С. А. Михалюк, Ю. И. Химченко, Укр. хим. ж., **36**, 900 (1970).
 88. Э. М. Натансон, Ю. И. Химченко, Л. С. Радкевич, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», Киев, 1966, стр. 123.
 89. Э. М. Натансон, З. Р. Ульберг, З. Т. Ильина, В. П. Василенко, Укр. хим. ж., **35**, 979 (1969).
 90. Б. Трепнелл, Хемосорбция, ИЛ, М., 1958.
 91. Ю. И. Химченко, З. Р. Ульберг, Г. П. Приходько, Е. И. Иванова, А. М. Кабакчи, А. П. Мелешевич, Э. М. Натансон, Укр. хим. ж., **31**, 1164 (1965).
 92. Ю. И. Химченко, А. П. Мелешевич, З. Р. Ульберг, Э. М. Натансон, см. **21**, стр. 230.
 93. В. П. Ключков, А. А. Шпигун, З. Р. Ульберг, Г. П. Приходько, Е. И. Иванова, А. М. Кабакчи, А. П. Мелешевич, Э. М. Натансон, Укр. хим. ж., **32**, 366 (1966).
 94. Э. Л. Хандрос, Т. И. Дук, З. Р. Ульберг, Э. М. Натансон, Тезисы Рес-

- публиканской конф. по химии и химической технологии, Днепропетровск, 1966, стр. 21.
95. З. Р. Ульберг, Э. Л. Хандрос, Т. И. Дук, Тр. VI Всес. конф. по электронной микроскопии, Новосибирск, 1969, стр. 37.
 96. Э. М. Натансон, С. А. Михалюк, Ю. И. Химченко, см.³², стр. 208.
 97. Э. М. Натансон, З. Р. Ульберг, Е. Е. Даниленко, Т. И. Дук, Э. Л. Хандрос, Сб. Поверхностные явления в полимерах. «Наукова думка», Киев, 1970.
 98. C. Peterson, T. K. Kwei, J. Phys. Chem., **65**, 1330 (1961).
 99. С. А. Михалюк, Е. Е. Даниленко, В. А. Компанец, Э. М. Натансон, Пласт. массы, **1969**, № 8, 59.
 100. Э. М. Натансон, А. Ф. Швец, В. М. Чегорян, В. Н. Высоцкая, Н. А. Ивкина, см.³², стр. 193.
 101. Э. М. Натансон, В. Б. Черногоренко, В. Н. Полетова, В. Н. Высоцкая, Ю. И. Химченко, Тезисы докл. на V Всес. конф. по коллоидной химии, 1962, стр. 64.
 102. М. Г. Бацикадзе, Тр. Груз. политехнического ин-та, 1968, № 1 (121), 15.
 103. С. Д. Левина, К. П. Лобанова, А. В. Ванникова, ДАН, **141**, 662 (1961).
 104. А. П. Кабан, З. Р. Ульберг, Н. Е. Харитинич, см.⁸⁸, стр. 148.
 105. Э. М. Натансон, З. Р. Ульберг, Е. Е. Даниленко, Пласт. массы, **1968**, № 2, 10.
 106. Э. М. Натансон, Н. Е. Харитинич, см.⁶³, стр. 43.
 107. Н. Е. Харитинич, Кандид. диссерт., Ин-т общей и неорг. химии АН УССР, Киев, 1966.
 108. Э. А. Рафиков, А. Д. Степухович, В. А. Аристов, В. Д. Соколова, Сб. Хим. кинетика и термодинамика реакций крекинга и полимеризации, Саратов, 1968, стр. 101.
 109. T. Otsu, M. Yamaguchi, Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 2931 (1968).
 110. K. W. Bills, F. S. Salcedo, J. Appl. Phys., **32**, 2364 (1961).
 111. Ю. И. Химченко, Е. А. Серпученко, Э. М. Натансон, Колл. ж., **31**, 601 (1969).
 112. Н. Е. Харитинич, Е. Е. Даниленко, В. Г. Синицина, Э. М. Натансон, Пласт. массы, **1969**, № 6, 21.
 113. Ю. И. Химченко, Л. С. Радкевич, В. А. Компанец, Э. М. Натансон, см.³², стр. 237.
 114. Ю. И. Химченко, В. А. Компанец, Д. С. Радкевич, Э. М. Натансон, см.³², стр. 251.
 115. С. Д. Левина, К. П. Лобанова, А. А. Берлин, А. И. Шерле, ДАН, **145**, 602 (1962).
 116. С. Д. Левина, З. А. Ротенберг, К. П. Лобанова, И. И. Астахов, ЖФХ, **39**, 1760 (1965).
 117. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. И. Шерле, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1226.
 118. А. А. Берлин, Л. Г. Черкашина, Е. Л. Франкевич, Е. М. Балабанов, Ю. Г. Асеев, Высокомол. соед., **6**, 832 (1964).
 119. Органические полупроводники, под ред. А. В. Топчиева, «Наука», М., 1968.
 120. Ю. И. Химченко, Е. А. Серпученко, Э. М. Натансон, Колл. ж., **31**, 767 (1969).
 121. Э. М. Натансон, А. Ф. Шевцова, В. М. Чегорян, В. Н. Высоцкая, Н. А. Ивкина, см.³⁴, стр. 134.
 122. М. И. Калнинь, В. П. Карливан, Высокомол. соед., **10A**, 2335 (1968).
 123. М. М. Калнинь, В. П. Карливан, Р. Р. Бракере, Там же, **10A**, 2513 (1968).
 124. Т. Н. Балыкова, В. В. Родэ, Усп. химии, **38**, 662 (1969).
 125. Т. П. Авилова, В. Т. Быков, Л. А. Кондратенко, Высокомол. соед., **8**, 14 (1966).
 126. М. Т. Брык, З. Т. Ильина, Г. А. Анистратенко, Э. М. Натансон, Там же, **13A**, 871 (1971).
 127. М. Т. Брык, З. Т. Ильина, Г. А. Анистратенко, Э. М. Натансон, Укр. хим. ж., **37**, 265 (1971).
 128. D. C. Atkins, C. M. Murphy, C. E. Saunders, Ind. Eng. Chem., **39**, 1395 (1947).
 129. К. А. Андрианов, М. Б. Фромберг, Хим. пром., **1958**, № 1, 12.
 130. Л. Беллами, ИК-спектры сложных молекул, ИЛ, М., 1963.
 131. М. Т. Брык, Г. А. Анистратенко, З. Т. Ильина, Э. М. Натансон, см.³⁴, стр. 151.
 132. М. Т. Брык, З. Т. Ильина, Э. М. Натансон, см.³², вып. 4, стр. 130.
 133. М. Т. Брык, Э. М. Натансон, ДАН УРСР, **1971**, Б, № 9, 816.
 134. Э. М. Натансон, З. Р. Ульберг, Т. В. Чубарь, М. В. Товбин, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», Киев, 1970, стр. 123.

135. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд. АН СССР, М., 1962.
136. А. И. Петрашко, ДАН, **180**, 116 (1968).
137. М. Т. Брык, З. Т. Ильина, Э. М. Натансон, Высокомол. соед., **12A**, 2554 (1970).
138. T. I. Takiguchi, J. Org. Chem., **24**, 989 (1959).
139. М. Т. Брык, З. Р. Ульберг, З. Т. Ильина, Э. М. Натансон, см. ³², вып. 4, стр. 136.
140. И. А. Наумова, Б. Е. Зайцев, Л. И. Беленький, Изв. вузов, сер. хим., **12**, 314 (1969).
141. Э. М. Натансон, В. Б. Черногоренко, Г. А. Анистратенко, Укр. хим. ж., **31**, 592 (1965).
142. P. Flory, J. Rehner, J. Chem. Phys., **11**, 521 (1943).
143. G. A. Schmidt, C. A. Gaulin, J. Appl. Polymer Sci., **11**, 357—368 (1967).
144. D. G. Flom, A. L. Speece, G. A. Schmidt, Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints, **8**, 1190 (1967).
145. В. Б. Черногоренко, Каучук и резина, **1965**, № 12, 22.
146. В. Н. Грубер, А. А. Клебанский, П. Е. Дегтева, Т. А. Мацетон, Г. А. Круглова, Е. В. Кузьмина, Высокомол. соед., **7**, 1122 (1965).
147. Е. А. Голдовский, А. С. Кузьминский, Там же, **Б11**, 251 (1969).
148. C. M. Murphy, C. E. Saunders, D. Smith, Ind. Eng. Chem., **42**, 2462 (1950).
149. С. Р. Рафиков, М. А. Верхотин, В. В. Родэ, К. А. Андрианов, ДАН, **171**, 1352 (1966).
150. Н. С. Лидоренко, Л. Г. Гиндин, Б. Н. Егоров, В. И. Кондратенков, И. Я. Равич, Т. Н. Торопцева, ДАН, **187**, 581 (1969).
151. Э. М. Натансон, Ю. И. Химченко, В. А. Компаниец, М. Г. Лысенко, см. ²¹, стр. 138.
152. В. Е. Гуль, Н. Т. Щибря, ДАН, **185**, 1297 (1969).
153. Э. М. Натансон, С. А. Михалюк, В. А. Компаниец, Пласт. массы, **1969**, № 7, 47.
154. L. D. Rampino, E. E. Nord, J. Amer. Chem. Soc., **65**, 429 (1943); **61**, 3268 (1941); **72**, 4197 (1950).
155. L. Hernandez, E. E. Nord, J. Colloid. Sci., **3**, 363 (1948).
156. В. Денфорд, Ф. Норд, Катализ. Исследование гетерогенных процессов, ИЛ, М., 1956, стр. 375.
157. В. И. Долгов, Катализ в органической химии, Госхимиздат, 1959, стр. 341.
158. I. Izumi, Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 932 (1959).
159. Д. В. Сокольский, С. Ф. Ланкина, О. А. Тюренкова, ЖФХ, **40**, 732 (1966).
160. Г. Н. Лукина, О. А. Тюренкова, Каталитические реакции в жидкой фазе, Изд. АН КазССР, Алма-Ата, 1963, стр. 445.
161. О. А. Тюренкова, Е. И. Селивестрова, ЖФХ, **41**, 3126 (1967).
162. Д. В. Сокольский, О. А. Тюренкова, Л. А. Чимарова, Там же, **43**, 1168 (1968).
163. О. А. Тюренкова, Е. И. Селивестрова, Кинетика и катализ, **10**, 439 (1969).
164. С. Ф. Ланкина, О. А. Тюренкова, ЖФХ, **43**, 150 (1969).
165. О. А. Тюренкова, Там же, **43**, 135 (1969).
166. О. А. Тюренкова, Л. А. Чимарова, Там же, **44**, 375 (1970).
167. О. А. Тюренкова, В. П. Жакина, Там же, **44**, 379 (1970).
168. О. А. Тюренкова, Там же, **43**, 2088 (1969).
169. Т. В. Чубарь, З. Р. Ульберг, М. В. Товбин, Э. М. Натансон, Укр. хим. ж., **35**, 878 (1969).
170. Т. В. Чубарь, З. Р. Ульберг, М. В. Товбин, Э. М. Натансон, Э. Л. Хандрос, М. Н. Насонова, В. П. Василенко, Сб. Катализ и катализаторы, вып. 5, «Наукова думка», Киев, 1969, стр. 61.
171. Т. В. Чубарь, З. Р. Ульберг, М. В. Товбин, Э. М. Натансон, М. Н. Насонова, Там же, стр. 66.
172. Т. В. Чубарь, Кандид. диссерт., Ин-т коллоидной химии и химии воды, АН УССР, Киев, 1969.
173. Ф. Ф. Волькенштейн, Электронная теория катализа на полупроводниках, Физматгиз, М., 1960.
174. Э. М. Натансон, Г. А. Анистратенко, Тезисы докладов конференции по химии сераорганических соединений нефти и нефтепродуктов, Уфа, 1966, стр. 65.
175. Э. М. Натансон, Г. А. Анистратенко, Укр. хим. ж., **35**, 423 (1969).