

УДК 541.64 : 542.952

**ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЕ НАПОЛНЕНИЕ МЕТОДОМ  
РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КАК СПОСОБ  
ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ***Иванчев С. С., Дмитриенко А. В.*

Дан обзор работ, посвященных полимеризации мономеров в присутствии диспергированных наполнителей. Особое внимание обращено на системы, где происходит полимеризация, сопровождающаяся образованием химической связи между полимерной матрицей и наполнителем. Проведена систематизация и анализ способов полимеризационного наполнения и получения наполненных полимерных композиций; обсуждены особенности и общие закономерности радикальной полимеризации, инициированной с поверхности твердой фазы, чаще всего с поверхности диспергированных неорганических наполнителей. Рассмотрены случаи улучшения физико-механических и эксплуатационных свойств композиций, обусловленные образованием химической связи между полимерной матрицей и наполнителем.

Библиография — 127 ссылок.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

I. Введение	1178
II. Способы полимеризационного наполнения полимеров методом радикальной полимеризации	1180
III. Особенности полимеризации, инициируемой с поверхности твердой фазы	1194

**I. ВВЕДЕНИЕ**

В последние годы все более широкое применение в различных областях техники приобретают наполненные полимерные композиции [1, 2]. Введение в полимерную фазу твердых дисперсных или волокнистых веществ неорганической или органической природы позволяет не только существенно снизить стоимость полимерных материалов за счет использования доступных и дешевых наполнителей; часто путем введения наполнителей достигается усиление материалов, т. е. улучшение их физико-химических, механических, термических, электрических, фрикционных и прочих свойств. При этом появляется возможность замены дорогих конструкционных пластмасс (полиамидов, полиэфиров) менее дорогими наполненными полимерами [3—5].

В общем объеме потребляемых наполнителей все большая доля приходится на дешевые и доступные минеральные наполнители, причем их ассортимент постоянно расширяется [2, 6, 7]. Так, предполагается, что в США применение наполнителей для пластмасс возрастет с 1,06 млн. т в 1975 г. до 15 млн. т в 2000 г., в том числе: карбонатов (в основном мела, млн. т) с 0,7 до 9,0, асбеста с 0,18 до 1,7, гидроокиси алюминия с 0,05 до 1,6, талька с 0,04 до 1,8, целлюлозы с 0,4 до 0,5, силикатов с 0,025 до 0,5, стекла с 0,1 до 0,2.

Отметим, что критерием рентабельности наполненных композиций является не их абсолютная стоимость (композиция может быть дороже матричного полимера), а разница в стоимости по отношению к заменяемому материалу. Поэтому в композициях на основе достаточно дешевых полимеров иногда используются наиболее дорогие, но обладающие наивысшим армирующим эффектом наполнители, например карбо волокно [8, 9].

Важнейшим фактором, определяющим усиливающее действие наполнителей в полимерах, является адгезия полимеров по отношению к поверхности наполнителей [1, 10, 11], зависящая от адсорбционных и химических связей между поверхностью наполнителя и полимерной

матрицей. Взаимодействие полимера с поверхностью наполнителя определяет характер деформации и разрушения наполненного полимера и многие другие свойства. Следует отметить, что в общем случае органические полимеры, как правило, плохо совмещаются с неорганическими наполнителями.

Одним из путей улучшения адгезии может быть использование третьего компонента (аппрета), образующего промежуточный слой между полимерной матрицей и наполнителем [1]. Такой подход удобно реализовать на стадии переработки полимера путем аппретирования наполнителя перед смешением его с полимером. Во многих случаях для достижения необходимого эффекта приходится применять дорогостоящие аппреты сложной структуры [12, 13]. При этом оборудование и технология смешения, в ряде случаев специфичные для определенной комбинации полимер — наполнитель, должны выбираться с учетом абразивного действия наполнителя, что часто становится ключевым моментом при решении проблемы получения наполненных композиций [7].

Механизм усиливающего действия наполнителей в наполненных композициях пока до конца не выяснен [14—17]. Распространенным является представление, что различие в величинах модулей упругости полимерной матрицы и наполнителя является причиной «концентрации» разрушающего напряжения на границе раздела между полимерной массой и частицей наполнителя [18, 19]. Это явление устранимо, если частица наполнителя капсулирована в прочно связанной с ней полимерной фазе, обладающей модулем упругости, близким по значению к модулю наполнителя. В роли такой капсулы может выступать, по мнению авторов [18], слой полимерной матрицы, связанный ковалентными связями с частицей наполнителя.

Наряду с улучшением физико-механических и эксплуатационных свойств композиции при образовании химической связи между полимерной матрицей и наполнителем в ряде работ отмечается возможность улучшения реологических характеристик расплава композиции и ее перерабатываемости [20].

Наиболее распространенные методы, обеспечивающие возникновение химической связи между полимерной матрицей и наполнителем, заключаются во введении наполнителя в полимер на стадии его переработки с использованием аппретов или функциональных групп, находящихся на поверхности наполнителя и полимерной матрицы [1]. Однако наибольший интерес представляет метод полимеризационного наполнения, реальный вариант которого недавно предложен и реализован Ениколоповым [21—22]. Суть его сводится к полимеризации мономера в присутствии диспергированного наполнителя с нанесенной на его поверхность каталитической системой. В этом случае легко обеспечить капсулирование наполнителя в полимерной «рубашке».

Преимущество полимеризационного наполнения как способа получения композиции заключается в легкости дозировки компонентов, в исключении из технологической схемы ряда операций, связанных с аппретированием наполнителя и гомогенизацией компонентов.

В последнее время появилось достаточно много литературных данных, касающихся различных способов полимеризационного наполнения методом радикальной полимеризации; выявлен ряд специфических особенностей полимеризации виниловых мономеров, сопровождающейся образованием полимера, химически связанного с поверхностью наполнителя. Однако систематизация этих данных до сих пор не было осуществлено. Обзор Крокера и др. [23] частично отражает существо вопроса, но интенсивное развитие данной области в последние годы делает необходимым существенно дополнить и проанализировать этот материал.

Цель настоящей работы — систематизация и анализ описанных в литературе способов полимеризационного наполнения и получения наполненных полимерных композиций. Обсуждены общие закономерности

радикальной полимеризации, инициированной с поверхности твердой фазы, чаще всего с поверхности диспергированных неорганических наполнителей.

## II. СПОСОБЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОГО НАПОЛНЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Наиболее ранние сообщения о возможности получения химически связанных с поверхностью минеральных наполнителей полимеров непосредственно на стадии полимеризации связаны с инициированием процесса механохимическими реакциями. Такая возможность реализуется при использовании наполнителей, подвергнутых истиранию, расщеплению с помощью разнообразных аппаратов для измельчения твердых веществ. Образующиеся при этом на поверхности наполнителя активные центры могут инициировать полимеризацию.

Одним из первых в этой области появилось сообщение [24] о полимеризации стирола,  $\alpha$ -метилстирола, бутадиена и хлоропрена в процессе помола кремнезема в шаровой мельнице в атмосфере азота; количество неэкстрагируемого полимера было  $\sim 0,2-2\%$ . Привитые к поверхности наполнителя полимеры получены [25] в результате полимеризации ряда мономеров при помоле двуокиси титана. В работе [26] привитые полимеры получены при вибрации мономерных образцов, наполненных окислами металлов III или VIII группы. Вибрация высушенного бентонита натрия в присутствии метилметакрилата [27] приводит к полимеризации и образованию химически связанного с наполнителем полимера (выход до  $22\%$ ); при этом гомополимер не образуется. При добавлении же к реакционной смеси перекиси бензоила имела место гомополимеризация.

Характерно, что в упомянутых выше работах нет ни прямых доказательств наличия ковалентных связей между макромолекулами и твердой поверхностью, ни представлений о механизме процессов, включающих механохимические реакции. Тем не менее Крокер [23] допускает, что ответственными за инициирование полимеризации являются радикалы, образующиеся на твердой поверхности в результате гомолитического расщепления химических связей механическими воздействиями. Однако в ряде работ Каргина, Платэ [28—31] и Цетлина [32, 33] показано, что активными центрами, которые образуются на поверхности твердых частиц в процессе их измельчения и инициируют полимеризацию, являются ион-радикалы.

Систематические исследования процесса механохимической привитой полимеризации на разнообразных твердых поверхностях различных мономеров, проведенные в работах [34—37], позволили их авторам установить ряд общих закономерностей, на основе которых в [38] предложен механизм процесса прививки. Прививка осуществлялась в процессе диспергирования грубодисперсных порошков (карбонат кальция, сульфат бария, ионные монокристаллы —  $\text{NaCl}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{CaF}_2$ ; окись магния, окись железа, графит, аморфные стекла, кварц, металлы, полимеры) в вибромельнице в присутствии мономера на воздухе или на порошках и сколах монокристаллов, получаемых на воздухе или в аргоне с последующим совмещением образца с мономером (стирол, метилметакрилат).

Авторы работ [34—38] сделали следующие выводы. Степень прививки количественно зависит от природы поверхности; однако прививка не обнаруживает специфичности и происходит на поверхности самых различных по структуре и химическим связям твердых тел. Образование наряду с привитым полимером гомополимера не связано с полимеризацией, а является следствием отрыва и перехода в раствор части слоя сформировавшихся привитых макромолекул. Некоторая часть гомополимера может образоваться в результате радиационного воздействия электронной эмиссии [39], причем влияние электронной эмиссии может проявиться лишь при диспергировании наполнителя непосредственно в

присутствии мономера. Постэффект в иницировании полимеризации сохраняется в течение длительного времени, на несколько порядков превышающего продолжительность эмитирования электронов.

Основной вывод, сделанный в цикле работ [34—39], заключается в том, что механохимическое иницирование полимеризации происходит по свободно-радикальному механизму. Роль центров, стимулирующих иницирование полимеризации, могут играть и свободные (статические) заряды, возникающие при измельчении твердого тела и сохраняющиеся на свежееобразованной поверхности очень длительное время после окончания электронной эмиссии.

Некоторые дополнительные представления о механизме привитой полимеризации при механохимическом способе иницирования можно получить из недавно опубликованных работ [40—42]. Изучая полимеризацию стирола на свежееобразованной поверхности NaCl, KCl, LiF [40, 42] и сланцев различного происхождения [41], авторы пришли к выводу, что полимер прививается на отрицательно заряженных центрах кристаллов [40, 42] и на заряженных дефектах на поверхности сланцев [41].

Как видно из изложенного выше, несмотря на возрастающий интерес к механохимическому иницированию привитой полимеризации, вопрос о механизме иницирования и процесса образования привитого полимера пока до конца не выяснен.

Механохимический метод активации поверхности твердых неорганических веществ для иницирования привитой полимеризации не является единственным. Так, в [28] достигнуто чрезвычайно эффективное иницирование полимеризации молекулярными пучками кристаллических веществ. В работе [43] установлена возможность полимеризации метилметакрилата и стирола с использованием поверхностной энергии образцов из окислов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , имеющих атомарно чистую гидратированную поверхность. Такая «ненасыщенная» поверхность твердого неорганического вещества, свободная от посторонних адсорбционных слоев, в силу большого избытка свободной энергии обладает значительной реакционной способностью, что обуславливает легкость хемосорбции мономера и последующее иницирование его полимеризации активными центрами поверхности (ионного или радикального характера) [29]. Полимеризацию проводили в слое мономера, нанесенного на поверхность либо из раствора, либо из паровой фазы. Авторы [43] предполагают, что полимеризация метилметакрилата сопровождается прививкой полимера к поверхности, судя по количеству неэкстрагируемого полимера (80—90%). Однако прививки полистирола в отличие от полиметилметакрилата обнаружено не было. Поэтому наличие неэкстрагируемого полиметилметакрилата, по нашему мнению, скорее всего связано не с образованием ковалентных связей полимер — наполнитель, а с хемосорбцией полимера на поверхности окислов с образованием

карбоксилат-ионов типа  $\left( \text{R}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right)^- \text{Me}^+$ , в результате ИК-спектро-

скопических исследований обнаружена [43] хемосорбция метилметакрилата как на гидратированной, так и на атомарно чистой поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Интересный метод активации поверхности минеральных наполнителей с целью осуществления полимеризационного наполнения предложен в работе [44], где сообщается о способности стирола и этилвинилового эфира полимеризоваться на поверхности  $\text{SiO}_2$  (в форме аэросила), активированной с помощью плазмы. При этом выход полимеров больше, если активацию проводить не аргоновой, а кислородной плазмой. Средняя молекулярная масса продуктов равна  $4 \cdot 10^3$ ; основная часть образующегося полимера привита к  $\text{SiO}_2$ .

Один из первых результативных методов получения полимеров, привитых на поверхность наполнителей, основан на использовании радиационного облучения. Так, сообщается о получении привитого полисти-

ТАБЛИЦА 1

Результаты полимеризации [45] стирола и метилметакрилата на предварительно облученной поверхности наполнителя

Мономер	Наполнитель	Выход привитого полимера			s
		$w_1$	$w_2$	$10^4 w_3$	
Метилметакрилат	силикагель	0,06	0,57	12,7	450
Метилметакрилат	Woelm	0,03	0,40	8,9	—
Метилметакрилат	Sikron	0,0008	0,0035	5,8	6
Метилметакрилат	CaCO <sub>3</sub>	0,003	0,009	14,5	1,5
Стирол	силикагель	0,05	0,19	4,1	—
Стирол	кальцит	0,00	0,0045	7,3	—

Обозначения,  $w_1$  и  $w_2$  — выходы при использовании необлученной поверхности и при постполимеризации, г/г наполнителя;  $w_3$  — выход при постполимеризации, г/м<sup>2</sup>; s — удельная поверхность, м<sup>2</sup>/г наполнителя.

рола и полиметилметакрилата на предварительно облученной  $\gamma$ -радиацией поверхности разнообразных минеральных наполнителей [45, 46]. Согласно [45],  $\gamma$ -облученные наполнители имеют реакционные центры, способные «жить» до 20 суток и расположены исключительно на поверхности. Количество привитого полимера, приходящегося на единицу площади, в случае разных наполнителей имеет примерно одинаковый порядок (табл. 1); гомополимер при этом практически не образуется.

В серии работ [46—63] исследована непосредственно инициируемая  $\gamma$ -радиацией полимеризация в присутствии наполнителей. Реакция осуществляется в слое мономера, адсорбированном из газовой фазы на поверхности образца минерального наполнителя (силикагель, аэросил). Предполагается, что ответственными за прививку полимера в данном случае являются поверхностные силанольные группы [47—49]. Полимеризация винилацетата и акрилонитрила на поверхности неорганических наполнителей интерпретируется [47, 48] как ингибированная реакция, протекающая в условиях, когда концентрация малоэффективного ингибитора — поверхностных гидроксильных групп, участвующих в вырожденной передаче цепи, велика. Допускается возникновение под действием облучения поверхностных радикалов  $\text{>SiO}\cdot$  и  $\text{>Si}\cdot$ , что может приводить к образованию привитых полимеров [50].

В отличие от ранее опубликованной работы [51] в [52] отмечается, что при полимеризации винилацетата и акрилонитрила, адсорбированных из паровой фазы на поверхность аэросила, уже на начальной стадии образуются значительные количества ( $\sim 50\%$ ) полимера, непривитого к поверхности, что, по мнению авторов, обусловлено возникновением в системе в результате радиолиза силанольных групп низкомолекулярных радикалов  $\text{H}\cdot$  и  $\text{OH}\cdot$ , химически не связанных с твердым телом-подложкой. Определенную роль в образовании непривитого полимера могут играть радикалы, возникающие при передаче цепи к мономеру [48], в то время как роль радикалов, образующихся за счет прямого поглощения энергии излучения адсорбированным мономером, по-видимому, не велика [47, 48].

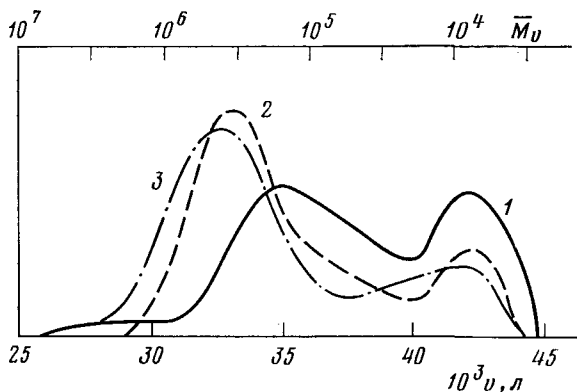
Авторы работы [53] отмечают значительное влияние процессов адсорбции — десорбции на формирование полимерной фазы на твердой подложке в таких системах. В работе [54] количество стирола, адсорбированного на силикагеле, изменяли от значения, соответствующего менее чем монослою, до уровня равномерной адсорбции. Показано, что скорость привитой полимеризации и ММР (рис. 1) образовавшегося полимера изменяется в зависимости от количества адсорбированного стирола; максимальная эффективность прививки достигнута в условиях монослойной адсорбции.

Обнаружено [55] значительное изменение кинетических параметров полимеризации винилацетата, адсорбированного на аэросиле, по сравнению с жидкофазной полимеризацией: константы скорости роста

цепи и бимолекулярного обрыва уменьшаются соответственно на 1—1,5 и на 5 порядков.

Японские исследователи [46, 49, 54, 56—62], считая ответственными за прививку поверхностные силанольные группы, придерживаются несколько иной точки зрения относительно механизма привитой радиационно-индуцированной полимеризации. При изучении полимеризации стирола и метилметакрилата в присутствии силикагеля и аэросила они установили, что во всем диапазоне мощности дозы образование как привитого, так и гомополимера происходит одновременно и по ионному, и по радикальному механизмам. Этот вывод сделан на основании анализа кривых ГПХ, которые и в случае привитого полимера, и в случае гомополимеров носят бимодальный характер, а также при изучении

Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение (ММР) привитого к силикагелю полистирола, полученного за 1 час при мощности дозы  $1 \cdot 10^6$  рад/ч при разном количестве адсорбированного на наполнителе мономера: 1—0,5; 2—1; 3—3 монослоя [54] ( $v$  — объем элюента)

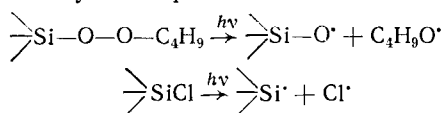


влияния на характер пиков ГПХ мощности дозы и температуры реакции [57, 60], присутствия ингибиторов радикальных и ионных реакций [61, 62]. Анализ результатов полимеризации стирола в присутствии различных наполнителей (аэросил, силикагель) позволил сделать вывод о том, что примеси и микропористость не влияют на механизм реакции [59].

Во всех работах отмечается, что выход гомополимера всегда превышает выход привитого полимера, а молекулярная масса привитого полимера выше (рис. 2), чем гомополимера. Привитой полимер, образованный по радикальному механизму, имеет более высокую молекулярную массу, чем полимер, образованный по ионному механизму. Отмечается, что в присутствии наполнителей (аэросил, силикагель, окись алюминия) скорость полимеризации выше, чем в их отсутствие. Предполагают, что это ускорение связано с возбуждением молекул мономера или растущей цепи путем передачи энергии от наполнителя [55, 58].

С практической точки зрения небезынтересно, что при  $\gamma$ -облучении смеси силикагеля и стирола образуется больше привитого полимера, чем в случае прививки стирола на предварительно облученный силикагель [63].

В работе [64] осуществлена фотохимическая парофазная привитая полимеризация акрилонитрила, метилметакрилата и стирола на аэросиле с перекисным покрытием, которое получено при использовании гидроперекиси *трет*-бутила в условиях, описанных в [65]. Полимеризацию акрилонитрила осуществляли также на аэросиле с хлорсилированным покрытием [66] и на аэросиле с адсорбированными на нем хинонами [67]. В результате анализа данных ИК-спектроскопических и гравиметрических исследований авторы [64, 66] пришли к выводу, что при действии УФ-света на модифицированный кремнезем происходит фотохимическое разложение перекисного и хлорсилированного покрытия с образованием соответствующих радикалов:



$$\begin{array}{l} \text{>Si-O}\cdot + n \text{CH}_2=\underset{\text{CN}}{\text{CH}} \rightarrow \text{>Si-O-}(\text{--CH}_2\text{--}\underset{\text{CN}}{\text{CH}}\text{--})_n\text{--} \\ \text{>Si}\cdot + n \text{CH}_2=\underset{\text{CN}}{\text{CH}} \rightarrow \text{>Si-}(\text{--CH}_2\text{--}\underset{\text{CN}}{\text{CH}}\text{--})_n\text{--} \end{array}$$

Рис. 2. Зависимость  $M_n$  полистирола от дозы облучения ( $D$ ): 1 — полистирол, привитый к силикагелю; 2 — гомополимер; 3 — полимер, полученный в отсутствие наполнителя [56]

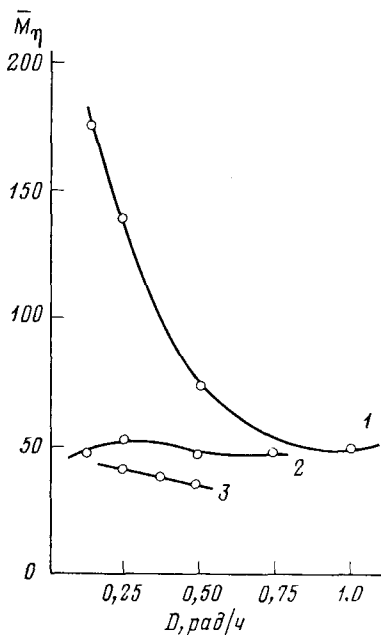


Рис. 2

The graph plots the mass percentage of the dispersed phase ( $Q$ , mass. %) on the y-axis against particle size ( $D$ , mm) on the x-axis. The x-axis has two scales: the top scale is in microns ( $\mu$ ) with values 1800 and 3600, and the bottom scale is in millimeters ( $D$ , mm) with values 40, 60, and 80. Two curves are shown: Curve 1 (circles) and Curve 2 (crosses). Curve 1 starts at approximately (10, 2.5) and rises to about (150, 15.5). Curve 2 starts at approximately (10, 4.5) and rises to about (150, 10.5).

Particle Size ( $D$ , mm)	Particle Size ( $\mu$ )	Curve 1 ( $Q$ , mass. %)	Curve 2 ( $Q$ , mass. %)
10	1800	2.5	4.5
20	3600	6.5	5.5
40	-	12.5	7.5
60	-	14.5	9.5
80	-	15.5	10.5
100	-	-	10.0
120	-	-	9.5

Рис. 3

1184

Влияние природы мономера, минерального соединения и инициатора на выход привитого полимера [70]

№	Наполнитель	s, м <sup>2</sup> /г наполнителя	Инициатор	Полимер	Выход полимера		α, %
					m <sub>1</sub>	m <sub>2</sub>	
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	93,80	ПСА	ПАН	20,0	13,0	69,0
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	93,80	ПБ	ПАН	0	0	0
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	93,80	ПСА	ПАК	55,4	53,6	97,0
4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	93,80	ПБ	ПАК	10,7	8,0	73,0
5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	93,80	ПСА	ПМАК	30,0	26,4	87,6
6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	119,00	ПСА	ПАН	26,3	17,9	72,2
7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	145,00	ПСА	ПАН	43,4	38,4	88,5
8	CaCO <sub>3</sub>	0,12	ПСА	ПМАК	15,6	15,1	97,0
9	CaCO <sub>3</sub>	0,12	ПСА	ПАК	33,6	33,5	99,0
10	TiO <sub>2</sub>	3,50	ПСА	ПАН	22,8	3,5	15,4
11	TiO <sub>2</sub>	3,50	ПСА	ПММА	12,4	1,0	8,8
12	ZnO	2,40	ПСА	ПММА	9,6	0,8	8,1
13	Al	0,12	ПСА	ПАК	8,3	3,7	44,2
14	Al	0,12	ПБ	ПММА	27,0	2,7	10,0
15	Al	0,12	ПБ	ПВА	12,8	2,9	22,3

Обозначения. ПСА — персульфат аммония, ПБ — перекись бензоила, ПАН — полиакрилонитрил, ПАК — полиакриловая кислота, ПМАК — полиметакриловая кислота, ПММА — полиметилметакрилат, ПВА — поливинилацетат; m<sub>1</sub> и m<sub>2</sub> — количество образовавшегося полимера и количество полимера после экстракции, % от веса субстрата; α — доля привитого полимера в общем выходе полимера.

Следует отметить, что в изучаемых системах не наблюдается постполимеризации, что свидетельствует о том, что радикалы  $\text{SiO}^\bullet$  в условиях эксперимента быстро дезактивируются. Отсутствие пост-эффекта послужило основанием для предположения [33], что инициирование радиационно-химической привитой полимеризации, где постполимеризация имеет место, производится другими радикалами, природа которых не установлена. Авторы работы [69] отмечают, что специфическое каталитическое действие поверхности аэросила на протекающую привитую полимеризацию в исследованных системах отсутствует, поскольку величина энергии активации рассматриваемого процесса близка к значению таковой при фотохимической полимеризации акрилонитрила в массе.

Осуществлена [70] привитая полимеризация ряда мономеров при действии инициаторов, предварительно адсорбированных на поверхности минеральных наполнителей (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Al). Полимеризацию проводили в слое мономера, нанесенного из жидкой фазы на поверхность наполнителя. Обнаружено (табл. 2), что эффективность прививки в значительной степени зависит от природы субстрата, его удельной поверхности и от природы полимера-модификатора и инициатора полимеризации. При применении инициатора (перекись бензоила), растворимого в мономерах, эффективность прививки была ниже во всех опытах. При прочих равных условиях эффективность прививки выше для полимеров, нерастворимых в собственных мономерах (см. табл. 2, № 1, 3, 5, 10). По мнению авторов [70], это может быть связано с тем, что в случае мономера, растворяющего собственный полимер (метилметакрилат), возможность передачи цепи через мономер выше. В ряде случаев наблюдалась экстремальная зависимость степени превращения мономера от количества инициатора (рис. 4), обусловленная тем, что инициатор участвует в реакции не только в стадии инициирования, но и в обрыве цепи, протекающем как на растущих макрорадикалах, так и на первичных. Авторы [70] предполагают, что привитая полимеризация в данном случае протекает по механизму переноса цепи от радикалов инициатора, подробно рассмотренному в [71].

Предложен [72—74] простой способ получения привитых полимеров на модифицированных ионами переходных металлов (путем ионо-

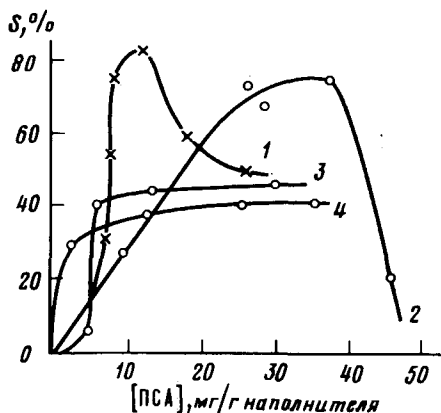


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость конверсии ( $S$ ) мономера от концентрации инициатора персульфата аммония (ПСА) для систем  $\text{TiO}_2$ —ПАН (1),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ —ПМАК (2),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ —ПМАК (3),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ —ПАМ (4) при 60 (1, 2, 4) и 70° (3) и продолжительности реакции 2,5 (1); 4 (2) и 5 ч (3, 4) [70]

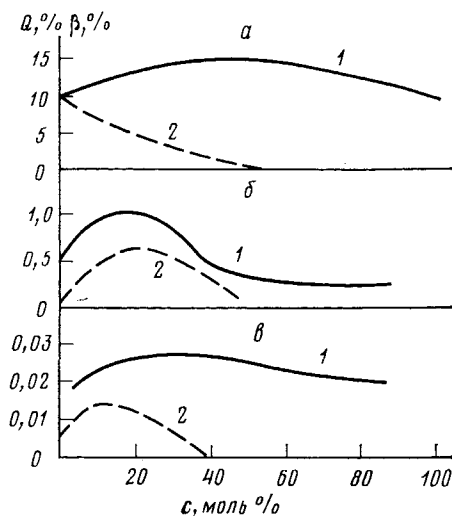


Рис. 5

Рис. 5. Влияние состава мономерной смеси на выход ( $Q$ ) привитого полимера (1) и содержание стирольных звеньев ( $\beta$ ) в привитом полимере (2); а — силикагель, б — толченый кирпич, в — стеклянные шарики [79] ( $c$  — содержание триэтоксивинилсилана в мономерной смеси)

обменной реакции) алюмосиликатах и силикагеле, которые выступают в роли компонента окислительно-восстановительных систем, инициирующих полимеризацию в растворах и эмульсиях. В частности, показано, что на поверхности ряда  $\text{Fe}^{2+}$ - и  $\text{Cr}^{3+}$ -содержащих алюмосиликатов в присутствии перекисных соединений происходит полимеризация акрилонитрила, винилацетата, 4-винилпиридина, акриламида, причем часть полимеров прививается к твердой поверхности (табл. 3).

Привитая полимеризация на химически немодифицированных наполнителях в присутствии инициаторов описана в работе [75], где путем диспергирования углеродного материала (сажа, кокс, графит) в водной среде вместе с винильным мономером (винилгалогениды, производные стирола, ненасыщенные карбоновые кислоты, диены) в присутствии окислительно-восстановительной инициирующей системы получены привитые сополимеры, применяемые в качестве пигментов.

Сообщается [76], что углеродные волокна, подвергнутые окислительной обработке, способны к инициируемой перекисью бензоила привитой сополимеризации с метил-, этил- и  $n$ -бутилакрилатами. Скорость привитой сополимеризации возрастает с увеличением степени окисления поверхности волокон и концентрации мономера.

Интересный способ инициирования привитой полимеризации винильных мономеров с поверхностью стекла описан в работах [77, 78]. Путем модификации поверхностных гидроксильных групп вводили на поверхность стеклянных шариков реакционноспособные трихлорсилильные и трихлорметильные группы, которые инициируют привитую полимеризацию винильных мономеров в присутствии  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  и  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  соответственно. Привитые полимерные цепи на поверхности стекла образуют чаще всего равномерный мономолекулярный слой.

В работе [79] исследована полимеризация бинарных мономерных систем триэтоксивинилсилан — стирол и триэтоксивинилсилан — метилметакрилат на силикагеле, кварце, стеклянных шариках и толченом кирпиче при инициировании реакции перекисью бензоила или  $\gamma$ -излучением. Для решения вопроса о том, в какой последовательности протека-

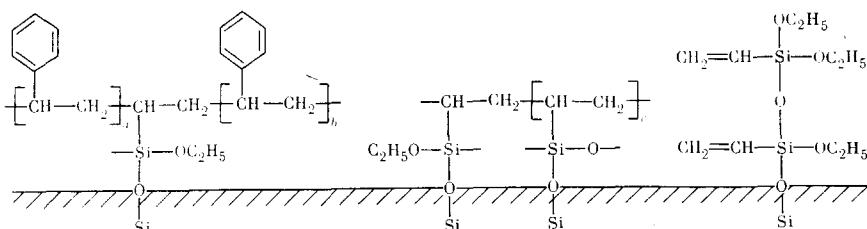
Содержание полиакрилонитрила на поверхности минеральных образцов [73]

Наполнитель	g	Выход полимера	
		$m_1$	$m_2$
Бентонит саригюхский природный	—	150	—
Бентонит саригюхский в Na-форме	0,32	200	144
Глауконит природный	—	3	—
Глауконит в Na-форме	0,07	8,2	—
Глауконит в Na-форме	0,09	11,2	7,5
Глинисто-гидроокисный абсорбент из обольской глины	—	31	—
Al щелочно-кислотной активации	0,11	28	23
Каолин природный	0	0	—
Каолин в Na-форме	следы	1,6	1,2
Силикагель КСК-2 в Na-форме	0,02	1,2	0,7
Силикагель КСК-2 промышленный	0	0	—

Обозначения.  $m_1$  и  $m_2$  — количество образовавшегося полимера и количество полимера после экстракции, % от веса наполнителя; g — количество поглощенного наполнителем  $Fe^{2+}$ , мг-экв/г.

ют реакции сополимеризации и поверхностной прививки, исследовано влияние состава мономерной смеси на выход привитого полимера, содержание стирольных и метилметакрилатных звеньев в привитом полимере и состав полимера. Установлено (рис. 5), что в то время как общее количество привитого полимера не сильно зависит от состава мономерной смеси, содержание стирольных и метилметакрилатных звеньев в нем предельно высоко лишь в случае смеси, обогащенной соответствующим мономером. При этом содержание триэтоксивинилсилана в привитом полимере во всех случаях выше, чем в мономерной смеси.

На основании того, что константы сополимеризации, рассчитанные из этих данных:  $r_1$  (стирол) = 0,06 и  $r_2$  (триэтоксивинилсилан) = 4,2, существенно отличаются от литературных значений  $r_1 = 26$  и  $r_2 = 0$  (для метилметакрилата соответственно  $r_1 = 37$ ,  $r_2 = 0$ ), в [79] сделан вывод относительно механизма образования привитых сополимеров. Прежде всего идет конденсация триэтоксивинилсилана с силанольными группами поверхности, при этом часть триэтоксивинилсилана может полимеризоваться с раскрытием двойной связи, а часть — за счет поликонденсации этокси-групп образует привитой полиэтоксивинилсилан. Далее часть привитых молекул триэтоксивинилсилана вступает в виниловую сополимеризацию с мономером под действием перекиси бензоила или  $\gamma$ -радиации. Интересно, что авторам [79] не удалось отделить привитой полимер от наполнителя путем растворения наполнителя в плавиковой кислоте. Причина этого, по мнению авторов, в том, что привитой полимер плотно экранирует поверхность наполнителя и затрудняет доступ к ней HF.



В работе [80] осуществлена полимеризация метакрилатметилтриэтоксивинилсилана в смеси с мономером-красителем при пропитке этой смесью волокон (с целью более стойкого окрашивания и повышенной гидрофобности волокон). Определены условия, обеспечивающие количественную прививку полимера. Однако выход привитого полимера, по-видимому, завышен; это можно предположить, учитывая крайне ограниченную растворимость сополимеров, содержащих метакрилметилтриэтоксисилановые звенья [81], и их разветвленность в результате пере-

дачи цепи на метильную группу метакрилметилтриэтоксисилана [82] и, следовательно, затруднения при разделении методом экстракции привитого и непривитого сополимеров.

При полимеризации 2,3-эпоксипропилметакрилата при контакте с высокоразвитой стеклянной поверхностью [83] происходит количественное отщепление эпоксидных групп, приводящее к образованию по крайней мере трех различных продуктов. Один из них — 2,3-диоксипропилметакрилат — в процессе полимеризации образует полимер, химически связанный со стеклом.

Описана [84, 85] возможность получения привитых полимеров при полимеризации в присутствии неорганических наполнителей при иницировании процесса свободно-радикальными инициаторами, содержащими функциональные группы (карбоксильные и др.). Предполагается, что функциональные группы инициатора обеспечивают прививку полимера на поверхность наполнителя при реакции с расположенными на ней силанольными группами.

В качестве таких инициаторов применяли органические перекиси: трет-бутилпероксималеиновая кислота, перекись янтарной кислоты и их соли, а также ряд распространенных органических и неорганических перекисей в сочетании с восстановителем, содержащим карбоксильную группу в свободном виде и в виде соли (малоновая, щавелевая, L-аскорбиновая, тиогликолевая и другие кислоты и их соли). Для получения максимального выхода привитого полимера добавляли перекись в количестве 0,1—2,0 вес. ч. на 100 вес. ч. дисперсии в воде, кетонах, простых эфирах, спиртах и восстановитель в количестве 0,2—2,0 вес. ч. на 1 вес. ч. перекиси. В качестве подложки использованы самые разнообразные неорганические и органические твердые вещества в виде порошка, волокна, пленки, листов и т. д.: металлы и их окислы, соединения S, N, C, Si, B, Cl, соли разных кислот, гидроокиси, а также неорганические пигменты.

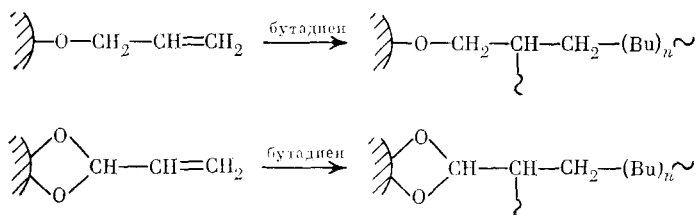
Авторы [84, 85] отмечают, что покрытие подложки смесью привитого и непривитого полимера в количестве 3—50 вес. ч., из которого около половины приходится на полимер, химически связанный с наполнителем, является в большинстве случаев оптимальным с точки зрения равномерного покрытия частичек наполнителя полимером, хорошей перерабатываемости полученного продукта прессованием, экструзией, литьем под давлением. Полученные образцы отличаются высокими значениями прочности на изгиб. Так, образец из спрессованных опилок, покрытых продуктом водносуспензионной полимеризации смеси этилакрилата, метилметакрилата и N-метилолакриламида в присутствии перекиси бензоила и щавелевой кислоты, имел прочность на изгиб 840 кг/см<sup>2</sup>.

Следует отметить способ [85] равномерного прочного капсулирования наполнителя в химически связанную с ним полимерную оболочку; реакцию проводят в жидкой среде, содержащей наполнитель, виниловый мономер и инициатор полимеризации при условии, что по крайней мере один агент, образующий радикалы, содержит в молекуле замещенную или незамещенную аминогруппу. Таким агентом может быть как мономер (в основном аминокзамещенные акрилаты и метил- и этилметакрилаты или мономеры с N-содержащим гетероциклом), так и инициатор, например соль 2,2-азо-бис(2-амидинопропан)гидрохлорид, а также редокс-система перекись — амин, которая обычно применяется в качестве инициатора радикальной полимеризации. В большинстве случаев отмечается высокий (80—90%) выход привитого полимера. Образующаяся композиция имеет высокие значения предела прочности на изгиб. Так, значения предела прочности на изгиб образца, который был получен прессованием травяного угля, покрытого полиметилметакрилатом в количестве 0,09 г/г наполнителя, составляло 383 кг/см<sup>2</sup>.

Публикации относительно полимеризации мономеров на поверхности наполнителей с привитыми полимеризационноспособными группами появились только недавно. Описан способ связывания полимера с кремнийсодержащей подложкой [86]. Кремнийсодержащий материал в виде

отдельных частичек обрабатывают сначала минеральной кислотой для увеличения содержания на его поверхности ОН-групп, а затем ненасыщенным силаном (алкенилтриалкоксисиланом или алкенилтрихлорсиланом), после чего проводят сополимеризацию полученного продукта с ненасыщенным мономером общей формулы  $RCH=CHR'$ , где R и R'—H,  $C_1$ — $C_{10}$ -алкил или -алкенил, фенил, амидная группа или трихлорсиланил. Продукты подвергают дополнительной обработке для введения ионообменных или хелатных групп и применяют для заполнения хроматографических колонок.

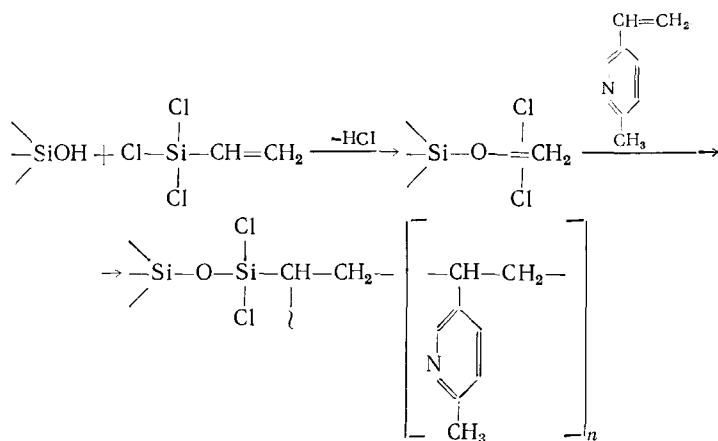
В работах [87, 88] показано, что ненасыщенные простые эфиры и ацетали, образующиеся при взаимодействии силанольных групп силикагеля соответственно с аллиловым спиртом или акролеином, сополимеризуются в присутствии перекиси бензоила с бутадиеном:



Степень превращения бутадиена составляет от 10 до 100%. Отмечается повышенная начальная скорость полимеризации при использовании силикагеля с поверхностными ненасыщенными ацетальными группами. Полагают, что этот факт связан с возникновением дополнительных радикальных центров за счет термического отрыва атомов водорода от аллильных атомов углерода ацетальной группы. Эти же авторы [89] провели модификацию белой сажи акрилонитрилом и N-винилпиридином. Применение такой модифицированной сажи для сополимеризации с бутадиеном приводит к возрастанию модулей и сопротивления разрыву композиции.

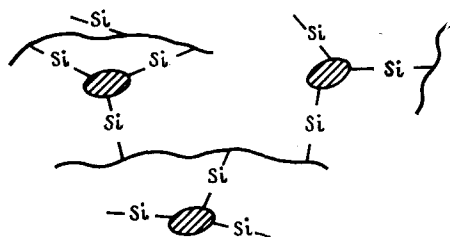
Исследована [90] полимеризация различных мономеров винилового ряда, адсорбированных из газовой фазы на поверхность силикагеля, содержащего винильные группы. Реакция инициировалась адсорбированной динитрилазо-бис-изомасляной кислотой при 60°С. Наряду с гомополимером образуется до 40 мас.% полимера, химически связанного с силикагелем. Найдено, что порядок реакции по инициатору равен 0,47, порядок реакции по мономеру изменяется от 1 до 2,3. Первый порядок реакции по мономеру имеет место при мультимолекулярной адсорбции мономера, завышенный порядок реакции — при менее чем монослойной адсорбции. Экспериментальные данные можно объяснить с помощью кинетической схемы реакции, включающей в качестве одной из элементарных стадий прививку полимера к поверхности путем реакции переноса и обрыва цепи на свободных участках силикагеля с участием как винильных, так и силанольных групп. Авторы [90] считают, что вследствие низкой концентрации мономера в газовой фазе, а также незначительного времени жизни поверхностных радикалов прививка полимера к наполнителю в результате прямой реакции мономера с растущими на поверхности макромолекулами маловероятна. Участие в сополимеризации привитых к поверхности винильных групп, по мнению авторов, незначительно в силу их невысокой концентрации на поверхности и пониженной реакционной способности из-за резонансной стабилизации, обусловленной атомом кремния.

Химической прививкой некоторых мономеров (винилпиридинов, N-винилпирролидона) на поверхность кремнеземов получены [91] новые минеральные адсорбенты. С этой целью изучен процесс прививочной сополимеризации 2-метил-5-винилпиридина и винилсиликагеля (силикагеля с винильными группами, нанесенными на его поверхность путем обработки винилтрихлорсиланом):



Процесс осуществляли в интервале температур 70—80°С, концентрацию инициатора (диниз) варьировали от 0,015 до 0,045 моль/л, мономера — от 0,3 до 1,5 моль/л. Установлено, что выход привитого полимера возрастает с увеличением температуры, концентрации инициатора и мономера, а также количества взятого для обработки поверхности винилтрихлорсилана, но не превышает ~12%. Впервые в подобных системах выявлены кинетические закономерности процесса сополимеризации мономеров с винилзамещенной поверхностью. Значения констант скорости реакции при 60, 70 и 80°С равны соответственно 0,034; 0,128 и 0,376 ч<sup>-1</sup> (моль/л)<sup>-1/2</sup>; энергия активации процесса составляет 25,9 ккал/моль. С помощью программ поиска на ЭВМ авторы [91] показали, что допустимо описание кинетики процесса сополимеризации с помощью уравнения идеальной радикальной полимеризации.

В работе [92] при полимеризационном наполнении использована глина. При обработке ее (γ-метакрилоилоксипропил)триметоксисиланом, а затем сополимеризации со стиролом при 80°С в присутствии динитрилазо-бис-изомасляной кислоты выход привитого полимера составлял 4,1—8,4% от веса композиции. Полимер представляет собой гель, набухающий в бензоле. Поскольку аналогичный сополимер, полученный без наполнителя, растворим в бензоле, предполагают, что в процессе прививочной сополимеризации происходит сшивание по следующей схеме:



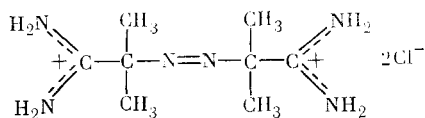
Отмечается, что аналогичный готовый сополимер хуже реагирует с глиной и не образует геля, что объясняется пониженной активностью метоксисилановых групп, входящих в сополимер. Эти данные согласуются с отмеченными в [79] особенностями сополимеризации бинарной мономерной смеси в присутствии наполнителя, когда в первую очередь происходит присоединение активного мономера к поверхности, а затем сополимеризация такой поверхности со вторым мономером.

Использование метакрилатметилтриэтоксисилана для модификации аэросила [93] позволяет получать полимерные композиции, в которых значительная часть (до 23%) полибутилметакрилата химически связана с поверхностью наполнителя. Следствием этого является существенное увеличение (более чем в 4 раза) прочности на разрыв пленки на основе полученной композиции по сравнению с композицией на основе

немодифицированного аэросила. При этом установлено, что влияние поверхности наполнителя на кинетику полимеризации наблюдается лишь тогда, когда возможно физическое или химическое взаимодействие мономера с твердой поверхностью. Присутствие свободного сомономера метакрилатметилтриэтоксисилана в количестве, равном введенному вместе с модифицированным аэросилом, не оказывало влияния на скорость процесса.

В [94] исследованы физико-механические и термомеханические свойства некоторых полимеризационно-наполненных систем. Отмечается, что в результате сшивания макромолекул полиметилметакрилата в процессе полимеризации мономера на аллилзамещенном кремнеземе полимер становится более жестким, что отражается на его термомеханических свойствах. Температура стеклования такого наполненного полимера выше, чем чистого полимера, на 12 и 19° соответственно при 2,5 и 5 масс. % аллилкремнезема.

Одним из новых направлений в области химической модификации наполнителей является активация поверхности наполнителя иницирующими системами с последующей полимеризацией мономеров на таком наполнителе-носителе активных центров и образованием химически связанного полимера. В этой связи следует отметить работы [95, 96] по фиксированию на поверхности наполнителя (каолина и бентонита) 2,2-азо-бис-изобутирамидингидрохлорида за счет ионообменной реак-



(1)

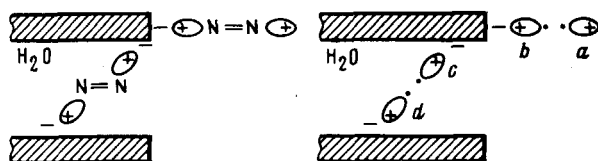
ции и иницированию такими системами эмульсионной полимеризации виниловых мономеров.

По данным автора [95], закрепление инициатора на поверхности приводит к увеличению константы скорости его распада; значения  $10^4 k_{\text{расп}}, \text{с}^{-1}$ , свободного и фиксированного на поверхности наполнителя соединения (I) приведены ниже:

$t, ^\circ\text{C}$	(I)	(I) — каолин	(I) — бентонит
60	0,358	0,666	—
70	1,41	2,17	3,33
80	5,01	9,91	10,13

Определены энтальпия и энтропия активации распада закрепленного инициатора (32,048 ккал/моль и +18,16 э. е. для каолина и 30,227 ккал/моль и +13,20 э. е. для бентонита), значения которых практически не зависят от факта закрепления инициатора на поверхности.

Молекулы инициатора в реакции ионного обмена при закреплении могут выступать как монофункциональные соединения, располагаясь с внешней стороны пластин наполнителя, так и бифункциональные, располагаясь между пластинами и образуя монослой дикатионов:



Определение ионообменной емкости показало, что в случае бентонита ~80% молекул инициатора находятся на поверхности в виде дикатионов и ~20% — в виде монокатионов. Радикалы типа *b*, *c*, *d* ведут к образованию привитых к наполнителю полимеров, а радикалы типа *a* — гомополимера.

Обнаружено, что при эмульсионной полимеризации метилметакрилата скорость образования гомополимера примерно вдвое выше, чем привитого (рис. 6), что можно объяснить трудностью подхода мономера к радикалам типа *c* и *d*. При этом скорость образования гомополимера радикалами типа *a* в шесть раз выше, чем скорость гомополимеризации

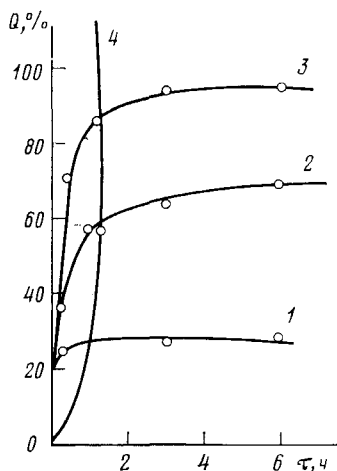


Рис. 6

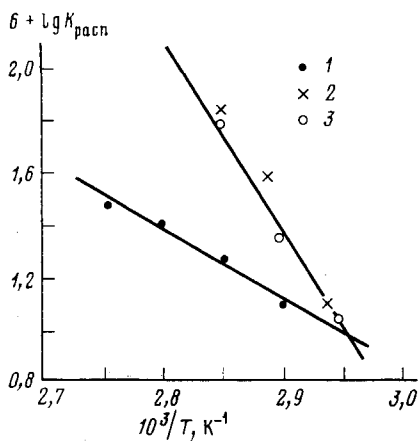


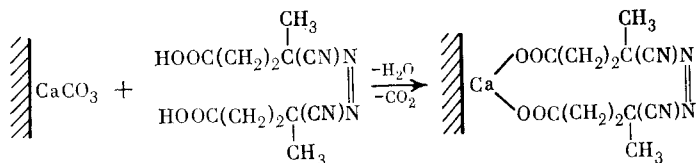
Рис. 7

Рис. 6. Выход полимеров  $Q$  при эмульсионной полимеризации метилметакрилата, инициируемой системой инициатор — бентонит (1, 2, 3) и инициатором (4); 1 — привитый полимер, 2 — гомополимер, 3, 4 — общий выход полимеров [95]

Рис. 7. Зависимость  $k_{расп}$  привитой АЦК (1), АЦК (2) и Са-соли АЦК (3) от температуры [97]

метилметакрилата в аналогичных условиях, но в отсутствие наполнителя; этот факт автор [96] находит труднообъяснимым.

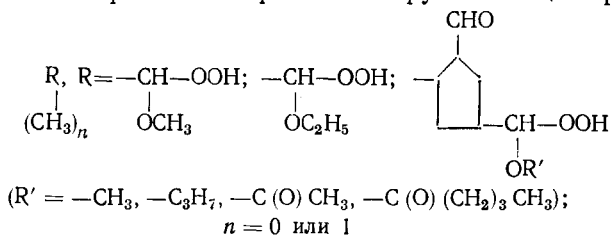
В недавно опубликованной работе [97] рассмотрено влияние прививки инициатора к частицам твердого наполнителя на скорость его термораспада и на инициирующую активность при полимеризации винильных мономеров. В качестве инициатора использовали 4-азо-бис-4-цианпентановую кислоту (АЦК), а в качестве наполнителя — карбонат кальция (мел), при взаимодействии которых происходила химическая прививка инициатора на поверхность частиц мела:



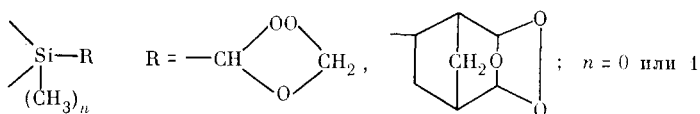
Установлено, что при химической прививке инициаторов к поверхности наполнителей существенным образом изменяются кинетические параметры процесса термического распада инициаторов. Так, прививка АЦК к твердой фазе снижает  $k_{расп}^{80^\circ}$  (от  $6,8 \cdot 10^{-5}$  до  $2,1 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ) и  $E_{расп}^a$  (от 123,9 до 53,1 кДж/моль) (рис. 7). Отмечено резкое снижение скорости полимеризации метилметакрилата в случае прививки инициатора к поверхности твердой фазы. Эти эффекты авторы [97] объясняют ограничением диффузионной подвижности радикалов, связанных с твердой фазой, что приводит к быстрой рекомбинации первичных радикалов, а также топочимическими факторами, обусловленными с локализацией реакций инициирования, роста и обрыва у поверхности частиц. Показано, что 3%-ной конверсии метилметакрилата в полимер достаточно для покрытия всей поверхности мела полимерной «рубашкой».

Недавно предложен простой способ [98] получения пероксидированных минеральных наполнителей, содержащих способные к инициирова-

нию полимеризации привитые перекисные группы общей формулы:

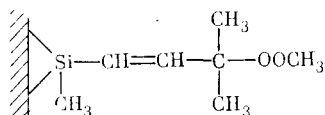


Способ заключается в том, что минеральный наполнитель, содержащий привитые винилметилвинил- или норборненилсилильные группы, озонируют при температуре от  $-20$  до  $+20^\circ\text{C}$  в спирте или в органической кислоте. При введении процесса озонирования в среде углеводорода или его галогенпроизводного [99] при температуре от  $-40$  до  $+20^\circ\text{C}$  получают пероксидированные наполнители с привитыми озонидными перекисными группами общей формулы:



Показано [100], что полученные соединения при повышении температуры могут быть источником связанных с наполнителем радикалов, способных инициировать реакцию полимеризации виниловых мономеров, давая привитые полимеры.

Этими же авторами [101] изучены особенности полимеризации стирола на наполнителе — аэросиле А-175 с привитыми диалкильными перекисными группами строения:



Способ получения таких наполнителей описан в [102].

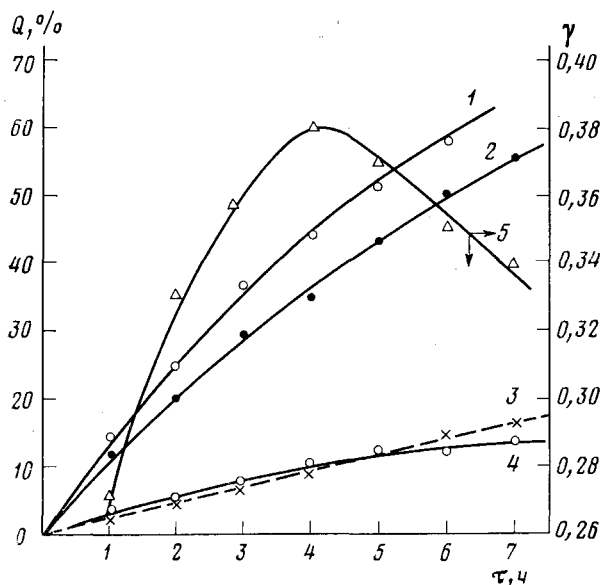


Рис. 8. Зависимость выхода  $Q$  полистирола от времени полимеризации: 1 — суммарный продукт, 2 — гомополимер с учетом термополимера, 3 — термополимер, 4 — привитый полимер, 5 — отношение количеств привитого полимера и гомополимера  $\gamma$  (в отсутствие термополимера);  $[M] = 2,02$  моль/л,  $[I] = 8,8 \cdot 10^{-3}$  моль/л, концентрация активного кислорода на поверхности наполнителя 0,62 масс.%;  $120^\circ\text{C}$  [101]

ТАБЛИЦА 4

Зависимость скорости полимеризации стирола  $v$  и выхода привитого полимера  $Q$  от условий реакции, инициируемой диалкильной перекисью, привитой на поверхность аэросила (хлорбензол,  $[M] = 2,02$  моль/л) [101]

$t, ^\circ\text{C}$	$10^3 [И], \text{моль/л}$	$v \cdot 10^4, \text{моль/л} \cdot \text{с}$	$Q, \text{г/г аэросила}$	$\gamma, \%$
$c_{\text{O}_2} = 0,35 \text{ масс.}\%$				
120	11,4	8,65	0,28	20,5
120	7,4	7,07	0,63	20,1
120	4,9	5,96	0,51	19,9
120	2,4	5,98	—	—
$c_{\text{O}_2} = 0,62 \text{ масс.}\%$				
100	17,5	2,24	0,20	24,4
100	13,1	1,75	0,20	26,4
100	8,8	1,32	0,23	18,5
110	17,5	4,95	0,25	20,1
110	13,1	3,98	0,45	29,2
110	10,1	3,34	0,40	22,8
120	17,5	17,23	0,42	24,7
120	13,1	12,40	0,55	30,1
120	8,8	9,17	0,56	25,1
120	4,4	7,07	0,54	11,7
120	0,9	3,78	—	—
$c_{\text{O}_2} = 0,75 \text{ масс.}\%$				
120	21,2	12,17	0,80	49,2
120	15,9	10,66	0,95	33,6
120	10,6	9,90	0,78	25,7
120	5,3	8,74	—	—
120*	10,6	9,60	—	—

Обозначения.  $c_{\text{O}_2}$  — содержание активного кислорода в аэросиле с привитыми перекисными группами;  $[И]$  — концентрация инициатора.

\* В этилбензоле.

Обнаружен повышенный порядок реакции по мономеру (1,68). Порядок реакции по инициатору зависит от поверхностной концентрации инициатора и изменяется от 0,48 до 0,65 при увеличении плотности перекисных групп на поверхности аэросила (концентрация активного кислорода в наполнителе изменяется от 0,35 до 0,75 масс. %). Образующийся полистирол представляет собой как привитый к поверхности аэросила полимер, так и не привитый гомополимер, экстрагируемый горячим бензолом. Установлено, что доля полимера, привитого к поверхности наполнителя, зависит от условий полимеризации и возрастает с увеличением температуры реакции, ее продолжительности, концентрации перекисных групп на поверхности аэросила (табл. 4, рис. 8). При изменении концентрации мономера от 1,14 до 6,90 моль/л выход привитого полимера возрастает от 0,38 до 2,75 г/г аэросила. Отношение количества привитого полимера к количеству гомополимера возрастает с увеличением поверхностной концентрации перекисных групп (табл. 4) и глубины превращения (рис. 8). Показано, что  $k_{\text{расп}}$  и  $E_{\text{рас}}^a$  перекиси не зависят от ее концентрации на поверхности.

### III. ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, ИНИЦИИРУЕМОЙ С ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ

Проведенный выше анализ сравнительно немногочисленных и не всегда объединенных единым подходом работ по полимеризационному наполнению указывает на стремление к осуществлению такого способа получения композиционных материалов, который позволяет провести полимеризацию мономеров (в массе, растворе или эмульсии) в присут-

ствии наполнителей с последующим выделением готовой композиции с помощью известных методов выделения полимеров из реакционной среды.

Связь между полимером и поверхностью наполнителя возникает непосредственно во время полимеризации и обусловлена либо воздействием на поверхность наполнителя физических факторов ( $\gamma$ - или УФ-облучение, дробление и расщепление, повышенная температура), вызывающих образование радикалов, которые инициируют прививку образующегося полимера; либо проведением процесса сополимеризации виниловых мономеров с мономерами, содержащими функциональные группы, которые способны к химическому взаимодействию с поверхностными функциональными группами наполнителя (в ходе сополимеризации или после ее завершения). Наконец, возможен третий вариант, когда полимеризационное наполнение осуществляется с использованием наполнителей, предварительно модифицированных путем прививки к их поверхности полифункциональных мономеров, способных к сополимеризации, или полифункциональных инициаторов, способных образовывать свободные радикалы в условиях проведения полимеризации.

Безусловно, каждый из способов отличается специфическими особенностями и с точки зрения кинетических отклонений от идеальной радикальной полимеризации, и с точки зрения реализации оптимальных выходов привитого полимера, его характеристик и возможностей практического осуществления способа. К сожалению, для анализа преимуществ того или иного способа полимеризационного наполнения, описанного в цитируемой литературе, часто не хватает данных о количестве связанных с поверхностью наполнителей полимерных продуктов, а также сведений о соотношении привитого и гомополимера, молекулярно-массовых характеристиках полимеров и о свойствах получаемых композиций. Кроме того, во многих случаях нет полной уверенности в том, что правильно подобран растворитель для удаления гомополимера, адсорбированного на поверхности. В этом отношении следует упомянуть работу [52], где на примере поливинилацетата показано, что вероятность перехода находящейся на поверхности полимерной цепи в раствор зависит не только от «качества» растворителя по отношению к данному полимеру, но и от энергии взаимодействия растворителя с адсорбционными центрами поверхности. Другими словами, «хороший» по отношению к данному полимеру растворитель может оказаться «плохим» вытеснителем, и растворение полимера в нем не будет иметь места, что приводит к завышенным результатам при определении выхода привитого полимера.

Тем не менее из представленных данных видно, что ряд особенностей процесса привитой полимеризации, инициируемой  $\gamma$ -облучением (эффективная полимеризация лишь в тонком адсорбционном слое, влияние на процесс образования привитого полимера процессов адсорбции — десорбции, сложность аппаратного оформления), обуславливают ограниченное применение такого способа. Механохимическое инициирование привитой полимеризации, часто простое с точки зрения технологического осуществления, не обеспечивает достижения возможных предельных значений степени покрытия поверхности наполнителя полимерным слоем; поскольку прививка полимера осуществляется не сплошным покрытием, а в форме изолированных сферических капель [103]. При фотохимическом инициировании исключаются такие недостатки других методов полимеризационного наполнения, как образование заметных количеств гомополимеров и деструкция привитого слоя. Однако этот метод не лишен недостатков, присущих методу инициирования привитой полимеризации  $\gamma$ -облучением.

Способ окислительно-восстановительного инициирования привитой полимеризации выгодно отличается от других способов своей простотой. Поскольку многие минеральные вещества обладают ионообменными свойствами и подвергаются модификации ионами переходных металлов,

данный способ достаточно перспективен. Метод получения поверхностно-привитого полимера за счет сополимеризации мономеров с поверхностью, содержащей непредельные связи — один из просто осуществляемых, эффективных способов получения полимеризационно-наполненных полимеров.

Перспективным представляется способ, основанный на одновременной полимеризации и прививке за счет функциональных групп мономера; такой способ исключает стадию предварительной обработки наполнителя, хотя и не обеспечивает регулирования плотности центров роста макромолекул на поверхности и сопряжен с избыточным расходом активного мономера на образование сополимера, не связанного с поверхностью. Этим же недостатком не лишен и метод, основанный на иницировании реакции агентами, способными в процессе полимеризации реагировать с поверхностью за счет функциональных групп инициатора.

Способ полимеризационного наполнения полимеров наполнителями-инициаторами представляется одним из интересных и новых путей получения композиционных материалов, поскольку дает возможность достаточно гибко управлять кинетикой процесса и свойствами полимерного слоя, связанного с частицей наполнителя, посредством варьирования плотности перекисных групп на поверхности и условий полимеризации; при этом существенно облегчается стадия дозирования инициатора. Описанные методы синтеза таких наполнителей достаточно технологичны, а сами инициаторы универсальны для полимеризации ряда винильных мономеров.

Реализация преимуществ того или иного метода должна, по-видимому, определяться конкретными задачами.

Какими бы ни были на первый взгляд различные способы осуществления привитой полимеризации, в большинстве работ отмечается отклонение кинетических закономерностей от идеальной картины радикальной полимеризации [79, 90, 95—97, 101, 104—106].

Присутствие в реакционной зоне наполнителя независимо от модификации его поверхности оказывает большое влияние на все стадии радикальной полимеризации. Прежде всего поверхность наполнителя может влиять на скорость распада перекисного инициатора. Так, в работе [108] отмечено ускорение распада гидроперекиси кумола, адсорбированного на поверхности тугоплавких соединений титана (карбида, нитрида, карбонитрида и оксикарбонитрида титана, а также оксидов  $TiO_2$  и  $TiO$ ). На распад перекиси бензоила и азодиизобутиронитрила оказывали влияние лишь  $TiC$  и  $TiO_2$  соответственно. С основным характером асбестового цеолита авторы работы [109] связывают ускорение распада перекиси бензоила и циклогексилпероксидикарбоната. В то же время аэросил, обладающий кислым характером, не влияет на скорость распада азодиизобутиронитрила [107].

Химическая прививка перекисных соединений на поверхность наполнителя или фиксирование их в зоне поверхности приводит к уменьшению подвижности молекул перекиси и возникающих на их основе радикалов к образованию (в случае полифункциональных инициаторов) напряженных, менее устойчивых циклических структур. Следствием этого может быть существенное снижение  $E_a$  распада [97] и увеличение скорости распада инициаторов [95, 96].

Фиксация инициатора на поверхности затрудняет диффузионное разделение радикальной пары, увеличивая вероятность проявления «клеточного» эффекта, который обуславливает снижение эффективности иницирования, что отмечено в работах [97, 108]. Так, например, при закреплении молекул 4-азо-бис-4-цианпентановой кислоты обоими концами на поверхности мела диффузионного разделения радикальной пары практически не происходит, и эффективность иницирования низка [97].

Локализация инициатора на границе раздела твердая поверхность — жидкость сужает зону реакции иницирования, одновременно повышая в этой зоне концентрацию перекисных групп. В связи с этим повышает-

ся вероятность рекомбинации первичных радикалов в поверхностном слое и участия первичных радикалов в обрыве растущих цепей.

Следует учитывать, что эффективность инициирования привитой полимеризации будет зависеть от концентрации мономера в зоне инициирования, т. е. вблизи поверхности. Повышение концентрации мономера в этой зоне будет увеличивать вероятность перехода первичных радикалов в растущие. При этом специфика поверхностной зоны, малое различие в концентрациях мономера и инициатора в этой зоне приводит к необходимости учитывать расход мономера в зоне поверхности в ходе реакции инициирования [110]. Этим может быть обусловлено отмеченное в ряде случаев увеличение порядка реакции по мономеру [101].

Помимо диффузионных ограничений, связанных с выходом радикалов с поверхности, могут иметь место затруднения транспорта молекул мономера к поверхностным активным центрам. Роль диффузионного контроля возрастает по мере накопления привитого полимера на поверхности наполнителя, когда происходит частичное экранирование реакционных центров образующимися макромолекулами. Доступ молекул мономера в образующуюся по ходу процесса полимерную фазу, связанную с поверхностью, становится затрудненным, и это может приводить к снижению скорости привитой полимеризации по мере увеличения глубины превращения [97, 101, 111]. В то же время выход из поверхностной зоны не связанных с поверхностью первичных радикалов, которые способны инициировать гомогенную полимеризацию, протекающую одновременно с привитой, менее затруднен. В связи с этим скорость гомополимеризации, как правило, может быть выше скорости привитой полимеризации [95, 96, 101, 111]. Следует ожидать, что различие в скорости протекания привитой полимеризации и гомополимеризации будет более заметным при использовании «плохого» растворителя, в котором затруднен транспорт молекул мономера и радикалов через полимерный слой, привитый к поверхности наполнителя.

В условиях как химического, так и адсорбционного взаимодействия мономера с активной поверхностью при низких степенях полимеризации значительный вклад в реакционную способность растущих радикалов могут вносить мезомерные и индуктивные [112—116], а также ориентационные эффекты [93, 117]. В большинстве работ именно этими факторами объясняют изменение константы скорости реакции.

Специфика радикальной полимеризации, иницируемой с поверхности твердой фазы, может заключаться не только в диффузионном контроле реакций инициирования и роста, но и в возрастании роли диффузионного контроля реакции обрыва цепи. Ограничение подвижности макрорадикалов при их фиксации на поверхности приводит к резкому падению величины  $k_0$  [55]. В связи с этим интересно провести аналогию с работами [118, 119], посвященными исследованию гель-эффекта при полимеризации ряда мономеров. Авторы этих работ начало автоускорения полимеризации связывают со структурообразованием реакционных систем. Рассматриваемые нами полимеризационные системы, содержащие изначально активную твердую фазу, представляют собой уже на первых стадиях процесса некоторую структурную сетку, затрудняющую обрыв. Наряду с этим во многих работах указывается на непосредственное участие наполнителей в реакции обрыва цепи [48, 69, 90, 120].

Отмеченные в указанных работах отклонения рассматриваемых гетерогенных процессов от идеальной радикальной полимеризации свидетельствуют о несоблюдении допущений о стационарности или квазистационарности процессов, иницируемых с поверхности твердой фазы. Важно отметить, что полимеризация на поверхности часто влечет за собой специфические изменения в структуре образующейся полимерной цепи, что сказывается на свойствах получаемого продукта. В связи с этим характерна работа [121], где показано, что радиационно-индуцированная полимеризация акрилонитрила и метакрилонитрила, предварительно адсорбированных в виде мономолекулярных слоев на монтмориллоните натрия и кальция, приводит к образованию привитых поли-

меров циклической структуры. Такая циклизация оказалась возможной благодаря благоприятной ориентации соседних макромолекул.

Ряд работ [122, 123] свидетельствует о том, что метод прививочной сополимеризации из смеси паров мономерных соединений, содержащей хотя бы один компонент, который избирательно адсорбируется на специфических функциональных группах подложек, может быть использован для матричного синтеза сополимерных цепей с регулярным распределением мономерных звеньев, заданным подложкой. Возможность дополнительных химических превращений полимеров под влиянием поверхности, на которой они фиксированы, отмечена в работе [124]: при нагревании полиакрилонитрила, привитого к аэросилу, в вакууме при 200°С наблюдалась изомеризация аминной структуры в енаминную за счет взаимодействия нитрильных групп полимера и поверхностных силанольных групп с образованием дополнительных химических связей полимер — наполнитель.

\*       \*

\*

Приведенные в настоящем обзоре данные по физико-механическим, реологическим и другим свойствам композиций, получаемых методом полимеризационного наполнения, еще раз подтверждают тот факт, что образование химической связи между полимером и наполнителем способствует существенному улучшению свойств наполненных композиций в целом [80, 84, 85, 89, 92, 93, 125—127].

Таким образом, результаты рассмотренных в обзоре исследований свидетельствуют о перспективности полимеризационного наполнения методом радикальной полимеризации как способа получения наполненных композиций, о достаточном разнообразии исследуемых методов, а также о специфичности такого рода реакций, механизм которых в ряде случаев до конца не выяснен. В связи с этим продолжение данных исследований представляло бы большой интерес не только с точки зрения оптимизации методов наполнения, но и для внесения существенного вклада в изучение реакций, протекающих на твердых поверхностях. Кроме того, необходимо более детальное изучение технологических свойств получаемых композиций и сопоставление их со свойствами полимеров, наполненных обычными способами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Поверхности раздела в полимерных композитах. Ред. Плюдеман Э. М. М.: Мир, 1978.
2. Wolff S. Kautsch. und Gummi. Kunst., 1979, В. 32, S. 290, 312, 324.
3. Mod. Plast. Int., 1980, v. 10, N 2, p. 22.
4. Kunststoffe, 1979, B. 69, S. 245.
5. Mod. Plast. Int., 1979, v. 9, № 6, p. 8.
6. Reinforced Plastics, 1976, v. 20, № 8, p. 226.
7. Plastics Technology, 1976, v. 22, № 8, p. 71.
8. Plast. World, 1979, v. 37, № 6, p. 39.
9. Europ. Plast. News, 1979, v. 6, № 3, p. 60.
10. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977.
11. Бунина Л. О., Кесслер Г. Э., Григорьянц И. К., Ратнер С. Б., Романов Л. М., Балабушевич А. Г., Коробов В. И., Елисеев В. М. Докл. АН СССР, 1980, т. 253, p. 902.
12. Plast. Technol., 1979, v. 25, № 5, p. 127.
13. Mod. Plast. Int., 1979, v. 9, № 8, p. 60.
14. Donnet J. Brit. Polymer J., 1973, v. 5, p. 213.
15. Усков И. А., Тарасенко Ю. Г., Галинская В. И., Соломко В. П. В сб.: Макромолекулы на границе раздела фаз. Киев: Наукова думка, 1971, с. 217.
16. Dajarra A. Technopolim. e resine, 1979, v. 2, p. 43.
17. Усиление эластомеров. Ред. Краус Дж. М.: Химия, 1968, с. 141—168.
18. Fallick G. I., Bixler H. I., Marsella R. A., Garnet F. R., Fetter E. M. Mod. plast., 1968, v. 45, № 5, p. 143, 147, 209.
19. Hawthorne D. G., Solomon D. H. J. Macromol. Sci., 1974, v. A8, p. 659.
20. Iwakura K., Fujimura T. J. Appl. Polym. Sci., 1979, v. 24, p. 979.
21. Ениколопов Н. С. Природа, 1980, № 8, с. 62.
22. Ениколопов Н. С., Вольфсон С. А. Пласт. массы, 1978, № 1, с. 39.

23. Крокер Р., Шнейдер М., Хаманн К. Успехи химии, 1974, т. 43, с. 349.
24. Пат. США. 2728732 (1955); РЖХим., 1957, 23766П.
25. Пат. США 2749248 (1956); РЖХим., 1958, 72572П.
26. Сома Д., Табата М., Курокава Н. Яп. заявка 53—143502 (1978); РЖХим., 1981, № 17 (III), с. 77.
27. Усков И. А. Высокомол. соед., 1960, т. 2, с. 926.
28. Каргин В. А., Платэ Н. А. Там же, 1959, т. 1, с. 330.
29. Платэ А. Н., Прокопенко В. В., Каргин В. А. Там же, 1959, т. 1, с. 1713.
30. Каргин В. А., Платэ Н. А. J. Polym. Sci., 1961, v. 52, p. 155.
31. Платэ Н. А. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 1966.
32. Цетлин Б. Л. Industrial Uses of Large Radiation Sources. Vienna: IAIЕ, 1963, с. 289.
33. Цетлин Б. Л., Власов А. В., Бабкин И. Ю. Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1973, с. 108.
34. Таубман А. Б., Блыскош Г. С., Янова Л. П. Лакокрасочные материалы и их применение, 1966, № 3, с. 10.
35. Блыскош Г. С., Янова Л. П., Таубман А. Б., Рябчикова Г. Г. Высокомол. соед., 1969, т. А11, с. 900.
36. Таубман А. Б., Янова Л. П., Blyskoch G. S. J. Polym. Sci., 1971, v. 9, p. 27.
37. Янова Л. П., Фомина Л. И., Таубман А. Б., Майба О. В. Коллоидн. ж., 1975, т. 37, с. 825.
38. Таубман А. Б. В сб. Материалы. V Всесоюзн. симпозиум по механоэмиссии и механике твердых тел. т. 1 (Таллин, 1975). Таллин, 1977, с. 79.
39. Дерягин Б. В., Кротова Н. А., Смилга В. П. Адгезия твердых тел. М.: Наука, 1973.
40. Kusnetzow W., Janowa L., Tolstaja S. Plaste und Kautsch., 1979, № 3, p. 134.
41. Heinicke G., Janowa L., Chrystaljov J., Krotowa N. Z. Chem., 1979, B. 19, № 3, S. 118.
42. Eijler R.-J., Henning H.-P., Richter-Menday J., Stcinike V., Heinicke G. Ibid., 1980, v. 20, p. 296.
43. Гороховский Г. О., Логвиненко П. М. Докл. АН УССР, 1976, т. Б1, с. 36.
44. Berg D., Tiller H.-G., Kopka J., Langguth B. J. Chem., 1978, B. 18, № 6, S. 219.
45. Dinh-Ngoc B., Rabe J. G., Schnabel W. Angew. makromol. Chem., 1975, B. 46, S. 23.
46. Fukano K., Kageyama E. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1976, v. 14, p. 2193.
47. Мунд С. Л., Брук М. А., Абкин А. Д. Высокомол. соед., 1976, т. А18, с. 2631.
48. Брук М. А., Мунд С. Л., Абкин А. Д. Там же, 1977, т. А19, с. 889.
49. Fukano K., Kageyama E. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1976, v. 14, p. 1743.
50. Брук М. Т. В сб.: Итоги науки и техн. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНТИ, 1973, т. 4, с. 161.
51. Цетлин Б. Л., Власов А. В., Глазунов П. Я. Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1966, с. 131.
52. Брук М. А., Мунд С. Л., Аксман И. Б., Абкин А. Д. Высокомол. соед., 1977, т. А19, с. 1692.
53. Крицкая Д. А., Пономорев А. Н. Там же, 1975, т. А17, с. 807.
54. Kusata Y., Udagawa A., Takehisa M. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1979, v. 17, p. 393.
55. Bruk M. A., Pavlov S. A., Abkin A. D. Radiat. Phys. Chem., 1981, v. 17, № 2, p. 113.
56. Fukano K., Kageyama E. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1975, v. 13, p. 1325.
57. Fukano K., Kageyama E. Ibid., 1976, v. 14, p. 23.
58. Fukano K., Kageyama E. Ibid., 1976, v. 14, p. 1031.
59. Fukano K., Kageyama E. Ibid., 1976, v. 14, p. 2783.
60. Fukano K., Kageyama E. Ibid., 1976, v. 14, p. 275.
61. Fukano K., Kageyama E. Ibid., 1975, v. 13, p. 2103.
62. Fukano K., Kageyama E. Ibid., 1977, v. 15, p. 65.
63. Fukano K., Kageyama E. Toyo soda kenkyu hokoku, Sci., Rept. Toyo Soda Manuf. Co., 1978, v. 22, p. 3.
64. Негиевич Л. А. Укр. хим. ж., 1977, т. 43, с. 176.
65. Полетуха В. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Киевский гос. университет им. Т. Г. Шевченко, Киев; 1971.
66. Негиевич Л. А. Укр. хим. ж., 1975, т. 41, с. 101.
67. Лицов Н. И., Качан А. А. Высокомол. соед., 1976, т. Б18, с. 182.
68. Лицов Н. И., Негиевич А. А., Качан А. А. Ж. физ химии, 1975, т. 49, с. 1160.
69. Негиевич А. А., Качан А. А. Укр. хим. ж., 1976, т. 42, с. 608.
70. Петрик В. Н., Кузнецова Л. Л., Лившиц Р. М. Высокомол. соед., 1974, т. Б16, с. 110.
71. Лившиц Р. М., Роговин З. А. Прогресс полимерной химии. М.: Наука, 1969.
72. Тутаева Н. Л., Комаров В. С. Авт. свид. СССР 444780 (1972); Бюл. изобр., 1974, № 36, с. 61.
73. Тутаева Н. Л., Комаров В. С. Докл. АН БССР, 1975, т. 19, с. 803.
74. Тутаева Н. Л., Комаров В. С., Белякова М. Д. Там же, 1981, т. 25, с. 45.
75. Пат. Нидерландов 156711 (1978); РЖХим., 1979, 11С 374П.
76. Tanaka A., Fujisawa T., Yosomiya R. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1980, v. 18, p. 2267.
77. Schildknecht C. E. Polym. Process., 1977, v. 29, p. 228.

78. Eastmond G. C., Nguyen-Huu C., Piret W. H. *Polymer*, 1980, v. 21, p. 598.
79. Kyoshi Haykawa и др. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1977, v. 21, p. 2921.
80. Морозова Е. М., Елисеева В. И., Добагова А. К., Морозов А. С., Калинин А. М., Баучкина Ф. Ф. Тезисы V Всесоюз. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений (Тбилиси), М.: ГНИИХТЭОС, 1980, т. 2, с. 376.
81. Буслаев Г. С., Шенуров Э. И., Харитонов Н. П., Ларионова О. А. В сб. Кремнийорганические материалы. Л.: Наука, 1975, с. 180.
82. Андрианов К. А., Ктоян Д. В., Добагова А. К., Прут Э. В., Кедрин Н. Ф. *Высокомолекуляр. соед.*, 1977, т. А19, с. 882.
83. Schneider B., Doskocilova D., Stokr J. и др. *Acta Polym.*, 1979, v. 30, p. 283.
84. Яп. заявка, 53—4028 (1978), РЖХим., 1979, 1Т759П.
85. Яп. заявка 53—4029 (1978), РЖХим., 1978, 23Т202П.
86. Пат. Великобритании 1456865 (1976), РЖХим., 1977, 15С216П.
87. Sanchez M. F., Gonzalez H. L., Royo M. J. *Rev. Plast. Mod.*, 1975, v. 26, p. 664.
88. Sanchez M. F., Gonzalez H. L., Royo M. J. *Ibid.*, 1975, v. 26, p. 805.
89. Sanchez M. F., Gonzalez H. L., Royo M. J. *Ibid.*, 1976, v. 31, p. 98.
90. Göbel G., Starnick J. *Angew. Makromol. Chem.*, 1978, V. 71, S. 167.
91. Коршак В. В., Зубакова Л. Б., Качурина Н. В., Балашова О. Б. *Высокомолекуляр. соед.*, 1979, т. А21, с. 1132.
92. Nakatsuka T., Kawasaki H., Itadani K. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1977, v. 50, p. 2829.
93. Морозова Е. М. и др. *Механика композитных материалов*, 1980, с. 924.
94. Неймарк И. Е., Чейко А. А., Слиякова И. Б. *Высокомолекуляр. соед.*, 1961, т. А3, с. 711.
95. Dekking H. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1965, v. 9, p. 1641.
96. Dekking H. *Ibid.*, 1967, v. 11, p. 23.
97. Зверева Ю. А., Попов В. А., Гузев В. В., Шварев Е. П., Иванчев С. С., Гладышев Г. П. Докл. АН СССР, 1980, т. 252, с. 1174.
98. Иванчев С. С., Ениколопов Н. С., Полозов Б. В., Сыров А. А., Примаченко О. Н., Поляков З. Н. Авт. свид. СССР 787411 (1977); Бюлл. изобр., 1980, № 46, с. 97.
99. Иванчев С. С., Ениколопов Н. С., Полозов Б. В., Сыров А. А., Примаченко О. Н., Поляков З. Н. Авт. свид. СССР 765271 (1977); Бюлл. изобр., 1980, № 35, с. 144.
100. Иванчев С. С., Полозов Б. В., Демидова В. А., Примаченко О. Н., Бланк Л. А., Павлюченко В. Н. Тезисы V Всесоюз. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений. (Тбилиси). М.: ГНИИХТЭОС, 1980, т. 2, с. 379.
101. Иванчев С. С., Полозов Б. И., Дмитренко А. В., Демидова В. А., Крупник А. М., Литковец А. К. *Высокомолекуляр. соед.*, 1981, т. А23, с. 2064.
102. Авт. свид. СССР 532601 (1974); Бюлл. изобр., 1976, № 39, с. 60.
103. Янова Л. П., Блыскош Г. С., Чигишова Л. М., Таубман А. Б., Чалых А. Е., Лукьянович В. М. Коллоид. ж., 1971, т. 33, с. 171.
104. Усков И. А., Тертых Л. И., Соломко В. И., Полищук Ю. Н. *Высокомолекуляр. соед.*, 1966, т. 8, с. 26.
105. Морозова Е. М., Travnikova L. A., Eliseeva V. J. *J. Polym. Sci., Polymer Symp.*, 1973, v. 42, p. 73.
106. Морозова Е. М., Елисеева В. И., Травникова Л. А. Термодинамические и структурные свойства в граничных слоях полимеров. Киев: Наукова думка, 1975, с. 136.
107. Морозова Е. М., Асламазова Т. Р., Елисеева В. И. *Высокомолекуляр. соед.*, 1978, т. Б11, с. 859.
108. Сукин А. В., Булатов М. А., Кочоненко В. И., Митрофанов Б. В., Швейкин Г. П. *Высокомолекуляр. соед.*, 1980, т. Б22, с. 552.
109. Godard P., Mercier J. P. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1974, v. 18, p. 1477.
110. Гладышев Г. П., Попов В. А. *Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения*. М.: Наука, 1974, с. 13.
111. Иванчев С. С., Полозов Б. В., Дмитренко А. В., Демидова В. А., Крупник А. М. Тезисы I Всесоюз. конф. по композиционным материалам и их применению в народном хозяйстве (Ташкент): Ташкентский политехн. ин-т им. Абу Райхееана Беруни, 1980, т. 3, с. 61.
112. Robb J. C., Vosti D. *Trans. Faraday Soc.*, 1959, v. 55, p. 558.
113. Bengough W. J., Thomson R. A. M. *Ibid.*, 1960, v. 56, p. 407.
114. Solomon D. H., Rosser M. J. *Ibid.*, 1965, v. 9, p. 1261.
115. Solomon D. H., Swift J. D. *Ibid.*, 1967, v. 11, p. 2567.
116. Solomon D. H., Loft B. C. *Ibid.*, 1968, v. 12, p. 1253.
117. Травникова Л. А. Дис. на соискание уч. степени канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1980.
118. Кочервинский В. В., Карапетян З. А., Рошупкин В. П., Смирнов Б. Р., Королев Г. В. *Высокомолекуляр. соед.*, 1975, т. А17, с. 2425.
119. Dionisio J. M., O'Driscoll K. F. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1980, v. 18, p. 3199.
120. Seymour R., Stahl G., Wood H. *Appl. Polym. Symp.*, 1975, v. 26, p. 249.
121. Blumstein R., Blumstein A., Parikh K. K. *Ibid.*, 1974, v. 25, p. 81.
122. Цетлин Б. Л., Голубев В. Н. Докл. АН СССР, 1971, т. 201, с. 881.
123. Голубев В. Н., Петровский П. В., Робас В. И., Соловьева К. С., Федин Э. И., Цетлин Б. Л. Докл. АН СССР, 1974, т. 219, с. 204.
124. Лицов Н. И., Неисевич Л. А., Качан А. А. Докл. АН СССР, 1974, т. Б7, с. 626.
125. Тутаева Н. Л. и др. Докл. АН БССР, 1975, т. 19, с. 1020.
126. Тутаева Н. Л. и др. Изв. АН БССР. Сер. хим., 1977, № 2, с. 22.
127. Маркина А. Я. и др. *Химия и хим. технол.*, 1980, № 15, с. 95.

Охтинское научно-производственное объединение «Пластоплимер»