

УДК 532.61; 541.64.

## ПОЛИМЕРНЫЕ РЕАКЦИИ НА ПОВЕРХНОСТЯХ ПОРОШКОВ\*

*P. Крокер, М. Шнейдер и К. Хаманн*

В обзоре рассмотрены возможности и перспективы полимерных реакций на поверхностях твердых веществ. Обсуждаются предполагаемые механизмы этих реакций и влияние на процесс и свойства получаемых армированных материалов различных наполнителей и других факторов.

Библиография — 70 наименований.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	349
II. Реакции полимеризации, инициированные на твердых поверхностях . . . . .	351
III. Реакции на твердых поверхностях, функциональные группы которых могут участвовать в процессах гомо- и сополимеризации . . . . .	355
IV. Полимерные реакции на твердых поверхностях, инициированные механо-химическими процессами . . . . .	359
V. Радиационно-химическое инициирование полимеризации на твердых поверхностях . . . . .	361
VI. Полимерные реакции на поверхностях углеродной сажи и графита . . . . .	363
VII. Свойства систем на основе твердых порошков и полимерных веществ . . . . .	366

## I. ВВЕДЕНИЕ

Характер поверхности твердых веществ в большой степени определяет возможность их применения в композициях с высокомолекулярными соединениями: применение сажи в резинах на основе натурального каучука, стеклянного волокна в композициях со смолами, а также пигментов в лакокрасочных составах и типографских красках,— это лишь несколько хорошо известных примеров. В этих гетерогенных многокомпонентных системах главную роль играет взаимодействие между твердыми поверхностями и окружающей макромолекулярной средой. С целью модифицирования свойств полимеров, наполнителей и других твердых дисперсных материалов были выполнены специальные исследования реакций взаимодействия полимеров с твердыми поверхностями. В этих исследованиях ставились, в частности, задачи придания твердым поверхностям гидрофильности или гидрофобности, повышения дисперсионных свойств и стабилизирующего действия пигментов, усиления взаимодействия между полимером и поверхностью твердого тела и повышения прочности системы полимер — наполнитель. В настоящей статье рассматривается круг вопросов, связанных с полимерными реакциями, протекающими на поверхности частиц порошков.

Твердые поверхности часто содержат функциональные группы, которые могут участвовать в различных химических реакциях<sup>1</sup>.

Ранние наблюдения показали, что гидрофобный алмазный порошок становится гидрофильным после обработки окисляющими агентами<sup>2</sup>. Это явление очевидным образом связано с образованием поверхностных окисей<sup>3</sup>. Кристаллический углерод реагирует с кислородом при повы-

\* Progr. Org. Coatings, 1, 23 (1972). Перевод с англ. Е. С. Кронгауз, под ред. Б. Л. Цетлина.

шенных температурах<sup>4</sup>, в результате чего на его поверхности образуются различные функциональные группы (гидроксильные, карбоксильные, карбонильные или фенольные). Эти функциональные группы способны вступать в обычные органические реакции. Так, карбоксильная группа может реагировать с диазометаном, метанолом и тионилхлоридом<sup>3</sup>, фенольная — с *p*-нитробензоилхлоридом.

В качестве другого примера реакционноспособных групп, находящихся на твердой поверхности, можно привести силанольные и силоксанные группы двуокиси кремния<sup>5</sup>, которые титруются гидрокисью натрия<sup>6</sup>, способны к этерификации спиртами<sup>7</sup> и к взаимодействию с trimetilхлорсиланом<sup>8</sup>. Реакционной способностью обладают также гидроксильные группы на поверхности двуокиси титана, которые могут быть метилированы обработкой диазометаном и бензилированы с помощью фенилдиазометана<sup>9</sup>.

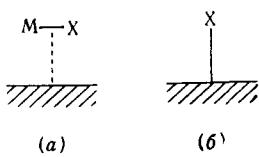


Рис. 1. Связь функциональной группы X с твердой поверхностью: (a) — адсорбционная, (b) — ковалентная или ионная

Выше были приведены примеры реакций функциональных групп, находящихся на поверхности твердых частиц, с низкомолекулярными веществами. Аналогично этому функциональные группы на твердых поверхностях могут быть использованы и для присоединения к ним макромолекулярных цепей. Задачей настоящей статьи и является обсуждение различных путей достижения этой цели.

Большинство обзорных статей, посвященных рассмотрению некоторых общих принципов, страдают одинаковым недостатком: из многих доступных источников авторы искусственно отбирают те работы, которые им кажутся более убедительными. Наша статья не является в этом отношении исключением. В ней дается общий критический обзор результатов исследований в области полимерных реакций на твердых порошках без подробного изложения экспериментальных данных. Нам казалось логичным систематизировать весьма большое число имеющихся публикаций по группам, взяв за основу такой систематизации вид исследованных реакций.

Функциональная группа X на поверхности частицы может быть связана с поверхностью или адсорбционными силами (a) или химической (ковалентной или ионной) связью (b). В первом случае функциональная группа X включается в молекулу M, и вся молекула M-X оказывается адсорбционно связанный с поверхностью частицы (рис. 1).

В статье последовательно рассматриваются следующие типы полимерных реакций на порошках:

1. Реакции, в которых функциональная группа X в специфических реакционных условиях служит инициатором полимерных реакций. Если группа X включается в образующуюся макромолекулу в качестве концевой группы, то эта макромолекула оказывается связанный с поверхностью или адсорбционно (случай a) или химически (случай b).

2. Реакции, в которых функциональная группа X сама способна к реакции полимеризации, и поэтому она может быть сополимеризована с молекулами мономера. Связь образующейся макромолекулы с поверхностью в этом случае также может иметь как адсорбционный характер, так и химическую природу.

3. Реакции, инициированные механо-химическими и радиационно-химическими методами.

4. Полимерные реакции на поверхности сажи и графита; эти реакции рассматриваются отдельно из-за их большой специфичности.

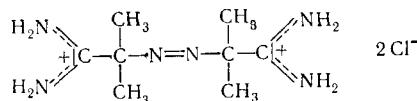
В последнем разделе статьи обсуждается влияние полимерных реакций, осуществленных на поверхности порошков, на свойства наполненных композиций.

## II. РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, ИНИЦИРОВАННЫЕ НА ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

В начале этого раздела рассматриваются реакции полимеризации, возбуждаемые инициаторами, адсорбированными на твердых поверхностях. Эти инициаторы входят в качестве концевых групп в состав макромолекул, которые таким образом присоединяются к поверхности через связь, адсорбционную по своей природе. Затем рассматриваются реакции, в которых инициирующие группы ковалентно связаны с твердой поверхностью; инициируемая такими группами полимеризация приводит к образованию привитых полимеров<sup>10-12</sup>.

Илер<sup>13</sup> исследовал полимеризацию на тонко измельченных кремнеземе и двуокиси титана, на поверхности которых предварительно был адсорбирован инициатор полимеризации —  $\alpha, \alpha'$ -азо-бис-( $\alpha, \gamma$ )-диметилвалеронитрил. Обезгаженный порошок под вакуумом заливали метилметакрилатом. Мономер поступал к твердому материалу путем диффузии в течение нескольких дней при комнатной температуре. В результате полимеризации на поверхности сорбентов образовывалось, в зависимости от условий реакции, от 20 до 70 вес. % полимерного продукта, причем благодаря последнему во всех случаях полученные порошки были легкоплавкими.

Деккинг<sup>14, 15</sup> исследовал адсорбцию на глинах (бентоните и каолине) азосоединения:



Адсорбция осуществлялась через реакции ионного обмена. Рентгенографическое исследование глин, содержащих инициатор, в частности измерение расстояний между слоями решетки в обычной глине (бентоните) и в глине, обработанной адсорбатом, показало, что в результате такой обработки расстояние между слоями увеличивается с 9,6 до 13 Å. Разница в 3,4 Å соответствует толщине мономолекулярного слоя инициатора. Это дало автору основание для заключения, что катионы инициатора внедряются между слоями решетки (рис. 2). Определение ионообменной емкости показало, что в случае бентонита около 80% молекул инициатора находятся на поверхности в виде дикатионов и около 20% — в виде монокатионов.

При термическом разложении инициатора в присутствии мономерных соединений (метилметакрилат, стирол, винилацетат, хлоропрен, акриламид, акрилонитрил и др.) образующиеся радикалы инициируют полимеризацию (исследовалась полимеризация из эмульсий при 60°). При этом часть образующихся полимерных продуктов может быть экстрагирована соответствующими растворителями, а другая часть образуется в нерастворимой форме. При полимеризации на содержащий инициатор глине после предварительного термического разложения комплекса инициатор — бентонит почти весь полимер образуется в не-

растворимой форме. На основании этого сделан вывод, что между слоями рекомбинация радикалов не протекает, и основным процессом является полимеризация; при этом наблюдается также возрастание общей скорости полимеризации. По мнению автора, это является следствием малой подвижности растущих радикалов, обусловленной их сильным взаимодействием с твердой поверхностью и затрудняющей их рекомбинацию.

Как уже отмечалось ранее, катионы инициатора в основном включаются в кристаллическую решетку, образуя монослои дикатионов, и в существенно меньшем количестве сорбируются на поверхности в виде монокатионов (рис. 3). При термическом разложении в воде автор получил радикальные частицы типов *a*, *b*, *c*, и *d* (рис. 3).

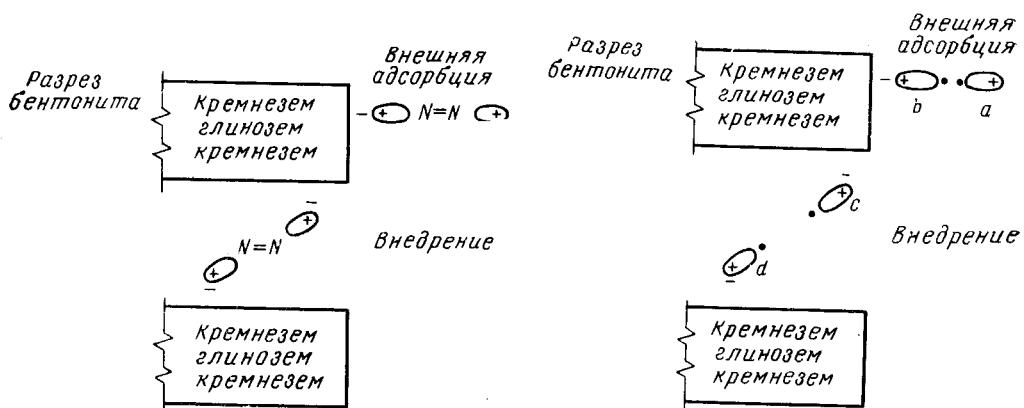


Рис. 2. Катионы инициатора, внедренные между слоями решетки в бентоните

Рис. 3. Комплекс инициатор — бентонит после термического разложения в воде

Можно было ожидать, что в присутствии мономеров эти радикальные частицы приведут к образованию различных полимерных продуктов. Радикалы типа *a* должны давать гомополимерные продукты. Радикалы типа *b* — полимеры, связанные с внешней поверхностью частиц. Радикалы же *c* и *d* должны инициировать полимеризацию, приводящую к образованию поверхностно-связанного полимера между слоями кристаллической решетки.

Ноллен и др.<sup>16</sup> исследовали способность поверхности кремнезема инициировать анионный синтез полиэфиров. Реакцию полиэтерификации инициировали анионными частицами *X* по схеме, представленной на рис. 4.

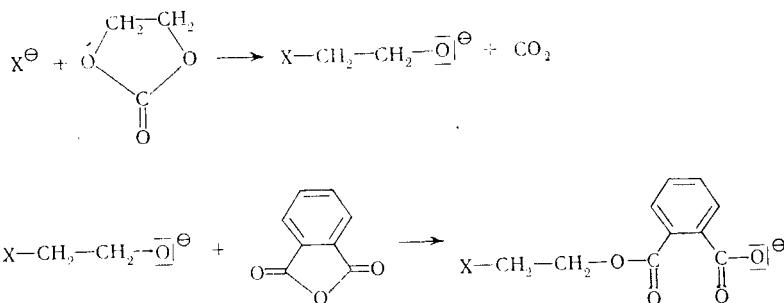


Рис. 4. Схема реакции анионной полиэтерификации ( $X = \text{OH}^-$ ,  $\text{SiO}^-$ ,  $\text{AlO}^-$ )

Предварительно гидроокисью калия обрабатывали двуокись кремния и окись алюминия, осажденные на двуокиси титана. Эта реакция приводит к образованию силикатных и алюминатных анионов и, вероятно, адсорбированных ионов гидроксила. Все указанные анионы способны инициировать реакцию анионной полимеризации по схеме рис. 4. В результате десорбции продукта в этой реакции путем экстракции было получено 2,7% полимерного вещества, не связанного с твердой поверхностью. Вероятно, полимеризация, инициированная адсорбированными гидроксильными ионами, протекает с большей скоростью, чем прививочная полимеризация. Образующийся при этом полиэфир находится на поверхности пигмента в адсорбированном состоянии и может быть определен методом ИК-спектроскопии.

Далее рассматриваются примеры полимеризации, инициированной функциональными группами, ковалентно связанными с твердой поверхностью. Эти функциональные группы входят в состав образующихся макромолекул в качестве концевых групп, и благодаря этому синтезируемые полимерные продукты оказываются химически связанными с твердой поверхностью («привитыми к ней»), см. рис. 5.

Липатова и др.<sup>17</sup> сообщили об опытах, в которых стеклянные поверхности обрабатывали кислотами Льюиса (четыреххлористым оловом и четыреххлористым титаном). Кислоты Льюиса реагировали с поверхностью, на которой затем инициировалась полимеризация стирола. По мнению авторов, инициирующими группами служили комплексы, образующиеся на поверхности в результате взаимодействия кислот Льюиса с силенольными группами и вызывающие протекание катионной прививочной полимеризации.

Рис. 6. Предполагаемый механизм реакции, инициируемой  $TiCl_4$  на стеклянной поверхности

$$\text{[Hatched Box]}-\text{OH} + TiCl_4 \rightarrow \text{[Hatched Box]}-\text{OTiCl}_3 + H^+$$

$$H^+ + n \text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}_6\text{H}_5 \rightarrow H-\left[\text{CH}_2-\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}\right]_n$$

Мы полагаем, однако, что это заключение не вполне корректно, и что в данном случае образуется комплекс, подобный тому, который представлен на рис. 6. В этом случае катионная полимеризация стирола инициируется протонами и не должна приводить к образованию привитых продуктов.

Крокер и Хаманн<sup>18</sup> привели примеры прививочной полимеризации на твердых органических порошках. В качестве последних были исследованы медные фталоцианиновые пигменты и азо-красители, содержащие, соответственно, карбоксильные и сульфонильные кислотные группы. Эти группы могут инициировать реакции анионной полимеризации (рис. 7). В этих реакциях образуются два продукта: нерастворимый продукт (пигмент с привитым полиэфиром) и растворимый окрашенный полиэфир, содержащий инициирующий фталоцианинкарбоксилатный анион в качестве концевой группы. Наличие ковалентных связей между органическим пигментом и полимерными цепями в нерастворимом продукте было доказано в результате проведения модель-

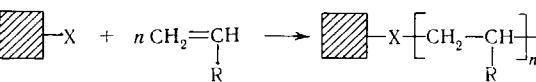
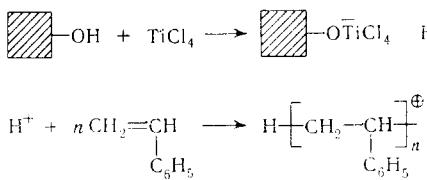


Рис. 5. Схема реакции прививочной полимеризации (здесь и далее заштрихованные квадраты — твердая поверхность)



Мы полагаем, однако, что это заключение не вполне корректно, и что в данном случае образуется комплекс, подобный тому, который представлен на рис. 6. В этом случае катионная полимеризация стирола инициируется протонами и не должна приводить к образованию привитых продуктов.

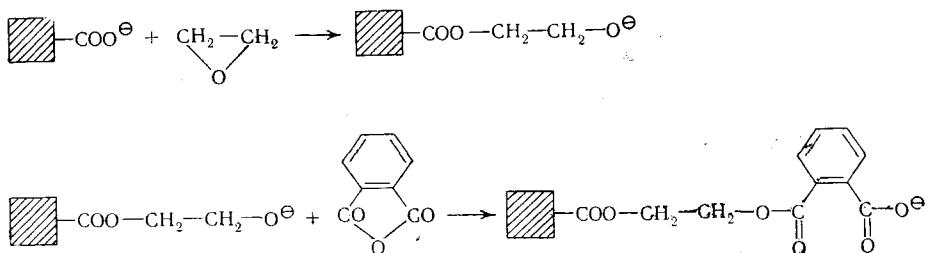
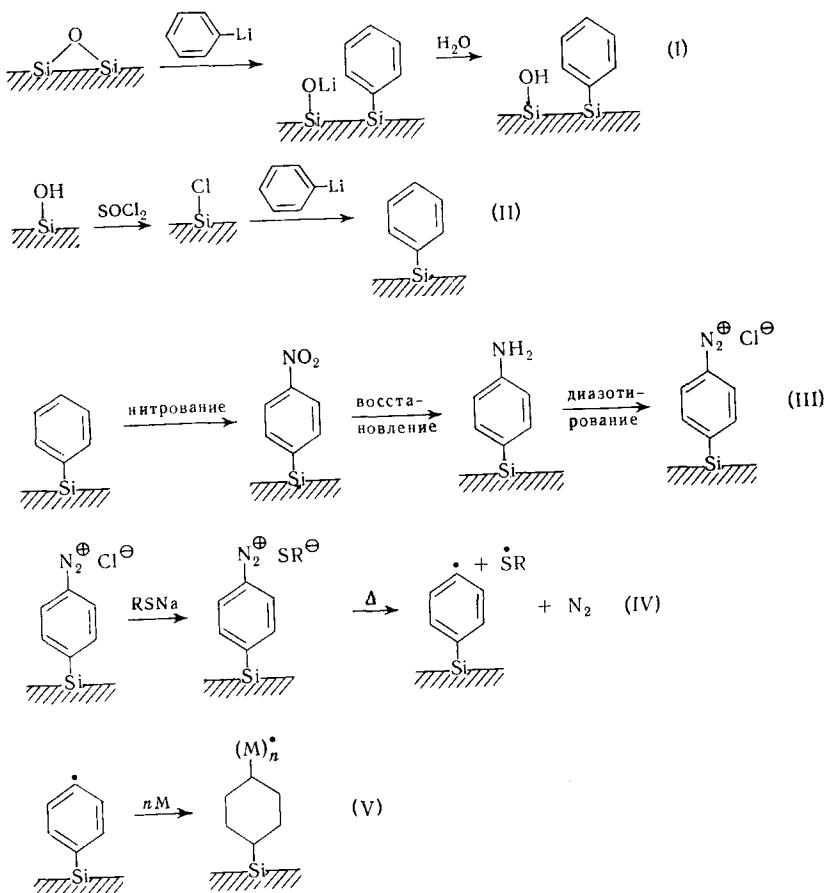


Рис. 7. Реакция анионной полиэтерификации на пигментах

Рис. 8. Реакции на поверхности  $\text{SiO}_2$ 

ных сравнительных опытов до адсорбции, а также подтверждено детальным рассмотрением механизма реакции полиэтерификации<sup>19</sup>. В адсорбционных экспериментах с поверхностью пигмента связывалось не более 3% независимо полученного полиэфира, в то время как в результате рассмотренной реакции на твердой поверхности образовывалось до 40% полиэфира, не удаляемого экстракцией. Аналогичные реакции на поверхности органических пигментов приведены в японском патенте<sup>20</sup>.

Весьма близкие результаты были получены при прививочной полимеризации виниловых мономеров на поверхности двуокиси кремния<sup>21</sup>. Реакции образования инициирующих групп для этого случая приведены на рис. 8.

Ковалентно связанные фенильные группы на поверхности двуокиси кремния могут быть получены двумя методами (I и II)<sup>22</sup>. Эти фенильные группы могут вступать в обычные органические реакции, в частности, в реакции, приводящие к образованию диазониевой соли (III)<sup>23</sup>. Термическое разложение диазониевой соли или ее производных (например, тиоэфира) дает радикалы (IV), которые инициируют полимеризацию (V)<sup>24</sup>.

Таким методом была осуществлена прививочная полимеризация стирола, акриловой кислоты, акриламида и винилпиридина. После полной экстракции соответствующими растворителями на поверхности оставалось 20—40% полимерных продуктов,— гораздо больше чем в адсорбционных опытах.

### III. РЕАКЦИИ НА ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ, ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ КОТОРЫХ МОГУТ УЧАСТВОВАТЬ В ПРОЦЕССАХ ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Первая часть этого раздела посвящена реакциям гомо- и сополимеризации, в которых участвуют молекулы мономерных соединений, адсорбированные твердыми поверхностями.

Ноллен и др.<sup>16</sup> исследовали адсорбцию акриловой и метакриловой кислот на двуокиси титана. Ненасыщенные кислоты адсорбировали из их растворов, после чего проводили частичную десорбцию, и в результате некоторое количество мономерных продуктов оставалось на поверхности в форме необратимо адсорбированного слоя. Твердый порошок, обработанный таким способом, диспергировали в стироле, и инициировали полимеризацию перекисью бензола. При этом были получены два продукта: гомополимер (полистирол) и полимер, прочно связанный с поверхностью, который, как это было установлено, представляет собой сополимер акриловой кислоты и стирола (рис. 9).

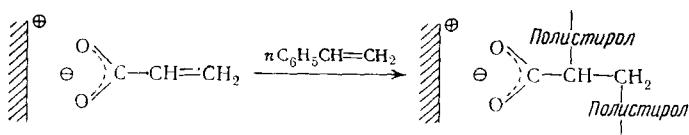


Рис. 9. Сополимеризация акриловой кислоты и стирола в адсорбционном слое

Прямое доказательство образования на поверхности порошка сополимера было получено в опытах с использованием меченой<sup>14</sup> С метакриловой кислоты, которую адсорбировали на окиси цинка. После сополимеризации окись цинка растворяли в соляной кислоте, сополимер отделяли и переосаждали. Количество выделенного сополимера составляло ~3% от взятой навески окиси цинка. Как видно из рассмотрения данных табл. 1, радиоактивность выделенного сополимера не зависит от числа переосаждений. Это означает, что в принятых условиях действительно имеет место сополимеризация (рис. 9). Установлено, что полученный сополимер содержит 2—3 звена кислоты на каждые 100 звеньев.

ев стирола. Дополнительное доказательство образования на поверхности сополимера было получено сравнением его ИК-спектра со спектром образца того же состава, полученного радикальной полимеризацией.

ТАБЛИЦА 1  
Зависимость радиоактивности сополимера от числа переосаждений

Переосаждение	Активность сополимера, импульс/мг·мин	Переосаждение	Активность сополимера, импульс/мг·мин
1	13,55	3	13,58
2	14,15	4	13,60

ТАБЛИЦА 2  
Включение молекул мономерных соединений между ламелями монтморилонита

Мономер	<i>d</i> , Å	Приблиз. толщина молекулы, Å	Число слоев	Дипольный момент
Акрилонитрил	8,7	2,8	3	3,88
Метилметакрилат	7,6	3,8	2	1,7
Винилацетат	7,6	3,8	2	1,7
Стирол	0	3,5	0	0,37
Изопрен	0	3,8	0	0,38

Фридляндер<sup>24</sup> наблюдал самопроизвольную полимеризацию бутадиена, *цис*-2-бутена и *транс*-2-бутена на наружной поверхности монтморилонита натрия. Реакцию исследовали с помощью вакуумных микротяг, что позволяло непосредственно определять количество образующегося полимера. Так, высушенный в вакууме образец (вода на поверхности ингибирует реакцию) обрабатывали парами мономера ( $p/p_0 = 0,1$ ) и определяли привес. После этого проводили десорбцию путем откачки избытка мономера. Превышение веса порошка по отношению к первоначальному его весу соответствовало количеству образовавшегося полимера (рис. 10).

По-видимому, полимеризация протекает на твердой поверхности в двухмерном подвижном слое. Полимерные продукты (до 1%, рис. 10) были прочно связаны с поверхностью, и основное их количество не могло быть удалено экстракцией. Вероятно, полимеризацию инициируют свободные органические радикалы, которые были определены методом ЭПР-спектроскопии. Других данных о механизме этой реакции нет.

Фридляндер и Финк<sup>25</sup> сообщили также о самопроизвольной полимеризации в мономолекулярных упорядоченных слоях в монтморилоните 4-винилпиридина, акриламида и стирола. Продукты, образовавшиеся через несколько часов после начала реакции экстрагировали различными растворителями. Кроме того за протеканием реакции наблюдали рентгенографическим методом по увеличению межплоскостных расстояний в кристаллической решетке. Высказано предположение о катионном механизме такой полимеризации.

Блюмштейн<sup>26</sup> указывает, что для полимеризации метилметакрилата, сорбированного на монтморилоните, необходимо введение радикального инициатора.

Рис. 10. Полимеризация бутадиена на монтморилоните натрия  $p/p_0=0,1$ ). По<sup>24</sup>

Рис. 11. Изотерма адсорбции метилакрилата на монтморилоните натрия при 25°. Адсорбционный выход в зависимости от парциального давления  $p/p_0$ . По<sup>27</sup>  $\tau_a$  — адсорбция мономера в вес. % к весу дегидрированной глины.  $\tau_a=24$  вес. % соответствует полному покрытию поверхности

Рис. 12. Десорбция метилметакрилата из монтморилонита натрия, насыщенного мономером. Зависимость адсорбции  $\tau_a$  от числа промываний гептаном. По<sup>27</sup>.

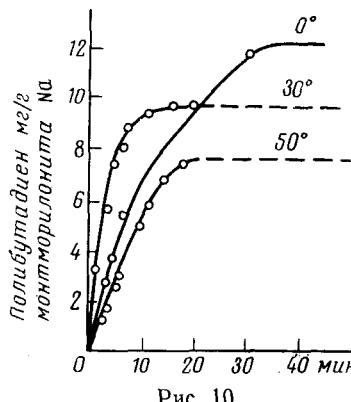


Рис. 10

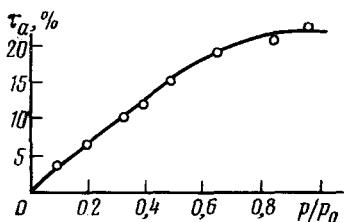


Рис. 11

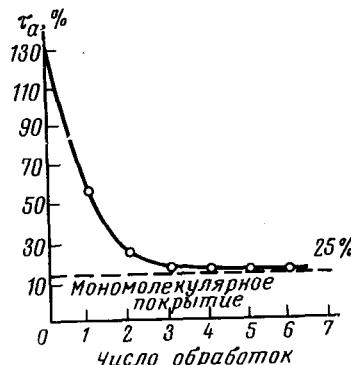


Рис. 12

В серии работ Блюмштейн и др.<sup>27-30</sup> исследовали полимеризацию различных мономеров на монтморилоните натрия. Более 95% общей поверхности этой глины составляет внутренняя поверхность. Между ламеллями глины полярные органические молекулы могут образовывать слои. Мономер, например, метилметакрилат, адсорбировали на поверхности глины до насыщения, и его избыток удаляли путем многократного промывания неполярными углеводородами. Рентгенографически установлено, что молекулы мономеров лежат на поверхности глины «плашмя», т. е. характеризуются плоской ориентацией (табл. 2).

Из данных табл. 2 видно, что адсорбция мономерных соединений может быть предсказана на основании измерения дипольных моментов их молекул. Как и следовало ожидать, стирол и изопрен на монтморилоните практически не адсорбируются. В соответствии с этим не наблюдалась и их самопроизвольная полимеризация.

Полимеризация мономеров, образующих в глине внутренние «включенные» слои, при ее инициировании  $\gamma$ -излучением или радикальными инициаторами приводит в основном к образованию «включенных» полимеров, хотя одновременно образуется и некоторое количество полимерных продуктов на наружной поверхности частиц, очевидно, вследствие полимеризации в наружном адсорбционном слое. Блюмштейн установил, что для снижения количества «внешнего» полимера (т. е. для наиболее полного включения молекул мономерных соединений в межламеллярные слои) следует или выдержать субстрат в парах мономера при относительном давлении меньше чем 0,9 (метод *a*) или обработать заполненный «комплекс» неполярным растворителем, который не прони-

кал бы в межламеллярные слои и не мог бы поэтому экстрагировать включенный в них мономер (метод б).

Метод а был исследован на примере полимеризации метилакрилата. При этом показано, что насыщение объема почти точно соответствовало мономолекулярному слою молекул этого мономера, плоско ориентированных на ламелях и покрывающих всю внутреннюю поверхность (рис. 11).

Метод б дает аналогичный результат. На рис. 12 показана десорбция мономера (метилметакрилата) гептаном.

Различные количества полимерных продуктов, полученных указанным способом, экстрагировали из объема субстрата различными растворителями. В большинстве случаев 12—13% полимерных веществ при этом не отмывалось, что соответствовало одному молекулярному слою, внедренному между двумя ламелями.

Несколько работ того же автора<sup>29—32</sup> посвящено исследованию свойств таких двумерных включенных полимеров: вязкости, светорассеянию в растворах и микротактичности (изучалась методом ЯМР-спектроскопии) \*.

Здесь следует упомянуть также патент Ньюмана<sup>35</sup>, в котором описана полимеризация в присутствии органических пигментов и двуокиси титана. Пигменты дисперсировали в воде, затем добавляли мономерные вещества и полимеризовали в присутствии радикальных инициаторов. В результате такой обработки улучшалась способность пигментов к дисперсированию. Автор указывает, что осадительная полимеризация на пигментах протекает легче, чем полимеризация в адсорбционном слое, благодаря тому, что мономер растворяется в воде, в то время как образующийся полимер не растворяется.

Теперь рассмотрим процессы полимеризации на твердых поверхностях, содержащих ковалентно или ионно-связанные группы, способные к сополимеризации с различными мономерными соединениями. В результате такой полимеризации образуются макромолекулы, очень прочно связанные с подложкой. На рис. 13 приведена общая схема реакции.

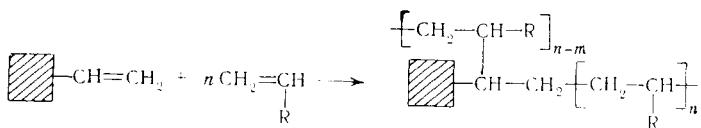


Рис. 13. Общая схема реакции сополимеризации на твердой поверхности

Рунге и др.<sup>36</sup> сообщили о реакции сополимеризации на винил-замещенных силикагелях. Последние были получены или путем согидролиза тетраметоксисилана и винилтритметоксисилана или взаимодействием силикагеля с винилтрихлорсиланом. Винильные группы, связанные с поверхностью силикагелей ковалентными связями, в присутствии свободно-радикальных инициаторов вступали в сополимеризацию с различными виниловыми мономерами — акриловой кислотой, стиролом, винил-

\* Исследование полимеризации в соединениях включения монтморилонита было выполнено также советскими исследователями<sup>33, 34</sup>, которые показали, что образующиеся в этих условиях полиакрилонитрил, полиакриловая кислота и полиметилметакрилат имеют синдиотактическую структуру. (Прим. ред. перевода).

сульфонатом натрия и 4-винилпиридином. Целью этих работ являлось получение на поверхности силикагелей химически связанных с ней полимерных соединений, обладающих ионообменными свойствами.

Гротенхуз<sup>37</sup> получил винил-замещенные образцы двуокиси титана и силикагелей путем взаимодействия поверхностных гидроксильных групп с винилизоцианатом. При этом образовывались винильные группы, присоединенные к твердым частицам через уретановые связи. После этого осуществляли сополимеризацию поверхностно-связанных винильных групп со стиролом, в результате которой получали полистирол, химически связанный с пигментом. Это приводило к существенному изменению характера поверхности последнего. Пигмент становился более гидрофильным и лучше диспергировался в органических средах.

Выполнены ряд исследований по включению в различные полимерные цепи методом сополимеризации молекул растворимых красителей, содержащих винильные группы. Эти работы здесь не обсуждаются, так как они не касаются реакций на твердых поверхностях.

Целью большинства рассмотренных работ был поиск таких условий присоединения макромолекул к твердым частицам, которые обеспечили бы практическое полное покрытие поверхности последних. Действительно, в некоторых из цитированных здесь работ четко показано, что нанесением полимерных соединений природа поверхности частиц может быть изменена (см. разд. VII). В связи с этим следует упомянуть статью Хауслейна и Фаллика<sup>38</sup>, посвященную пластикам, содержащим минеральные наполнители. С помощью специальной методики наполнители, в обычных условиях не являющиеся активными, были введены в линейный полиэтилен. Механические свойства этой системы существенно пре-восходили свойства чистого полимера. Твердые частицы были окружены слоем сшитого полиэтилена толщиной  $\sim 120$  Å. Этот слой характеризуется хорошим взаимодействием как с частицей наполнителя, так и с окружающей средой. Высказано предположение, что такого рода покрытия защищают границу раздела полимер — наполнитель, предотвращая появление трещин при механических воздействиях. Этим можно объяснить хорошие технологические свойства системы (см. <sup>38</sup>). Для достижения этих результатов необходимо выполнение следующих требований: а) соединение должно содержать группу, способную к полимеризации, и полярную группу, обеспечивающую связь с поверхностью минеральных частиц; б) соединение должно содержать две или более полимеризующиеся группы, которые обеспечивают формирование на минеральной поверхности сшитых полимерных структур; в) инициатор, вызывающий полимеризацию ненасыщенных соединений, одновременно должен обладать способностью присоединения к полимерной матрице.

#### IV. ПОЛИМЕРНЫЕ РЕАКЦИИ НА ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ, ИНИЦИИРОВАННЫЕ МЕХАНО-ХИМИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ

Под механическими процессами подразумеваются процессы, протекающие в результате расщепления ковалентных химических связей механическими воздействиями. Сильные ударные нагрузки, которые наблюдаются, например, в шаровых мельницах, способны вызывать гомолитическое расщепление связей и продуцировать таким образом свободные радикалы. Это явление сопутствует разрушению больших кристаллических агрегатов и непосредственно кристаллической решетки, которое происходит при размоле образцов в мельнице. Если измельчение проводят в присутствии полимеризуемых мономерных соединений,

то образующиеся на твердой поверхности свободные радикалы могут инициировать полимеризацию. Таким образом можно получать полимерные вещества, ковалентно связанные с твердыми поверхностями.

Арнетт и др.<sup>39</sup> осуществляли полимеризацию стирола на кремнеземе при помоле последнего в шаровой мельнице в атмосфере азота. Количество неэкстрагируемого полимера, остававшегося на поверхности со-



Рис. 14. Изменение удельной поверхности карбоната кальция (по БЭТ) в зависимости от времени измельчения. По <sup>42</sup>.



Рис. 15. Зависимость выхода полимера от времени измельчения: 1 — неэкстрагируемый полистирол; 2 — экстрагируемый полистирол; 3 — общее количество полистирола. По <sup>42</sup>.

ставляло  $\sim 1\%$ . Полученный порошок обладал сильными органофильтрующими свойствами. В аналогичных условиях была проведена полимеризация  $\alpha$ -метилстирола, акрилонитрила, бутадиена и хлоропрена. После обработки растворителями оставалось от 0,2 до 2% неэкстрагируемых полимерных продуктов. Данных, свидетельствующих о наличии ковалентных связей между полимерными цепями и твердой поверхностью, авторы не привели. Способность порошков инициировать полимеризацию сохранялась при выдерживании образцов на воздухе в течение нескольких часов, а при выдерживании их в атмосфере гелия или в вакууме — в течение 260 часов после помола.

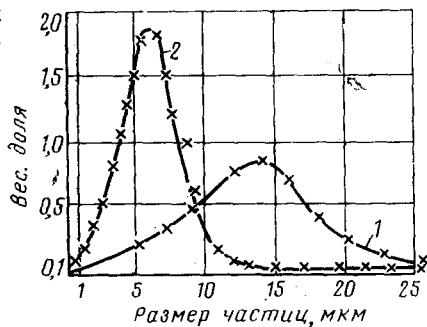


Рис. 16. Распределение размеров частиц карбоната кальция до (1) и после (2) обработки полистиролом. По <sup>42</sup>.

вывалось от 0,5 до 2,5% неэкстрагируемых полимерных продуктов. Полученные порошки обнаруживали четко выраженные органофильтрующие свойства.

Усков<sup>41</sup> сообщил об опытах по измельчению бентонита натрия в присутствии метилметакрилата. На порошке образовалось 22% полимерного продукта. Как указывает автор, образование гомополимерных веществ при этом не наблюдалось. При добавлении же к реакционной смеси перекиси бензоила гомополимеризация имела место.

Недавно опубликовано сообщение о полимеризации стирола на поверхности карбоната кальция<sup>42</sup>. Последний измельчали в шаровой мельнице в атмосфере азота. Рис. 14 показывает изменение удельной поверхности порошка в процессе помола. Затем к твердому порошку добавля-

ли водно-стирольную эмульсию. Реакция приводила к образованию на поверхности порошка как растворимого полимера, так и продукта, не растворяющегося в бензole (рис. 15). Этот продукт был выделен растворением карбоната кальция в соляной кислоте, его выход составлял 1—1,5%. Исследование распределения частиц по размерам в ксилоле показало, что в результате модифицирования диспергируемость порошка улучшилась (рис. 16).

Из приведенных в литературе результатов \* нельзя составить определенного представления о механизме процессов, включающих механо-химические реакции. Высказанное в начале этого раздела предположение о наличии ковалентных связей между образующимися макромолекулами и твердой поверхностью ни в одной из цитированных работ не получило прямых экспериментальных подтверждений. За исключением одного примера<sup>41</sup>, количество прочно связанного с твердой поверхностью полимера соответствовало адсорбционной способности этой поверхности. Аргументом в пользу протекания механо-химических процессов служит факт сохранения инициирующей способности измельченных образцов при длительном их хранении<sup>39</sup>.

## V. РАДИАЦИОННОХИМИЧЕСКОЕ ИНИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Харлан<sup>50</sup> сообщил о полимеризации олефинов на кремнеземе и активированном угле, инициированной действием  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучения. Полипропилен адсорбировали на твердой поверхности в виде мономолекулярного и полимолекулярного слоя, контролируя адсорбцию по парциальному давлению паров мономера. Облучение при комнатной температуре вызывало полимеризацию, протекающую в адсорбционном слое. Часть продукта экстрагировали кипящим ксилолом, после чего на поверхности кремнезема или активированного угля оставалось 2—4% неэкстрагируемого полипропилена. Авторы предполагают наличие ковалентных связей между полимером и твердой поверхностью, но доказательств этому не приводят. Содержание полимерных продуктов на поверхности сорбентов соответствовало бы порядку величины адсорбционной способности последних.

Цетлин и др. опубликовали работы<sup>20, 51-56</sup>, в которых исследована полимеризация различных мономерных соединений (метилметакрилата, стирола, акрилонитрила, винилхлорида и др.) на поверхности неорганических материалов (силикагель, аэросил и белая сажа, окислы металлов и соли, стекловолокна и кремнеземные волокна) при облучении последних в присутствии мономеров, находящихся в газообразном состоянии или в состоянии иенасыщенного пара. При этом на поверхности облучаемых частиц образовывалось в зависимости от условий опытов до 30—50 вес.% полимерных веществ. Эти продукты авторы характеризовали как «привитые», поскольку экстракцией горячими растворителями они не могли быть удалены с поверхности. Исследование кинетических закономерностей этого процесса показало, что решающую роль в нем игра-

\* Полимеризация и прививка на неорганических веществах в процессе их измельчения исследовалась в работах Каргина и Платз, опубликованных в 1959—1966 гг.<sup>43-49</sup>. В этих работах изучено большое число разнообразных систем и развиты представления о механизме механо-химических процессов, и, в частности, показано, что активными центрами, которые образуются на поверхности твердых частиц и инициируют полимеризацию, являются ион-радикалы. (Прим. ред. перевода).

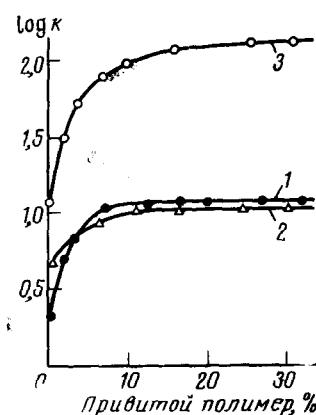


Рис. 17. Зависимость понижения скорости полимеризации ( $k$ ) от количества привитого полимера. Система 1:  $MgO$  + стирол; система 2: аэросил + стирол; система 3:  $MgO$  + метилметакрилат. По <sup>56</sup>.

ет адсорбция паров мономера на поверхности подложки. По мере образования привитого полимера приведенная скорость процесса (отношение непосредственно измеряемой скорости полимеризации к количеству мономера, адсорбированного на поверхности порошка) возрастает, достигая предельного значения при полном покрытии полимером исходной минеральной поверхности (рис. 17). Аналогичный процесс исследовали Таубман и др. <sup>42, 52</sup>, которые осуществляли радиационную прививочную полимеризацию стирола и метилметакрилата на дисперсных порошках карбоната кальция, окиси цинка и окиси магния и изучали влияние подобной обработки пигментов на свойства лакокрасочных покрытий, полученных на их основе.

Усков и др. <sup>53</sup> исследовали радиационную полимеризацию стирола и метилметакрилата в жидкой фазе в присутствии наполнителей — кремнезема, каолина и асбеста. Часть образующихся при этом полимерных продуктов не могла быть удалена с поверхности наполнителей экстракцией. Например, на поверхности кремнезема после обработки ацетоном оставалось 26 % полиметилметакрилата, после тщательной экстракции диметилформамидом — 5 %. Количество полистирола, остающегося на поверхности кремнезема после экстракции бензолом, составляло  $\sim 0,3\%$ . Полимеризация метилметакрилата при повышенной температуре привела к увеличению неэкстрагируемой фракции до 37 %. Это может служить указанием на радикальный характер процесса.

Ливингстон и Сенкус <sup>57</sup> исследовали влияние адсорбции фурана на его радиационную полимеризацию. Фуран адсорбировали на графите, регулируя степень заполнения поверхности парциальным давлением паров. Порошок облучали электронами энергии 6 Мэв, после чего удаляли непрореагировавший мономер и определяли количество образовавшегося полимера. Воспроизведимые результаты были получены лишь в случае мономолекулярного слоя. Полимер экстрагировали растворителями и исследовали методом ИК-спектроскопии. Из результатов спектроскопического исследования был сделан вывод об ориентирующем влиянии твердой поверхности на формирование полимера.

Недавно Хигашиде и др. <sup>58</sup> рассмотрели механизм радиационной полимеризации метилметакрилата на стеклянных порошках. После облучения порошка  $\gamma$ -излучением <sup>60</sup>Со методом ЭПР-спектроскопии определены свободные радикалы. Установлено образование трехкоординационного алюминия. После добавления метилметакрилата сигнал ЭПР облученного стекла исчезал, и через несколько часов появлялся новый сигнал, соответствующий радикалу полиметилметакрилата. Эти ради-

калы сохранялись в течение длительного времени (до 6 месяцев). На основании полученных результатов авторами предложена схема реакции, представленная на рис. 18. Первая ее стадия заключается в образовании на поверхности стекла под действием  $\gamma$ -излучения трехкоординационного алюминия. Затем образуются радикалы метилметакрилата, которые инициируют реакцию радикальной полимеризации. Механизм

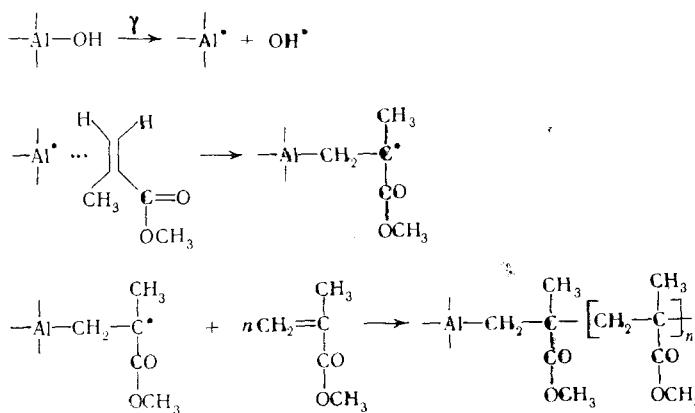


Рис. 18. Механизм радиационной полимеризации метилметакрилата на стекле

реакции обрыва кинетических цепей необычен, поскольку сигналы ЭПР радикалов наблюдаются в течение длительного времени. Полимер, полученный радиационно-химическим методом, сравнивали с полиметилметакрилатом, синтезированным обычным способом. Хроматографический и масс-спектрометрический анализ газообразных продуктов пиролизованных образцов в обоих случаях дал тождественные результаты, однако температуры деструкции образцов различались (200 и 185° соответственно).

## VI. ПОЛИМЕРНЫЕ РЕАКЦИИ НА ПОВЕРХНОСТЯХ УГЛЕРОДНОЙ САЖИ И ГРАФИТА

Доннет и др.<sup>59, 60</sup> и Краус и др.<sup>61</sup> исследовали термическую полимеризацию стирола в присутствии углеродной сажи. Они нашли, что вначале сажа ингибитирует полимеризацию, а затем наблюдается ускорение реакции. Некоторое количество образующегося полистирола оказывается прочно связанным с поверхностью сажи и не может быть удалено экстракцией. Возможно, что в термической полимеризации стирола участвуют функциональные группы, имеющиеся на поверхности сажи (карбоксильные, хиноидные и фенольные группы), однако механизм этой реакции остается неясным. Авторы пытались для его установления модифицировать различными путями поверхность сажи; например, взаимодействием с диазометаном и восстановлением боргидридом натрия. Но выяснить таким образом механизм полимеризации не удалось.

Опыты, проведенные Девинеем и Виттингтоном<sup>62</sup> с соединениями, меченными тритием, показали, что имеет место перенос водорода от разветвленного углеводорода на поверхность сажи. В результате этой реакции хиноидные группы на поверхности сажи восстанавливаются до фенольных групп. Наблюдаемое ингибирование полимеризации стирола возможно вызывается хиноидными группами, и ингибирование заканчивается после их превращения в результате передачи водорода в фенольные группы. Причина последующего ускорения реакций неясна. Воз-

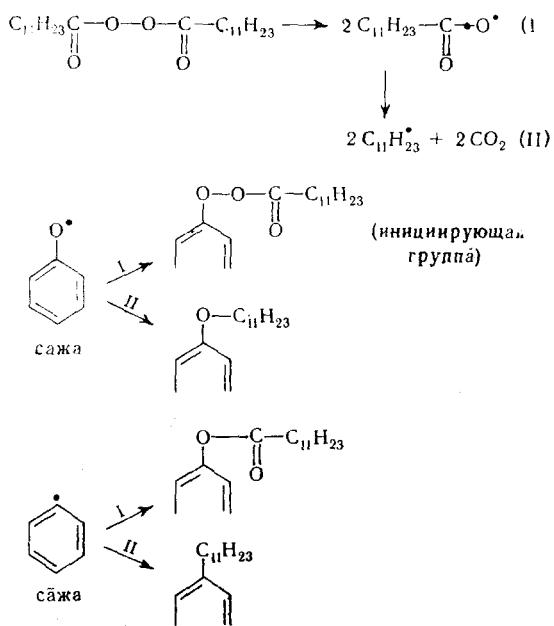
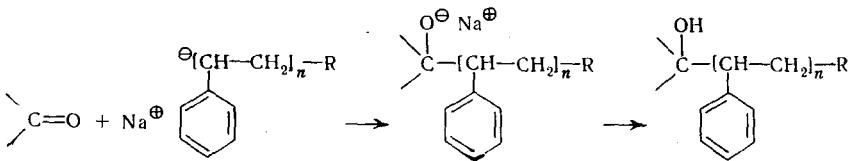
Рис. 19. Реакция перекиси лаурила с поверхностью сажи. По <sup>66</sup>.

Рис. 20. Образование связи между полистиролом и сажей на стадии обрыва реакционной цепи

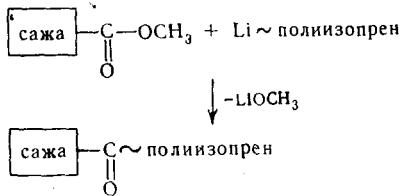


Рис. 21. Реакция «живого» полизопрена с сажей

можно, что взаимодействие полимерной цепи с поверхностью сажи ограничивает подвижность растущего радикала, вследствие чего должно произойти замедление реакции обрыва кинетической цепи (т. е. рекомбинации радикалов) и возрастание общей скорости полимеризации, подобно тому, как это наблюдается при гель-эффекте.

Исследования Доннета и др. <sup>63-66</sup> показали, что на поверхности сажи имеется большое число радикальных центров, способных реагировать с радикалами изобутиронитрила. Можно полагать, что радикалы полистирола также могут реагировать с этими центрами, что должно приводить к образованию привитых цепей.

Аналогичным образом сажа реагирует с перекисью лаурила<sup>66</sup>. Как показано на схеме рис. 19, в результате этой реакции могут образовываться четыре различных продукта. Только один из них — перлаурат — способен при термическом разложении продуцировать радикалы. Обработанная таким образом сажа была использована для инициирования полимеризации стирола. В результате этой реакции на поверхности сажи образовывалось до 20% связанного с нею полистирола. Если же смешивать с сажей независимо полученный полистирол, то после экстракции на ней остается только 10% полимера.

Описан еще один пример радикальной полимеризации в присутствии сажи<sup>67</sup>. Раствор акрилонитрила в метаноле смешивали с сажей и проводили полимеризацию при добавлении азоизобутиронитрила и щавелевой кислоты. Продукт реакции содержал 20—70% полимера. В результате образования на поверхности сажи полимерного покрытия значительно возрастала ее способность к диспергированию в диметилформамиде.

Миноура и Катано<sup>68</sup> исследовали прививочную полимеризацию виниловых мономеров на поверхности сажи при инициировании реакции комплексом сажи и щелочного металла в тетрагидрофуране. В результате полимеризации стирола на саже, обработанной натрием, был получен продукт, содержащий до 40% полистирола. Большой интерес представляет механизм присоединения полистирола к поверхности сажи. Для выяснения влияния на реакцию стадии обрыва кинетической цепи к саже добавляли «долгоживущий» полистирол. Полистирольные анионы реагировали с функциональными группами на поверхности сажи с образованием химических связей. На основании этих данных авторы сделали вывод, что около половины макромолекул связываются с поверхностью в актах обрыва, а другая половина — через активные центры сажи, инициирующие полимеризацию. На рис. 20 показан вероятный механизм реакции обрыва, приводящей к образованию ковалентных связей между полистиролом и поверхностью сажи.

Недавно опубликовано сообщение о прививке «живых» анионов полизопрена к саже<sup>69</sup>. Реакция протекает по схеме, приведенной на рис. 21. Исследования показали, что прививка полизопрена на сажу ограничена размерами макромолекул. Создается впечатление, что химическая реакция прекращается, когда на поверхности сажи заканчивается формирование монослоистого полимерного покрытия.

Описан еще один тип полимерной реакции на поверхности сажи<sup>70</sup>. Бензол в присутствии кислот Льюиса, например,  $AlCl_3$  и окисляющих агентов (хлорид меди) образует поли-*p*-фениленовые цепи, привитые к саже. Таким образом получены образцы, содержащие до 18% полимера, причем установлено, что удельная поверхность сажи (по БЭТ) в результате реакции уменьшается. Сажа, содержащая поли-*p*-фенилен, при диспергировании в масле дает суспензию, отличающуюся существенно меньшей вязкостью по сравнению с суспензией, полученной на основе необработанной сажи.

## VII. СВОЙСТВА СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ ПОРОШКОВ И ПОЛИМЕРНЫХ ВЕЩЕСТВ

В этом разделе рассматриваются некоторые исследования, касающиеся главным образом свойств систем, включающих твердые порошки и полимерные вещества. Результаты работ, где изучались химические реакции в таких системах, частично уже обсуждены в предыдущих разделах.

Можно привести типичный случай изменения свойств смеси полимер — сажа в результате протекания поверхностных реакций. Такашина и Аида<sup>54</sup> исследовали реологические свойства системы углеродная сажа — полибутилакрилат. Сопоставлены свойства смеси сажи с полибутилакрилатом в монометилгликолевом эфире (а) со свойствами ком-

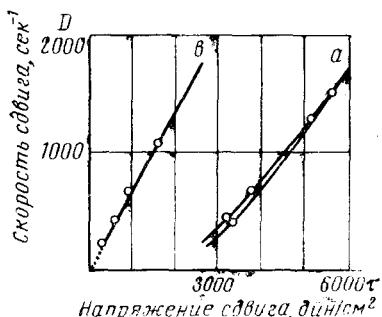


Рис. 22. Зависимость скорости деформирования напряжения в системе сажа — полибутилакрилат. По<sup>54</sup>.

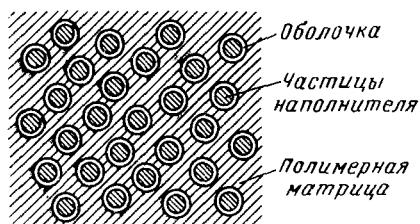


Рис. 23. Схематическое изображение взаимодействия в системе полимер — наполнитель. По<sup>38</sup>.

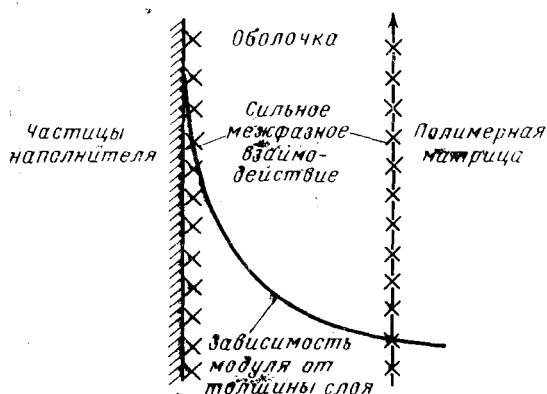


Рис. 24

Рис. 24. Схема сглаживания скачка в механических свойствах на границе раздела полимер — наполнитель. По<sup>38</sup>.

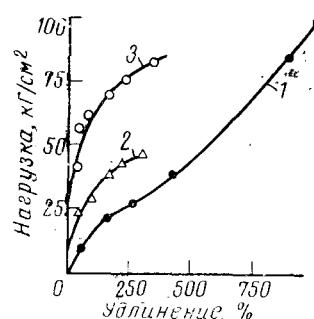


Рис. 25

Рис. 25. Диаграммы растяжения пленок, содержащих пигмент: 1 — пленка, не содержащая пигмента; 2 — пленка, содержащая  $Fe_2O_3$ ; 3 — пленка, содержащая  $Fe_2O_3$ , предварительно обработанный стиролом. По<sup>55</sup>.

позиции того же состава, полученной полимеризацией бутилакрилата в присутствии сажи (рис. 22, б). В то время, как смесь а характеризуется неньютоновским поведением с конечным значением предельного напряжения сдвига, смесь б характеризуется чисто ньютонаской вязкостью. Различие в реологическом поведении этих двух образцов может быть объяснено разным типом взаимодействия между поверхностью сажи и окружающей полимерной средой.

Работа Хауслейна и Фалликса<sup>38</sup> посвящена исследованию свойств пластиков, наполненных минеральными порошками. Методика получения наполненных образцов включала предварительное нанесение на поверх-

ность частиц наполнителя тонкого слоя сшитого полимера, который обеспечивал достаточно прочную связь между минеральной поверхностью и полимерной матрицей. Структура наполненного образца схематически представлена на рис. 23. Промежуточный слой, обволакивающий минеральные частицы, сглаживал разкий скачок в механических свойствах на границе между этими частицами и полимерной средой (рис. 24). Вследствие этого напряжения, обычно концентрирующиеся на поверхности частиц, делокализуются, что снижает вероятность разрушения материала. Конкретной задачей этого исследования было повышение жесткости и прочности полиэтилена наполнением его дешевыми минеральными наполнителями (табл. 3). Наполненный полиэтилен можно перерабатывать обычными способами формирования термопластов.

ТАБЛИЦА 3

Влияние наполнения на жесткость (модуль упругости) и прочность (ударная вязкость по Изоду) полиэтилена

Тип наполнителя	Ненаполненный	Каолин	Обработанный каолин
Содержание наполнителя, вес. %	0	40	40
Модуль упругости $\text{kГ/см}^2 \cdot 10^{-3}$	6,6	16,1	13,6
Ударная вязкость по Изоду $\text{м} \cdot \text{кг/см}$	0,42	0,02	0,46

Таубман и др.<sup>55</sup> полимеризовали стирол механо-химическим методом в условиях помола  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . После этого модифицированный пигмент диспергировали в пленкообразующем полимере и исследовали кривые растяжения. Как показано на рис. 25, необработанный пигмент лишь слабо влияет на механические свойства пленки. После же обработки указанным способом усиливающее действие пигмента существенно возрастает.

\* \* \*

Результаты рассмотренных в обзоре исследований показывают широкие возможности проведения полиреакций с участием твердых поверхностей. Механизм такого рода реакций в большинстве случаев неясен, и можно лишь высказывать предположения, исходя из механизма аналогичных реакций, протекающих в обычных условиях.

К сожалению, во многих случаях в публикациях не приведены данные о количестве полимерных продуктов, образующихся при таких реакциях на твердой поверхности. В связи с этим остается неясным, насколько это количество превосходит количество полимерных веществ, которые могут высаживаться на соответствующих поверхностях в процессах адсорбции. Сравнительные исследования такого характера представили бы большой интерес. Также большое значение имели бы работы по изучению состояния макромолекул, связанных с поверхностью, как это видно, например, из данных, полученных Крокером<sup>18</sup>. Необходимы, кроме того, детальные исследования технологических свойств пигментов и наполнителей, модифицированных методом полиреакций, и сопоставление их свойств со свойствами немодифицированных порошков и порошков, модифицированных адсорбционным методом.

Полимерные материалы, наполненные дисперсными порошками,— пластмассы и лако-красочные покрытия,— представляют лишь один тип наполненных материалов. Вместе с тем полимерные реакции на твердых поверхностях могут иметь большое значение и в технологии получения слоистых армированных материалов и материалов, наполненных волокнами.

#### ЛИТЕРАТУРА \*

1. H. P. Boehm, *Angew. Chem.*, **78**, 617 (1966).
2. K. A. Hofmann, *Anorganische Chemie*, Verlag Vieweg, Braunschweig, 1918, стр. 287.
3. H. P. Boehm, E. Diehl, W. Heck, R. Sappok, *Angew. Chem.*, **76**, 742 (1964).
4. D. S. Villars, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3655 (1948).
5. P. C. Carmann, *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 964 (1940).
6. G. W. Sears, мл., *Anal. Chem.*, **28**, 1981 (1956).
7. W. M. Heston, R. K. Iler, G. W. Sears, мл., *J. Phys. Chem.*, **64**, 147 (1960).
8. B. K. Iler, Ам. пат. 2657149 (1933).
9. W. Stoeber, *Kolloid Ztschr.*, **149**, 39 (1956).
10. H. W. Kohlschuetter, P. Best, G. Wirzling, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **285**, 236 (1956).
11. G. Wirzling, H. W. Kohlschuetter, *Ztschr. anal. Chem.*, **198**, 270 (1963).
12. M. Herrmann, *Dissertation*, University of Heidelberg, 1965.
13. R. K. Iler, Ам. пат. 2376133 (1967).
14. H. G. G. Dekking, *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 1641 (1965).
15. H. G. Dekking, *Там же*, **11**, 23 (1967).
16. K. Nollen, V. Kaden, K. Hamann, *Angew. Makromol. Chem.*, **6**, 1 (1969).
17. T. E. Lipatova, I. S. Skoryunina, *J. Polymer Sci.*, **C16**, 2341 (1967).
18. R. Kroker, K. Hamann, *Angew. Makromol. Chem.*, **13**, 1 (1970).
19. A. Hilt, J. Trivedi, K. Hamann, *Makromol. Chem.*, **89**, 177 (1965).
20. S. Horigushi, M. Makumura, Y. Abe, *Belg. Pat.* 637, 190 (1963).
21. N. Fery, K. Hamann (неопубликованные результаты).
22. J. Wartmann, H. Deucl, *Helv. chim. acta*, **42**, 1160 (1959).
23. M. Schneider, *Dissertation*, Heidelberg, 1962.
24. H. Z. Friedlander, *J. Polymer Sci.*, **C**, **4**, 1291 (1963).
25. H. Z. Friedlander, C. Fink, *J. Polymer Sci.*, **B**, **2**, 476 (1964).
26. A. Blumstein, *Bull. Soc. Chim.*, **1961**, 899.
27. A. Blumstein, *J. Polymer Sci.*, **A**, **3**, 2653 (1965).
28. A. Blumstein, *Там же*, **A**, **3**, 2665 (1965).
29. A. Blumstein, *Там же*, **B**, **3**, 927 (1965).
30. A. Blumstein, F. W. Billmeyer, *Там же*, **A2**, **4**, 465 (1966).
31. A. Blumstein, A. C. Walterson, *Там же*, **B**, **6**, 69 (1968).
32. A. Blumstein, R. Blumstein, Th. H. Vanderspurt, *J. Colloid Interface Sci.*, **31**, 236 (1969).
- 33\*. О. Л. Главати, Л. С. Полак, В. В. Щекин, *Нефтехимия*, **3**, 906 (1963).
- 34\*. О. Л. Главати, Л. С. Полак, *Радиационная химия полимеров*, «Наука», 1966 стр. 78.
35. P. Newman, Ам. пат. 3133893 (1964).
36. F. Runge, H. Ehrhardt, G. Penndorf, *Makromol. Chem.*, **81**, 68 (1965).
37. T. A. T. Grotenhuis, Ам. пат. 2780612 (1957).
38. R. W. Hausslein, G. J. Fallick, *Appl. Polymer Symposia*, **11**, 110 (1969).
39. L. M. Arnett, мл., Ам. пат. 2798732 (1955).
40. R. E. Benson, Ам. пат. 2749248 (1956).
41. И. А. Усков, *Высокомол. соед.*, **2**, 926 (1960).
42. А. В. Таубман, L. P. Janova, G. S. Blyskosch, *IUPAC Meeting, Budapest*, 1969, **4** (9/28), 277.
- 43\*. В. А. Кагин, Н. А. Платэ, *Высокомол. соед.*, **1**, 330 (1959).
- 44\*. Н. А. Платэ, В. В. Прокопенко, В. А. Кагин, *Там же*, **1**, 1713 (1959).
- 45\*. В. А. Кагин, Н. А. Платэ, *J. Polymer Sci.*, **52**, 155 (1961).
- 46\*. Н. А. Платэ, Докт. диссерт., МГУ, Москва, 1966.
- 47\*. Б. Л. Цетлин, Л. И. Плотникова, С. Р. Рафиков, П. Я. Глазунов, *Труды II Всесоюзн. совещ. по радиационной химии*, Изд. АН СССР, М., 1962 г., стр. 497.

\* Звездочкой намечены ссылки, добавленные редакторами перевода.

- 48\*. Б. Л. Цетлин, *Industrial uses of large radiation sources*, IAIЕ, Vienna, 1963, стр. 289.
- 49\*. Б. Л. Цетлин, А. В. Власов, И. Ю. Бабкин, *Радиационная химия полимеров*, «Наука», М., 1973, стр. 108—186.
50. J. W. Hartlan, Ам. пат. 3386651 (1968).
51. Б. Л. Цетлин, Л. И. Плотникова, С. Р. Рафиков, П. Я. Глазунов, Авт. свид. СССР, № 140985 (приоритет 23 апреля 1960 г.), Бюл. изобр., 1961, № 17.
52. Г. С. Блыскош, Л. П. Янова, А. Б. Таубман, *Лакокр. матер. и их применение*, 4, 36 (1967).
53. И. А. Усков, Л. И. Тертих, В. П. Соломко, Ю. Н. Пилищук, *Высокомол. соед.*, 8, 24 (1966).
54. N. Takaskina, T. Aida, *J. Appl. Polymer Sci.*, 12, 1109 (1968).
55. А. Б. Таубман, Г. С. Блыскош, Л. П. Янова, *Лакокр. матер. и их применение*, 3, 10 (1966).
56. Ю. Л. Морозов, Л. И. Плотникова, С. Р. Рафиков, Б. Л. Цетлин, *Высокомол. соед.*, 9, 825 (1967).
57. H. K. Livingston, R. Senkus, *J. Polymer Sci.*, B, 7, 635 (1969).
58. F. Higashide, Y. Kanazawa, *IUPAC Meeting, Budapest*, 1969, 4, (9/46).
59. J. B. Donnet, G. Henrich, *J. Polymer Sci.*, 46, 277 (1960).
60. J. B. Donnet, W. Goldreich, G. Henrich, G. Riess, *Rev. Gen. Caoutchouc*, 41, 519 (1964).
61. G. Kraus, J. T. Gruver, K. W. Rollmann, *J. Polymer Sci.*, 36, 564 (1959).
62. M. L. Deviney, L. F. Whittington, *Rubber Chem. Technol.*, 41, 382 (1968).
63. J. B. Donnet, G. Henrich, *Bull. soc. chim. France*, 1960, 1609.
64. J. B. Donnet, *Rev. Gen. Caoutchouc*, 38, 1803 (1961).
65. J. B. Donnet, *Там же*, 39, 583 (1962).
66. J. B. Donnet, *IUPAC Meeting, Budapest*, 1969, 4, 201 (9/10).
67. P. J. Corbiere, J. B. Rosset, Пат. ФРГ 1116406 (1958).
68. Y. Minoura, M. Katan, *J. Appl. Polymer Sci.*, 13, 2057 (1969).
69. E. Papirer, N. van Tao, J. B. Donnet, *J. Polymer Sci.*, B 9, 199 (1971).
70. P. Aboytes, J. Iannicelli, Ам. пат. 3335020 (1967).

Научно-исслед. ин-т пигментов и лаков,  
Штутгарт, ФРГ