

УСПЕХИ ХИМИИ

т. III

1984

Вып. 2

УДК 678.742; 541—64 : 547.31

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРИЗАЦИОННО-НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Дьячковский Ф. С., Новокшонова Л. А.

Рассмотрены общие принципы полимеризационного наполнения полиолефинов и некоторых других полимеров. Обсуждены физические и химические методы активации минеральных и органических наполнителей, которые приводят к созданию на их поверхности активных центров, инициирующих полимеризационные процессы. Рассмотрены кинетические особенности полимеризации различных мономеров на поверхности. Приведены результаты работ по изучению свойств и некоторых особенностей структуры полимеризационно-наполненных композиций.

Библиография — 65 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	200
II. Принципы полимеризационного наполнения термопластов	201
III. Структура и свойства полимеризационно-наполненных термопластов	210
IV. Заключение	220

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы резко возросло значение наполненных полимеров. Это обусловлено двумя причинами: во-первых, введение в полимеры минеральных и органических наполнителей приводит к созданию материалов с новым комплексом свойств; во-вторых, наличие наполнителя ведет к уменьшению относительной доли полимера в конечном продукте, что обеспечивает экономию органического сырья или рост производства суммарного продукта при том же расходе полимера. Отмечают [1—3], что темпы роста производства наполнителей для полимеров в развитых капиталистических странах в несколько раз превышают темпы развития производства полимерных материалов. Среди производимых в настоящее время пластмасс наиболее крупнотоннажными являются полиолефины (полиэтилен, полипропилен), поливинилхлорид и полистирольные пластики. Поэтому разработка эффективных методов введения наполнителей именно в эти полимеры с целью получения на их основе конструкционных материалов разного назначения представляет собой практическую задачу.

Традиционный метод получения наполненных термопластов — механическое смешение полимера и наполнителя в порошкообразном виде или совмещение компонентов в расплаве полимера. В настоящее время практически все виды наполнителей за рубежом обрабатываются специальными веществами — аппретами, например силанами, титанатами [2], которые придают поверхности наполнителя улучшенные адгезионные свойства по отношению к полимеру. Целью аппретирования является повышение степени наполнения, улучшение физико-механических свойств композитов и их перерабатываемости. Следует отметить, что аппретирование наполнителей является многостадийным, энергоемким процессом. Затраты на приготовление смесевых композиций составляют 20—30% от себестоимости композита [3].

Несмотря на все сложности введения наполнителя в полимер, в этой области достигнуты значительные успехи и мировое производство наполненных композиций постоянно возрастает [1—3]. В 1975 г. был предложен принципиально новый способ получения наполненных полимеров — метод полимеризационного наполнения, который заключается в

том, что композицию полимер — наполнитель получают в результате полимеризации соответствующего мономера на поверхности органического или неорганического наполнителя, т. е. непосредственно в ходе синтеза полимеров [5]. Процессы полимеризации в этом случае могут быть инициированы закрепленными на поверхности комплексными катализаторами, металлоорганическими соединениями, свободными радикалами или ионами. В результате полимеризации мономера на поверхности наполнителя последний покрывается слоем полимера, т. е. фактически образуется полимерная капсула [4—6].

Метод полимеризационного наполнения открывает широкие возможности для синтеза на поверхности наполнителей различных полимеров (гомо- и сополимеров, блок-сополимеров, двух разных полимеров и т. д.).

Управление кинетикой процесса позволяет получать полимерный покров различной толщины, т. е. композиции практически любой степени наполнения (вплоть до 95 % наполнителя по объему). Таким образом, регулирование природы полимерной матрицы и соотношения наполнитель — полимер позволяют создавать совершенно новые композиционные материалы, которые невозможно получать обычными смесевыми способами.

В настоящее время работы по синтезу и изучению новых типов полимерных композиций — норпластов — под руководством Н. С. Ениколова активно развиваются в ИХФ АН СССР и других научных учреждениях страны. Эти работы объединены научно-технической целевой комплексной программой. Недавно опубликован обзор работ по полимеризационному наполнению, использующему радикальную полимеризацию [7]. Процессы полимеризации стирола на поверхности различных материалов изучались в работах [8—10].

В последние годы исследования по разработке метода введения наполнителей в полимеры на стадии их синтеза начаты и за рубежом. Так, фирма «Дюпон» (США) опубликовала ряд работ по полимеризационному наполнению сверхвысокомолекулярного полиэтилена неорганическими наполнителями [11].

В целом процесс получения полимеризационно-наполненного композита состоит из трех основных стадий: 1) подготовка наполнителя, 2) получение активных центров на его поверхности, 3) полимеризация мономера на поверхности. В данном обзоре рассмотрены способы активации поверхности наполнителей, в основном металлокомплексными и металлоорганическими катализаторами. Обсуждены особенности кинетики процесса полимеризации мономеров, главным образом олефинов, на активированных наполнителях, структура образующихся материалов и их физико-механические свойства.

II. ПРИНЦИПЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОГО НАПОЛНЕНИЯ ТЕРМОПЛАСТОВ

1. Способы активации поверхности наполнителей

Активация наполнителя сводится к созданию на его поверхности активных центров полимеризации; последняя может протекать по ионно-координационному, радикальному или ионному механизму.

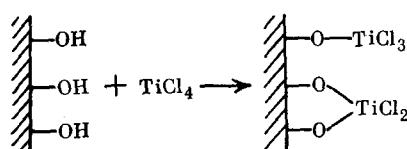
Подготовка наполнителя к полимеризационному наполнению методом ионно-координационной полимеризации заключается в удалении с его поверхности или из объема соединений, ингибирующих процесс полимеризации. К таким соединениям относятся H_2O , O_2 , CO_2 , CO , SO_2 , NH_3 и др. Значительное количество гидроксильных групп или высокая кислотность поверхности также могут вызывать торможение процесса полимеризации. В химической технологии разработаны различные методы термообработки и удаления кислорода из дисперсных материалов. Например, можно использовать вакуумирование, азеотропную сушку, продувку инертными газами при различных температурных режимах. С точки зрения технологичности процесса удаления ингибирующих примесей, целесообразно использовать дисперсные материалы, например перлит,

стеклопор, керамзит, цементную пыль и др., производство которых включает стадию высокотемпературной обработки. Такие наполнители содержат минимальное количество влаги и гидроксильных групп. Дальнейшая их подготовка заключается в основном в удалении кислорода.

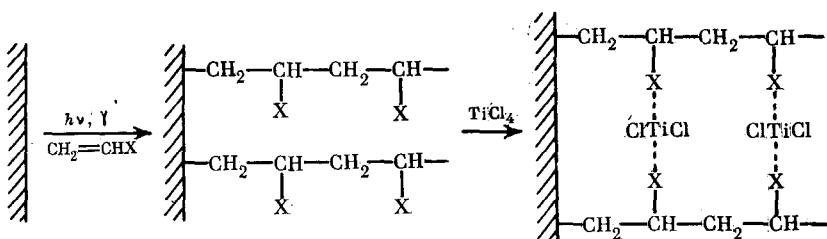
Для осуществления полимеризационного наполнения путем ионно-координационной полимеризации требуется закрепление на поверхности наполнителя металлокомплексных или металлоганических катализаторов. Разработаны [12, 13] методы закрепления таких катализаторов; их можно разделить на две группы: физические и химические методы. В первом случае осаждение (различными способами) соединений переходных металлов приводит к образованию твердой фазы производных переходных металлов на поверхности или в порах наполнителя. Эти процессы могут сопровождаться восстановлением или окислением переходного металла и не требуют наличия на поверхности наполнителя функциональных групп. Образуется прочная связь между твердой фазой соединения переходного металла ($TiCl_3$, VCl_3) и наполнителем, которая не разрушается в ходе полимеризационного наполнения. Можно отметить, что наличие твердой фазы особенно важно для получения стереорегулярных полимеров, таких как полипропилен.

Физико-механические свойства композиций на основе полипропилена определяются во многом соотношением между изотактической и атактической фракциями в полимере. В связи с этим возникает необходимость получения таких катализаторов, закрепленных на поверхности наполнителей, которые обладали бы не только достаточно высокой активностью, но и высокой стереоспецифичностью в полимеризации пропилена. Из различных методов закрепления на поверхности минеральных наполнителей хлоридов титана, являющихся высокостереоспецифическими катализаторами в полимеризации пропилена, наиболее перспективным оказалось [14] восстановление $TiCl_4$ алюминийорганическими соединениями на поверхности наполнителя. При таком способе происходит формирование фазы $TiCl_3$ на поверхности наполнителей, в том числе и не содержащих функциональных групп. При этом можно менять как количество закрепленного титана, так и типы кристаллографических модификаций [14].

Химические методы закрепления основаны на взаимодействии соединений переходного металла или металлоганического соединения с реакционноспособными группами поверхности. На поверхности неорганического наполнителя могут находиться гидроксильные группы, поверхностная плотность которых легко регулируется путем термической и химической подготовки наполнителя [15—17]. Величина поверхностной концентрации OH-групп отражается на характере закрепления катализических систем. С помощью соответствующих реакций OH-группы можно превратить в активные центры полимеризации, например:



В случае соединений других переходных металлов проходят аналогичные процессы. Если поверхность лишена реакционноспособных групп, то ее функционализацию можно проводить, прививая к поверхности небольшие количества (0,1—2%) мономеров с функциональными группами по методу, предложенному в работе [18]. Такие приемы удобны при получении полимер-полимерных композиций путем синтеза одного из полимеров на поверхности другого.



$X \in COOH, CH_2OH, NH_2, C_5H_5N$ и др.

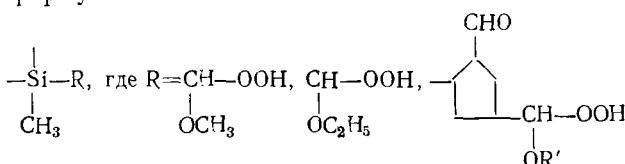
Интересным представляется использование минеральных наполнителей, содержащих каталитически активные примеси. Например, в работе [11] показано, что прокаленный каолин обладает каталитической активностью в полимеризации этилена благодаря присутствию TiO_2 .

Дальнейшее взаимодействие закрепленных на поверхности соединений переходных металлов с металлогорганическими соединениями (AlR_2Cl , LiR , AlR_3) приводит к образованию активных центров, которые ведут полимеризацию на поверхности в газовой фазе или в жидкых средах.

Показана возможность использования металлорганических соединений переходных металлов для полимеризационного наполнения полимера этилена [19]. Такие катализаторы имеют высокую активность и не требуют дополнительной активации в полимеризационной среде алюминий-органическим сокатализатором. Образование активного компонента в этих катализаторах происходит путем взаимодействия металлорганического соединения с поверхностными гидроксильными группами наполнителя. При этом на поверхности образуются соединения типа $(\text{Э}-\text{O})_x-\text{MR}_y$, где Э=Si или Al, M—переходный металл, R= C_3H_5 , $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, BH_4 и др. Для получения наполненного полиэтилена можно использовать однокомпонентные катализаторы (например, TiBz_4), нанесенные на природные окисные наполнители: асбест, перлит, окись алюминия, белитовый шлам и др. [19]. Высокая катализитическая активность наблюдается при использовании органических и гидридных соединений циркония.

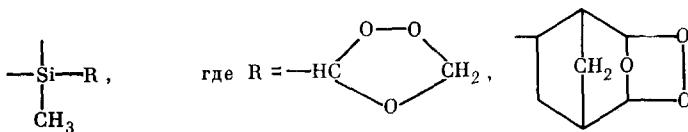
Зависимость количества закрепленного катализатора от условий проведения процесса исследована в работах [19, 20, 22]. При химическом закреплении производных переходных металлов предельное количество закрепленного металла ограничено числом реакционноспособных функциональных групп на поверхности и составляет, например, для вспученного перлита 0,04—0,05% от массы перлита. При физических методах нанесения и образования фазы соединений переходного металла на поверхности количество катализатора может быть существенно выше [20, 21].

В случае процессов полимеризационного наполнения, протекающих по радикальному механизму, используют наполнители, которые являются носителями пероксидных групп (диалкильных, гидроперекисных), либо наполнители с фиксированными на их поверхности полимеризационно-способными группами [23—26]. Были предложены сравнительно простые способы получения пероксицированных минеральных наполнителей общей формулы:



Минеральный наполнитель, содержащий винилметилсилильные или норборненилсилильные группы, озонировали в спирте или органической кислоте. При проведении процесса озонирования в среде углеводорода

или галогенпроизводного получают пероксидированные наполнители с привитыми озонидными перекисными группами общей формулы:



При повышенных температурах такие минеральные носители являются инициаторами процесса гетерогенной радикальной полимеризации.

Образования на поверхности неорганических наполнителей активных центров полимеризации можно достичь также, используя различные механические и физические способы воздействия на наполнители. Так, активирующее влияние термообработки и термовакуумной обработки, а также механического размола [27, 28], хорошо известно в гетерогенном катализе. Появление активных центров при прокаливании различных окислов может быть связано, например, с образованием на поверхности соединений типа кислот Льюиса, а также с возникновением координационно-ненасыщенных атомов металлов.

Возможно также применение различных видов радиационного облучения с целью инициирования на поверхности центров полимеризации таких мономеров как винилхлорид, винилацетат, акрилонитрил [29] и других, полимеризующихся по радикальному механизму. Кроме того, эти центры могут взаимодействовать с металлорганическими соединениями или металлсодержащими мономерами, что приводит к образованию ионно-координационных центров [30].

2. Кинетические закономерности процесса полимеризационного наполнения

Кинетические закономерности полимеризационного наполнения полиолефинов обусловлены особенностями протекания процессов полимеризации на твердых поверхностях. Как известно, металлорганические катализаторы, особенно катализаторы на основе соединений переходных металлов в высшем валентном состоянии, нестабильны, что проявляется в существенно нестационарной кинетике полимеризации олефинов в их присутствии. Закрепление металлорганических катализаторов на поверхности наполнителей обычно приводит к значительной стабилизации их активности во времени, что позволяет повысить температурный интервал использования таких катализаторов в полимеризационных процессах [20, 21, 31] и увеличить их эффективность.

Увеличение количества закрепленного на поверхности наполнителя переходного металла (ванадия или титана) в пределах максимально возможного числа реакционноспособных однотипных функциональных групп (в случае, например, вспученного перлита — (до $\sim 6 \cdot 10^{-6}$ моль M/m^2) сопровождается пропорциональным увеличением скорости полимеризации этилена; при этом сохраняется постоянная удельная активность катализатора (рис. 1). О близкой природе активных центров, формирующихся при увеличении поверхностной концентрации катализатора до указанного предела, свидетельствует также практическое совпадение между собой наблюдаемых констант скоростей дезактивации активных центров (табл. 1) [20, 21].

При увеличении поверхностной концентрации закрепленного соединения переходного металла выше указанного предела начинается образование твердой фазы катализатора, что приводит к уменьшению удельной каталитической активности систем при полимеризации этилена (см. рис. 1). Это обусловлено, с одной стороны, изменением природы активных центров, с другой стороны, уменьшением при этом степени использования переходного металла в полимеризационном процессе.

Применяемые в качестве наполнителей полимеров минеральные материалы имеют, как правило, сложный химический состав. Например,

ТАБЛИЦА 1

Кинетические характеристики процесса газофазной полимеризации этилена на поверхности неорганических наполнителей, активированных VCl_4 ; сокатализатор $Al(изо-C_4H_9)_3$ [21]

Каталитическая система	[V], масс. %	T, °C	$w_{\text{прив}}$, л/мин·грамм V	$E_{\text{эфф}}$, ккал/моль	k_d , мин ⁻¹
VCl_4 /перлит	$7,1 \cdot 10^{-3}$	87	38	11,0	$1,8 \cdot 10^{-1}$
VCl_4 /перлит	$3,6 \cdot 10^{-2}$	87	43	11,3	$1,5 \cdot 10^{-1}$
VCl_4 /алюмосиликат	$8,5 \cdot 10^{-3}$	82	52	11,6	$4,8 \cdot 10^{-2}$
VCl_4 /алюмосиликат	10^{-1}	82	16	11,8	$4,5 \cdot 10^{-2}$

Обозначения: [V] — количество закрепленного V, $w_{\text{прив}}$ — скорость полимеризации, отнесенная к концентрации мономера и количеству катализатора; $E_{\text{эфф}}$ — эффективная энергия активации полимеризации этилена; k_d — константа скорости дезактивации активных центров на начальном участке кинетической кривой.

наполнители на основе SiO_2 или Al_2O_3 содержат примеси окислов ряда других металлов, что, естественно, должно оказывать влияние на каталитические свойства систем, образующихся при закреплении на этих наполнителях катализаторов полимеризационных процессов. Как показано на рис. 2, в случае газофазной полимеризации этилена на VCl_4 , за-

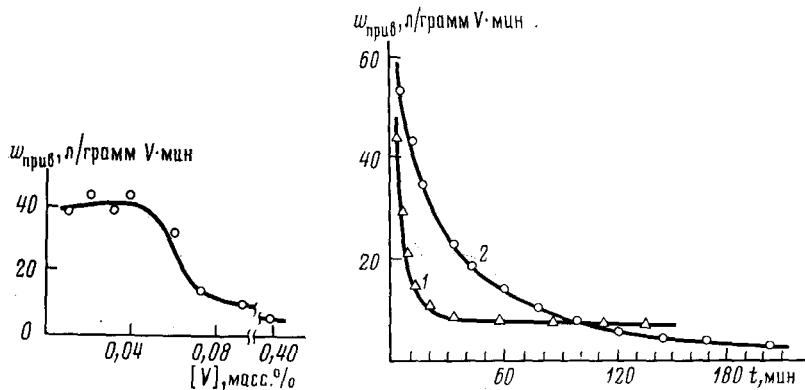


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость приведенной скорости газофазной полимеризации этилена на поверхности перлита, активированной VCl_4 и $Al(изо-C_4H_9)_3$, от количества ванадия, закрепленного на поверхности перлита; температура полимеризации $87^\circ C$, давление этилена 2,1 атм [20]

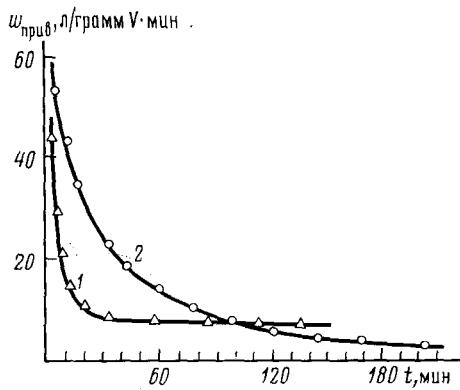


Рис. 2

Рис. 2. Кинетические кривые газофазной полимеризации этилена на системах VCl_4 /перлит ($5,9 \cdot 10^{-6}$ г-атом V/m^2 перлита) (1) и VCl_4 /алюмосиликат ($8,8 \cdot 10^{-6}$ г-атом V/m^2 алюмосиликата) (2); сокатализатор $Al(изо-C_4H_9)_3$; мольное соотношение $Al/V=9,2$, температура полимеризации $87^\circ C$, давление этилена 2,1 атм [20]

крепленном на перлите и на алюмосиликате, при близких поверхностных концентрациях ванадия и равных прочих условиях проведения процесса максимальные удельные скорости полимеризации близки по величине. Однако стабильности образующихся на перлите и на алюмосиликате каталитических систем существенно различаются. В случае перлита после начального нестационарного участка скорость полимеризации сохраняется постоянной длительное время, и кинетику полимеризации можно описать в предположении существования двух типов центров, одни из которых дезактивируются по реакции первого порядка, а вторые стабильны. При использовании в качестве носителя алюмосиликата активные центры на начальном участке дезактивируются значительно медленнее (см. также табл. 1), стационарное состояние вообще не достигается и закон дезактивации является более сложным [20, 21].

Повышенная стабильность закрепленных металлокомплексных катализаторов по сравнению с коллоидно-дисперсными позволяет проводить синтез полимеризационно-наполненного полиэтилена при более вы-

соких, чем обычно температурах — по крайней мере до 100° С [21]. Эффективная энергия активации полимеризации этилена на поверхности наполнителей, активированных соединениями титана и ванадия, составляет 11,0—11,8 ккал/моль как при газовом, так и при супензионном способах проведения процесса. Наблюдаемое в исследованных процессах падение скорости полимеризации со временем не связано, как показал анализ [21], с диффузионными затруднениями при транспорте мономера через полимерное покрытие к активной поверхности наполнителя, а

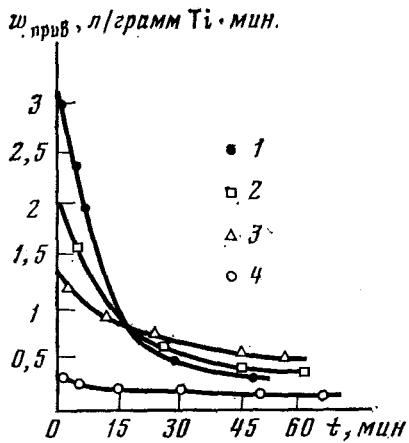


Рис. 3

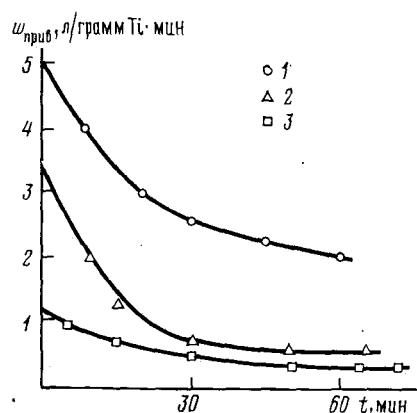


Рис. 4

Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации пропилена в среде жидкого мономера при различных способах формирования катализатора на поверхности перлита (концентрация сокатализатора $[(C_2H_5)_2AlCl] = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, температура полимеризации 70° С): 1 — β - $TiCl_3$ (восстановление $TiCl_4$ на перлите, обработанном $(C_2H_5)_2AlCl$, при 20° С; 1,5 масс.% Ti); 2 — $TiCl_3$ (восстановление $TiCl_4$ на перлите из комплекса $TiCl_4 - (C_2H_5)_2AlCl$, при —45° С; 2,4 масс.% Ti); 3 — $TiCl_3$ (получен из катализатора 1 последующим прогревом до 180° С; 1,5 масс.% Ti); 4 — $TiCl_3$: восстановление $TiCl_4(C_2H_5)_2AlCl$ при 180° С без обработки $(C_2H_5)_2AlCl$, 1 масс.% Ti) [14]

Рис. 4. Влияние природы наполнителя на кинетику полимеризации пропилена в жидким мономере (закрепленный катализатор $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_3$, где $[Al(C_2H_5)_3] = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л; температура полимеризации 70° С): 1 — графит, [Ti] = 0,14 масс.%; 2 — перлит, [Ti] = 0,24 масс.%; 3 — $TiCl_3 \cdot 0,33 AlCl_3$ (мелкодисперсный) [32]

имеет химические причины. Превращения, приводящие к дезактивации активных центров, являются, как правило, реакциями первого порядка по активным центрам. Бимолекулярная гибель активных центров, закрепленных на поверхности, в процессах полимеризации олефинов наблюдается редко.

Для проведения полимеризации пропилена на поверхности наполнителей использовали закрепленные фазовые катализаторы на основе MCl_3 (где $M = Ti, V$) [14]. Исследования показали, что в зависимости от условий формирования катализатора на поверхности одного и того же наполнителя и условий проведения процесса полимеризации пропилена меняется как уровень достигаемой активности, так и характер кинетических кривых. Это хорошо иллюстрируют данные, приведенные на рис. 3.

Следует отметить, что активность катализаторов полимеризационного наполнения полипропилена для ряда исследованных наполнителей оказалась выше, чем у мелкодисперсного кристаллического треххлористого титана [14].

Как и при полимеризации этилена, природа наполнителя оказывает заметное влияние на каталитические свойства, которые образующиеся закрепленные системы проявляют в процессе полимеризации пропилена [14, 32]. Следует особо отметить результаты, полученные при использовании графита в качестве наполнителя [32]. Катализатор $TiCl_3$, нанесенный на графит, имеет самую большую активность по сравнению с

$TiCl_3$, нанесенным на другие наполнители, такие как перлит, тальк, мел (рис. 4). Образующийся в этом случае полипропилен имеет молекулярную массу $1,5 \cdot 10^6$. Введение водорода в зону реакции позволяет регулировать молекулярную массу в широком диапазоне без изменения скорости полимеризации, что дает возможность получать экструзионные и литьевые марки наполненного полипропилена.

Удельная активность в полимеризации пропилена, нанесенного на наполнитель катализатора на основе ванадия, как и в случае катализатора, закрепленного на полимерных носителях, зависит от поверхностной концентрации соединения ванадия на наполнителе [33], причем эта зависимость носит экстремальный характер.

Закрепленные на поверхности металлокомплексные катализаторы, модифицированные электронодонорными добавками, можно использовать для инициирования полимеризации не только олефинов, но также и производных виниловых мономеров (например, винилхлорида), полимеризацию которых осуществляют обычно по радикальному механизму с помощью перекисных инициаторов. В работе [20] для проведения такого типа процесса полимеризации винилхлорида были использованы закрепленные катализаторы на основе хлоридов ванадия и титана, в качестве сокатализатора применяли триизобутилалюминий, электронодонорной добавкой служил диэтиловый эфир. Как и при полимеризации олефинов, закрепление катализаторов на поверхности наполнителей приводит к резкому повышению эффективности полимеризации винилхлорида.

Процесс полимеризации винилхлорида протекает сначала нестационарно; затем на длительное время устанавливается практически постоянная скорость [20]. Начальные нестационарные участки кинетических кривых, вне зависимости от поверхностной концентрации катализатора, мольного отношения Al/V , температуры полимеризации, полностью спроямляются в координатах $1/w - t$. Это позволяет сделать вывод о бимолекулярном характере гибели активных центров при полимеризации винилхлорида на закрепленных на поверхности металлокомплексных катализаторах в отличие от процессов полимеризации олефинов, где, как показано выше, почти всегда превращение активных центров происходит по закону реакций первого порядка по активным центрам. Отношение констант скоростей бимолекулярной гибели активных центров и роста (k_0/k_p) составляет $(2 \div 3) \cdot 10^3$, что в принципе характерно для радикальной полимеризации. Определенная по начальной скорости реакции энергия активации полимеризации составляет 5,8 ккал/моль, что тоже близко по величине к энергии активации роста при полимеризации винилхлорида по радикальному механизму. При переходе на стационарный участок кривой энергия активации полимеризации существенно увеличивается (до 11 ккал/моль), т. е. до величины, характерной для ионно-координационной полимеризации виниловых мономеров. Полимер, образующийся на ранних стадиях полимеризации винилхлорида при формировании полимерного покрытия на частицах наполнителя, характеризуется унимодальным молекулярно-массовым распределением (ММР). При дальнейшем увеличении количества полимера в композите на кривых полидисперсности появляется второй максимум в области более высоких молекулярных масс, причем доля высокомолекулярного полимера значительно увеличивается со временем.

Появление бимодального молекулярно-массового распределения в ходе процесса и переход к стационарной полимеризации в принципе можно было бы связать с гетерофазностью полимеризации винилхлорида в массе. Однако вторая мода, характеризующая высокомолекулярную часть полимера, появляется уже на начальной нестационарной стадии процесса, причем соотношение констант скоростей k_0 и k_p сохраняется постоянным во времени. По-видимому, наблюдающиеся особенности кинетики полимеризации винилхлорида на закрепленных на поверхности наполнителей металлокомплексных катализаторах можно объяснить наличием двух типов активных центров полимеризации — радикального и ионно-координационного.

Таким образом, в результате проведенных кинетических исследований установлено, что катализическая и инициирующая способность комплексов переходных металлов или металлогорганических соединений, закрепленных на поверхности наполнителя, выше, чем аналогичных незакрепленных систем. Это позволяет уменьшить расход катализаторов или получать заданную степень наполнения за малые времена. Естественно, что при синтезе высоко- и сверхвысоконаполненных композиций расход катализатора на единицу веса полимера возрастает. По общим кинетическим закономерностям полимеризационное наполнение близко к процессам полимеризации аналогичных мономеров. Однако специфика реакций на поверхности ставит вопрос о реакционной способности ассоциатов активных центров и кластеров переходных металлов в данных системах.

3. Технологические аспекты полимеризационного наполнения

К настоящему времени проведены технологические исследования процесса получения полимеризационно-наполненного полиэтилена [6, 34–36]. Остановимся на некоторых общих вопросах. Состав композиции (степень наполнения φ), образующейся в ходе полимеризации, определяется простым выражением [12]

$$\varphi = \frac{P \cdot 100}{\int_0^t w_t dt + P}$$

где P — количество введенного в реактор наполнителя, $\int_0^t w_t dt$ — количество полимера, образовавшегося в реакторе за время t . Таким образом, степень наполнения регулируется количеством введенного наполнителя, скоростью и временем полимеризации. Производительность реактора непрерывного действия g по суммарному продукту будет равна

$$g = \frac{\alpha(P') \bar{y} + P'}{V}$$

где V — объем реактора; P' — количество наполнителя, введенного в реактор в единицу времени; $\alpha(P')$ — количество катализатора на поверхности наполнителя; \bar{y} — удельный выход полимера на единицу катализатора за единицу времени.

Введение наполнителя в реактор увеличивает выход суммарного продукта, а заданная концентрация суспензии (Π_p) достигается при меньшем среднем времени пребывания τ_{cp} частиц в реакторе.

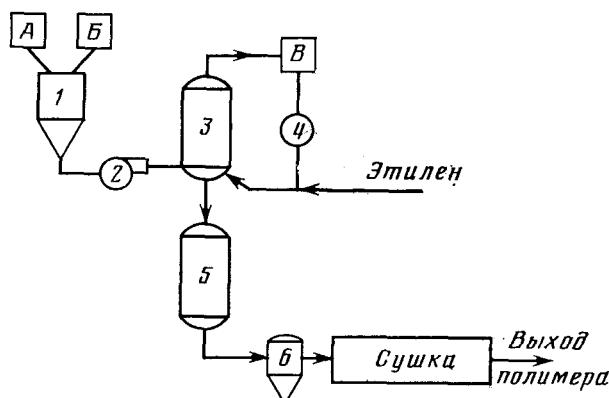
$$\tau_{cp} = \frac{\Pi_p}{g} = \frac{\Pi_p \cdot V}{\alpha(P') \bar{y} + P'}$$

Существенно, что производительность реактора по суммарному продукту может возрастать при полимеризационном наполнении без увеличения тепловыделения системы. Если производительность реактора ограничена предельной концентрацией суспензии, то из приведенных соотношений видно, что этот предел при введении в реактор наполнителя достигается за меньшее время.

Технологически процесс полимеризационного наполнения может быть реализован в режимах как газофазной, так и суспензионной полимеризации, а также путем полимеризации в массе мономера. Стадия активации наполнителя — закрепление на частицах наполнителя катализатора или инициатора полимеризации — также может быть осуществлена из паровой фазы катализатора в вакууме или в потоке инертного газа-носителя, или же из раствора в среде органического растворителя. Таким образом, процесс введения наполнителя в полимер на

стадии его синтеза может быть технологически организован так, что является целиком газофазным, суспензионным или представляет собой смешанный вариант. Необходимыми требованиями для получения качественного продукта во всех режимах является равномерное нанесение катализатора на все частицы наполнителя, подавление процессов агломерации наполнителя на стадии закрепления катализатора и полимеризации. Последнее важно не только с точки зрения получения необходимых физико-механических свойств конечного материала, но и для обеспечения устойчивости работы полимеризационного реактора в непрерывном режиме. Аппаратурное оформление процессов полимеризационного наполнения практически такое же, как процессов синтеза полимеров. Так, для синтеза опытно-промышленных партий полиэтилен-каолиновых композиций была использована технологическая линия получения полиэтилена высокой плотности Гурьевского химического завода [34, 36]. Принципиальная схема технологической линии проведена на рис. 5. Полиме-

Рис. 5. Принципиальная технологическая схема процесса получения полиэтилен - каолиновой композиции: 1 — емкость для нанесения катализатора на поверхность каолина; 2 — центробежный насос; 3 — реактор; 4 — газодувка; 5 — сборник для продукта; 6 — центрифуга; А, Б — дозаторы компонентов катализатора; В — ходильник [34]



ризацию проводили при 70—80° С до получения 80—70 масс.-% полиэтилена относительно введенного каолина. Основные параметры технологического режима приведены в табл. 2.

Анализ результатов процессов промышленного синтеза наполненных полимеров показал, что использование проточных реакторов смешения непрерывного действия имеет ряд важных технологических и экономических преимуществ (легкая транспортировка супензии, эффективный отвод тепла реакции, возможность использования существующих технологических узлов и др.). Однако в этом случае на выходе из реактора будет некоторая доля частиц, у которых из-за малого времени пребывания в реакторе не успевает образоваться полимерное покрытие. Как свидетельствуют экспериментальные данные, присутствие частиц, не покрытых полимером, существенно влияет на качество композиции, ухудшая ее свойства и затрудняя переработку. Указанный недостаток может быть устранен введением в технологическую линию классификатора [37]. В работе [38] проведен математический анализ возможности

ТАБЛИЦА 2
Параметры технологического режима [34]

$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	$P_{\text{C}_2\text{H}_4}, \text{кг}/\text{см}^2$	$Q_{\text{C}_2\text{H}_4}, \text{кг}$	$c_{\text{H}_2}, \text{об.}\%$
72—80	4,0	2,4—3,2	900	—
70—82	2,0	3,0	550	—
76—78	3,5	2,1—4,0	900	1,2—1,7
73—79	3,0	2,2—3,2	750	6,8

Обозначения: τ — среднее время полимеризации, $P_{\text{C}_2\text{H}_4}$ — давление этилена в реакторе, $Q_{\text{C}_2\text{H}_4}$ — количество поглощенного этилена, c_{H_2} — содержание водорода в газовой смеси.

применения реакторов смешения непрерывного действия с импульсными вводом исходных реагентов и выводом продуктов полимеризации. Анализ показал, что такой реактор позволяет гарантировать заданную величину минимального покрытия полимером частиц наполнителя.

Принципы технологического процесса синтеза термопластов в газовой фазе рассмотрены в работе [39]. Как показали исследования кинетических параметров процесса и изучение теплоотвода, газофазный процесс синтеза полиэтилен-перлитовой композиции может проводиться в устойчивом режиме.

III. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРИЗАЦИОННО-НАПОЛНЕННЫХ ТЕРМОПЛАСТОВ

1. Некоторые особенности структуры полимеризационно-наполненных полиолефинов

Одним из основных факторов, определяющих свойства наполненных полимерных систем, является характер адгезионного взаимодействия поверхности наполнителя и полимера. Поэтому при получении композиционных материалов задача состоит в том, чтобы добиться прочной связи между полимерной матрицей и наполнителем. Именно для этой цели — для улучшения сцепления полимера с наполнителем — служат модифицирующие обработки наполнителей и матричных полимеров. Имеется обширная литература по исследованию структуры и свойств граничных слоев на поверхности раздела фаз полимер — наполнитель, которые определяют в конечном итоге главные свойства композиционных материалов [40]. Большой вклад в развитие представлений в этой области внесли работы Липатова и сотр. [41].

Как уже говорилось выше, при полимеризационном введении наполнителя в полимер центры, инициирующие полимеризацию, находятся на поверхности частиц наполнителя, и полимер кристаллизуется непосредственно на поверхности или в порах носителя. При этом в композиционном материале либо образуется химическая связь макромолекул с поверхностью наполнителя [42], либо достигается хорошее адсорбционное взаимодействие между ними, что определяет характер упаковки макромолекул в поверхностном слое, особенности структуры граничного слоя и оказывает существенное влияние на физико-механические свойства конечного материала.

В результате полимеризации на поверхности частицы наполнителя покрываются слоем полимера регулируемой толщины. Исследования, выполненные с помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской спектроскопии [43, 44], показали, что формирующиеся полимерные покрытия при оптимальных технологических режимах проведения процесса равномерно распределены по поверхности частиц, являются плотными и сплошными. Это дает возможность получить достаточно гомогенное распределение частиц наполнителя в полимерной матрице в готовом композиционном материале.

Для увеличения площади контакта наполнителя с полимерной матрицей обычно стремятся уменьшить размер частиц наполнителя, вплоть до долей микрона. Процессы агломерации мелкодисперсных частиц наполнителей, которые всегда имеют место, при полимеризационном способе введения наполнителя протекают иначе, чем при механическом смешении готовых компонентов. В связи с этим оптимальные для достижения заданных свойств композиционного материала размеры частиц исходного наполнителя определяются режимом процесса и природой каталитических систем или их компонентов. Так, металлоорганические соединения и производные переходных металлов могут вызывать агломерацию и деагломерацию частиц наполнителя в ходе синтеза композиции [11].

При полимеризации на поверхности частиц наполнителя полимер образуется также внутри пор, микротрешин, дефектов, в результате чего

значительно увеличивается площадь контакта наполнителя с полимерной матрицей и усиливается их механическое взаимодействие. Это подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии, с помощью которой были исследованы поверхности разрушения образцов композитов [45]. Формирующийся в процессе полимеризации на поверхности наполнителя полимерный слой обладает, в соответствии с полученными данными [45–48], повышенной плотностью.

Как было показано [45, 46], при одинаковых степенях наполнения композиты на основе полимеризационно-наполненного полиэтилена имеют меньший коэффициент линейного расширения, чем композиты на основе механических смесей. Это обусловлено, по-видимому, наличием более плотной упаковки макромолекул в переходном слое на границе полимер — наполнитель в полимеризационно-наполненных материалах. Существование вокруг частиц наполнителя уплотненного слоя полиэтилена в случае норилластов показано также в работах [47, 48].

Рентгеноструктурный анализ показал [49], что в результате кооперативного роста макромолекул на поверхности наполнителей в ряде случаев наблюдаются ориентационные явления в образующемся слое полимера, причем направление ориентации молекул соответствует нормали к поверхности наполнителя. Такие ориентационные явления могут быть выражены довольно ярко. Так, в случае полипропилена, полученного на поверхности органических и неорганических наполнителей, величина ориентации соответствует ориентации полипропиленового волокна, имеющего 4—5-кратную вытяжку. Наблюдающиеся ориентационные явления оказывают влияние на плотность упаковки макромолекул в поверхностном слое и на свойства граничного слоя в целом.

Следует отметить, что по данным калориметрии и рентгеноструктурного анализа материалы на основе наполненного в ходе синтеза полиэтилена имеют степень кристалличности в среднем на 10% выше, чем близкие по составу механические смеси при одинаковых характеристиках полимерной матрицы [45, 46].

Отмеченные особенности структуры композиционных материалов, полученных на основе норилластов, по-видимому, в значительной степени обеспечивают возможность улучшения свойств композитов по сравнению с механическими смесями.

2. Композиции на основе полиэтилена

Использование закрепленных каталитических систем на поверхности наполнителей приводит к образованию в процессе полимеризации высоко- или сверхвысокомолекулярных полимеров. Поэтому полимеризационное наполнение использовали для синтеза композитов на основе высокомолекулярной матрицы полиэтилена. Разработаны методы синтеза полиэтилен-каолиновой композиции [34, 36]. Активацию каолина проводили катализаторами на основе титана или ванадия в присутствии алюминийорганических соединений. Полиэтилен-каолиновые композиции с молекулярной массой полимера $(1,3\text{---}5) \cdot 10^6$ и с содержанием каолина 30—50 масс.% обладают хорошими физико-механическими свойствами. Такие композиции не обладают текучестью и перерабатываются в изделия спеканием, горячим прессованием или штранг-экструзией. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен в последние годы вызывает все увеличивающийся интерес как материал с уникальными свойствами, а также как заменитель фторопласта. Можно отметить, что по сравнению с этими полимерами полимеризационно-наполненный сверхвысокомолекулярный полиэтилен имеет большую стойкость к истиранию и более высокий модуль упругости. Поскольку трудно ожидать, что будут найдены альтернативные способы получения наполненных композиций на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена методами смешения, то разработка технологии синтеза таких композиций методом полимеризационного наполнения является одним из важных направлений развития этой области.

Регулирование молекулярной массы полимерной матрицы в композициях на основе полиэтилена (ПЭ) осуществляется обычными методами: введением в систему водорода или других агентов передачи цепи. Так, при полимеризационном наполнении полиэтилена каолином, активированным комплексными ванадиевыми катализаторами, введение 15 об.% водорода приводит к снижению молекулярной массы (ММ) полиэтиленовой матрицы с $(2-3) \cdot 10^6$ до $(1,2-1,6) \cdot 10^4$ [50]. При этом показатель текучести расплава полиэтилен-каолиновой композиции со степенью наполнения 30 масс.% повышается от нуля (в отсутствие H_2) до 10, если в качестве сокатализатора использовали $\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$. Таким образом, в процессе полимеризационного наполнения с участием добавки, регулирующей ММ полиэтилена, получаются композиты, которые можно перерабатывать экструзионным методом.

Как известно, при понижении молекулярной массы степень кристалличности ПЭ возрастает, что приводит к увеличению жесткости полимера и всей композиции в целом, к возрастанию модуля упругости и предела текучести при растяжении, к снижению относительного удлинения при пределе текучести [51].

Степень снижения некоторых физико-механических показателей при уменьшении молекулярной массы полимерной матрицы композиции зависит от природы поверхности наполнителя и от его дисперсного состава. Для некоторых наполнителей разработаны композиции, которые перерабатывались литьем и экструзией, причем получались изделия с хорошими физико-механическими свойствами ($\sigma_p=25$ МПа, $\varepsilon=50-400\%$).

В работе [50] методом полимеризационного наполнения получены композиты с различным содержанием каолина в широком диапазоне ММ полимерной матрицы (от 3 000 000 до 125 000). В тех случаях, когда матрицей служил сверхвысокомолекулярный полиэтилен с $\text{MM} > 10^6$, введение наполнителя в композицию в концентрации вплоть до 50 масс.% не приводило к потере пластичности материала. Кривые деформации композитов характеризуются высокими значениями деформационно-прочностных показателей. Для полиэтилен-каолиновых композиций с содержанием наполнителя 0; 30 и 50 масс.% разрушающее напряжение при растяжении (σ_p) равно 46, 44 и 23 МПа, ε_p уменьшается с 260 до 240 и 150%, а модуль E_p возрастает от 900 до 1900 и 2900 МПа соответственно. Наполнение низкомолекулярного ПЭ приводит к потере пластичности композита при более низких по сравнению со сверхвысокомолекулярным ПЭ степенях наполнения.

Метод полимеризационного наполнения можно применять не только для получения готовых композитов с заданным содержанием наполнителя, но и для модифицирования поверхности наполнителя. Это достигается путем формирования в процессе полимеризации на частицах наполнителя тонких полимерных покрытий, что можно рассматривать как своего рода аппретирование поверхности, но с помощью макромолекулярных цепочек.

Такие полимеризационно-модифицированные наполнители — «концентраты» норпластов — можно использовать как самостоятельные сверхвысоконаполненные композиционные материалы, содержащие до 80—95 масс.% минерального сырья, например, для изготовления теплоизоляций (табл. 3) [12].

Кроме того, «концентраты» норпластов в качестве модифицированных наполнителей можно вводить путем смешения в готовый промышленный полимер близкой природы, что в частности является одним из возможных путей получения литьевых и экструзионных марок композитов [43, 45, 52—56]. Использование «концентратов» норпластов является перспективным, так как позволяет получать материалы, обладающие более хорошими физико-механическими свойствами по сравнению с механическими смесями аналогичного состава. В случае полиэтиленовых композитов эти различия особенно сильно проявляются в величине удельной ударной вязкости — для композитов на основе полимеризаци-

ТАБЛИЦА 3

Свойства теплоизоляционных материалов, полученных из норпластов, содержащих вспученный перлит и полиэтилен [12]

Материал	$c_{\text{П}}$, масс.%	σ_c , МПа	σ_i , МПа	m , кг/м ³	λ , ккал/м·с·град
Норпласт перлит — ПЭ	10—12	5—9	3	120—150	0,03—0,04
Перлит-фенолформальдегидная смола*	70	3—5	3	120—150	0,03—0,05

Обозначения: $c_{\text{П}}$ — содержание полимера, σ_c — прочность при сжатии, σ_i — прочность при изгибе, m — объемная масса, λ — коэффициент теплопроводности.

* Для сравнения приведены характеристики теплоизоляционного материала на основе перлита выпускавшегося в настоящее время в промышленности.

онно-модифицированных наполнителей эта характеристика в 1,5—2 раза выше, чем для механических смесей [43, 56]. На рис. 6 показана зависимость удельной ударной вязкости для композитов на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и концентрата норпласта, содер-

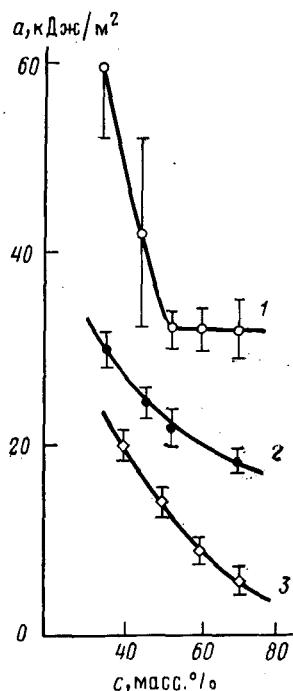


Рис. 6

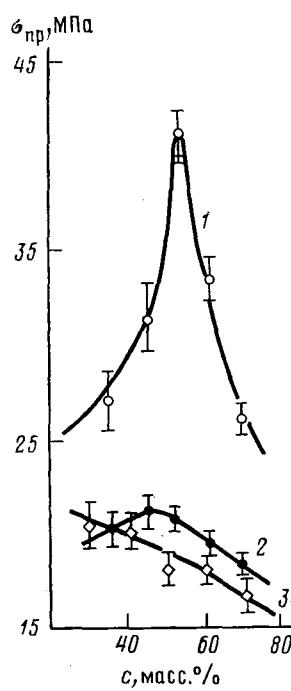


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость удельной ударной вязкости (a) от содержания туфа (c) для композиций на основе ПЭВП и туфа (средний размер частиц туфа 8,6 мкм): 1 — ПЭВП — концентрат норпласта; 2 — механическая смесь ПЭВП — туф — СВМПЭ; 3 — механическая смесь ПЭВП — туф [56]

Рис. 7. Зависимость максимального напряжения при растяжении (σ_{pr}) от содержания наполнителя для композиций на основе ПЭВП и туфа: 1, 2, 3 — см. подпись к рис. 6; скорость деформации $v_e = 1,04 \cdot 10^{-1}$ мин⁻¹, σ_{pr} для ПЭВП равно $21,3 \pm 1,4$ МПа [56]

жащего 87,5 масс.% туфа и 12,5 масс.% сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), от содержания туфа в композите [56]. Для сравнения приведены данные для механических смесей матричного полимера и туфа и для механических смесей с добавкой СВМПЭ в тех же количествах, которые в случае композитов на основе норпластов вводили

через «концентрат» норпласта. Аналогичные по масштабу различий результаты были получены и для композитов на основе других наполнителей [43].

Зависимость прочности при растяжении и статическом изгибе от степени наполнения в исследованных композитах имеет экстремальный характер [45, 56], причем оптимум в зависимости от природы наполнителя находится в области 30—50 масс.% наполнителя. На рис. 7 приведены сравнительные данные по изменению максимального напряжения при растяжении в зависимости от степени наполнения для композитов

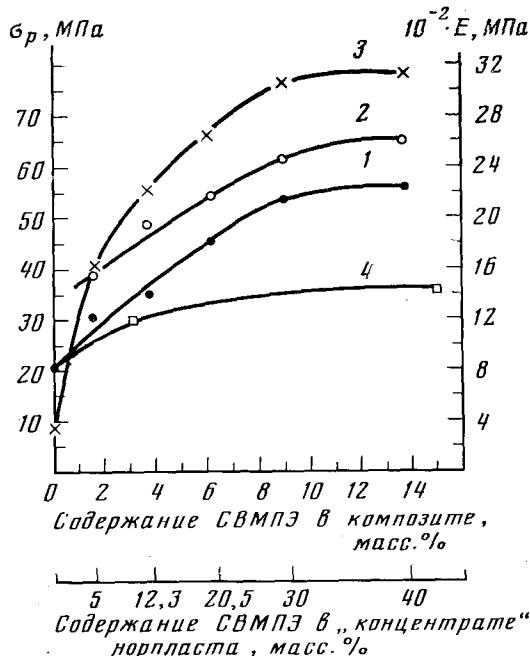


Рис. 8. Влияние содержания СВМПЭ в концентрате норпласта на основе СВМПЭ и всщученного перлита на прочность при растяжении (1), прочность при статическом изгибе (2), модуль упругости при растяжении (3) для композиций на основе ПЭВП и «концентрата» норпласта; содержание всщученного перлита во всех композициях 30 масс.%; $v_e = 0,87 \text{ мин}^{-1}$; 4 — изменение прочности при растяжении для механических смесей ПЭВП — перлит — СВМПЭ [43]

того же состава, что и на рис. 6. Как видно из рис. 7, композиты на основе норпластов значительно превосходят по прочности смесевые материалы. Использование полимеризационного метода наполнения приводит также к увеличению жесткости получаемого материала по сравнению с механическими смесями [43].

Увеличение до определенного предела толщины образующегося на частицах наполнителя полимерного покрытия, которое представляет собой слой сверхвысокомолекулярного ПЭ, приводит к улучшению прочностных свойств и жесткости материалов на основе «концентратов» норпластов при одном и том же содержании минерального наполнителя (рис. 8). Как видно из рис. 8, для исследованных композиций этот предел соответствует ~ 30 масс.% ПЭ в «концентрате» или ~ 9 масс.% в композите при 30%-ном содержании перлита. Введение СВМПЭ в тех же количествах в механические смеси матричного полимера с наполнителем также приводит к упрочнению материала, однако получающиеся при этом композиты по своим свойствам значительно уступают композитам на основе норпластов.

3. Композиции на основе полипропилена

Применение метода полимеризационного наполнения для введения наполнителей в полипропилен (ПП) привело к созданию новых материалов, обладающих необычным комплексом физических и механических характеристик. Структура полипропилена, образующегося на поверхности наполнителя, во многом определяется природой наполнителя, условиями приготовления катализатора и проведения процесса [14, 32]. Интересно отметить, что графит, используемый как наполнитель, позво-

ляет получить наибольшую степень изотактичности ПП (до 94—96%).

Исследование электропроводности полипропилен-графитовых композиций показало, что полимеризационное наполнение — новый перспективный путь получения тепло- и электропроводящих композиций [57—59]. Сравнение зависимости удельного сопротивления композитов, полученных методом полимеризационного наполнения, и механических смесей полипропилена и графита показывает, что при одинаковых степенях наполнения механическая смесь имеет гораздо меньшую проводимость (рис. 9). Различия в проводимости особенно существенны (в 10⁷ раз)

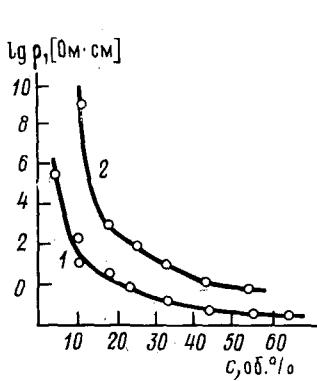


Рис. 9

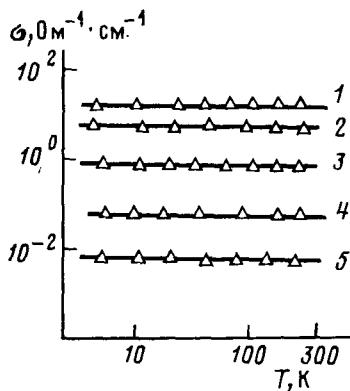


Рис. 10

Рис. 9. Зависимость объемного удельного электрического сопротивления (ρ) композиций на основе полипропилена и графита от содержания графита: 1 — полимеризационное наполнение, 2 — механическое смешение полипропилена с графитом [57]

Рис. 10. Температурные зависимости проводимости полимеризационно-наполненных композитов на основе полипропилена и графита при различных объемных концентрациях графита: 1 — 0,61; 2 — 0,4; 3 — 0,35; 4 — 0,1; 5 — 0,08 [57]

при низких концентрациях наполнителя $c \leq 8$ об. %. Для получения путем механического смешения композиции с такой же проводимостью необходимо ввести 30 об. % графита, что приводит к снижению разрушающего напряжения при растяжении и сжатии в 1,5 раза. Композиты на основе ПП и графита обладают высокой однородностью, о чем свидетельствуют линейные зависимости σ от длины и толщины образца. В области температур 4,2—300 К, как установлено [57] (рис. 10), для полимеризационно-наполненных композитов отсутствует зависимость σ от температуры (для композитов с содержанием графита от 8 до 61 об. %). Постоянная во времени проводимость для таких композитов наблюдалась при содержании графита $c \geq 8$ об. %, в то время как для смесевых — только при $c \geq 20$ об. %.

Полученные материалы обладают еще одним замечательным свойством — сохраняют пластичность и механическую прочность после многократных циклов охлаждения и нагревания от 300 до 4,2 К. Изучение поверхности прессованных образцов норпластов на основе полипропилена и графита с помощью электронного сканирующего микроскопа показало, что норпласт (при одинаковых размерах частиц исходного графита) содержит частицы графита меньших размеров, равномерно распределенные в полимерной матрице, чем механические смеси, и расстояние между частицами наполнителя в норпласте значительно меньше.

Описанные композиты на основе полипропилена и графита перспективны для применения во многих отраслях техники — как элементы электронагревательных устройств, покрытия для экранов радиоэлектронной аппаратуры, тензодатчики в области низких температур, высокостабильные резисторы, антистатические покрытия, электрофильтры [60].

По прочностным характеристикам норпласты на основе ПП при степени наполнения 30—40% близки к ненаполненному изотактическому полипропилену [32]. Следует отметить, что наличие атактической фракции полипропилена в композите (до 10—15%) оказывает пластифицирующее влияние и улучшает деформационные свойства композиций.

Известно, что изотактический полипропилен обладает низкой морозостойкостью. Для улучшения этого показателя в полипропилен вводят каучук или проводят сополимеризацию с этиленом. Применение полимеризационного метода для введения наполнителей в ПП позволило создать на основе наполненного полипропилена материалы, обладающие высокой морозостойкостью (температура хрупкости равна -35°C) и высокой ударной прочностью (до 18 кДж/м²) при содержании наполнителя (туф, каолин) 40—50 масс. % [5].

4. Термоокислительная деструкция и стабилизация норпластов

Кинетику термоокислительной деструкции полимеризационно-наполненного полиэтилена и смесевых композиций при температурах 160—200°С и давлении кислорода $24 \cdot 10^3$ — $27 \cdot 10^3$ Па изучали в работе [61]. Ингибиторы вводили в порошкообразный композит из раствора в этаноле или толуоле, с последующей сушкой порошка под вакуумом. В качестве основного экспресс-метода оценки действия ингибиторов был выбран вольюметрический метод измерения поглощения кислорода образцом при нагреве в статических условиях. Как и в случае полиэтилена, введение ингибитора вызывает независимо от природы наполнителя заметное (в 3—7 раз) удлинение периода индукции и снижение (в 1,5—3 раза) скорости окисления композита. Наиболее значительное увеличение периода индукции и снижение скорости окисления наблюдали при концентрациях Ирганокса 1010, составлявших 0,1—0,15% от общей массы ПЭ в композите. Однако наилучшие результаты для композитов с любым наполнителем получали при использовании синергической смеси Ирганокса 1010 и Ирганокса PS 802. При применении наполнителей, содержащих металлические компоненты, а также изделий, работающих при повышенных температурах в контакте с металлической поверхностью, в смесь ингибиторов необходимо добавлять дезактиваторы металлов.

5. Композиции на основе других полимеров

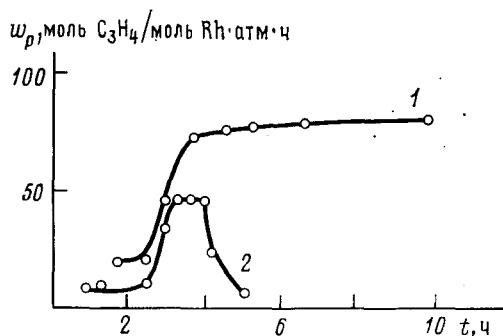
Среди других термопластов наибольший интерес представляет полимеризационное наполнение поливинилхлорида (ПВХ). Как показано в работе [42], прививка макромолекул ПВХ к поверхности наполнителей в процессе радикальной полимеризации позволяет получать «концентраты», которые при смешении с ПВХ дают композит со значительно улучшенными свойствами по сравнению с композициями на основе немодифицированных наполнителей. Эти улучшения затрагивают как технологические свойства, так и прочностные характеристики. Кроме того, химическая прививка ПВХ к поверхности наполнителей может оказаться важным фактором для достижения долговременной прочности композитов.

В работах [25, 26] рассмотрены вопросы, связанные с радикальным механизмом полимеризации, инициируемой на поверхности твердой фазы, а также с особенностями радикальной сополимеризации, протекающей на поверхности твердых частиц. В результате проведенного исследования установлена возможность широкого варьирования характеристик привитых полимеров: молекулярной массы, плотности прививки, соотношения привитого и непривитого полимеров в зависимости от параметров и способов проведения полимеризации. В условиях отсутствия реакций передачи цепи появляется возможность получения полимеризационно-наполненных композиций, когда практически все макромолекулы привиты к поверхности дисперсного наполнителя. Вследствие образования химической связи между полимером и наполнителем такие по-

лимеризационно-наполненные полимеры обладают более высокими износостойчивостью, крипоустойчивостью, прочностными свойствами по сравнению с полимерами, наполненными традиционными методами. Опыт показал [7], что промышленное производство полимеров, полимеризационно-наполненных в условиях радикальной полимеризации, может быть осуществлено на действующем оборудовании, которое используют для синтеза полимеров.

Важное значение имеет также разработка методов полимеризационного наполнения реакционноспособных карбоцепных полимеров. К ним относятся полимеры, полученные при гомополимеризации пропадиена, производных ацетилена и их сополимеризации с олефинами. Пропадиен полимеризуется в присутствии металлокомплексных катализаторов [62].

Рис. 11. Изменение во времени скорости полимеризации пропадиена на $\text{Rh}(\text{acac})\text{CO}_2$, закрепленном на перлите (1) и $\text{Rh}(\text{acac})\text{CO}_2$ в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2) [62]



на основе ванадия, титана, никеля и родия. Применение солей переходных металлов в качестве катализаторов позволяет для полимеризации пропадиена использовать полярные растворители, такие как вода, спирт. В присутствии катализатора на основе ацетилацетонаткарбонила родия в среде этанола полимеризации имеет нестационарный характер (рис. 11). После индукционного периода скорость реакции увеличивается, достигает максимального значения, а затем происходит почти полная дезактивация катализатора. Нанесение этого катализатора на поверхность вслученного перлита приводит к увеличению активности и стабильности катализатора. Скорость полимеризации пропадиена при использовании нанесенного катализатора выше и длительное время остается неизменной. Повышение стабильности катализатора, нанесенного на поверхность наполнителя, обусловлено торможением реакций гибели активных центров, протекающих в растворе.

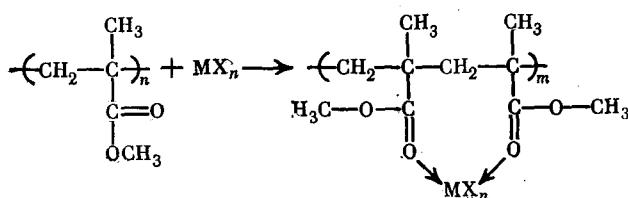
Аналогичный характер кинетики наблюдается при полимеризации фенилацетилена в присутствии MoCl_5 , закрепленного на каолине, тальке, окси алюминия, магния [63]. Закрепление MoCl_5 на минеральных носителях приводит к увеличению времени жизни катализатора и к повышению степени превращения фенилацетилена. Природа минерального носителя оказывает влияние на стереоспецифичность катализатора и на молекулярную массу полимера.

Продукты, получаемые при полимеризационном наполнении пропадиена и производных ацетилена, могут быть затем сшиты различными методами.

6. Полимер-полимерные композиции

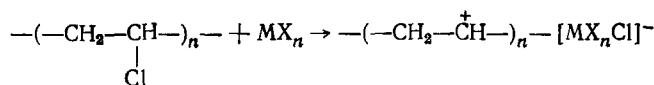
Иммобилизация металлокомплексных катализаторов на карбоцепных полимерах позволяет, применяя полимерный носитель в качестве наполнителя, синтезировать полимер-полимерные композиции (ППК) на стадии полимеризации или сополимеризации олефинов, что является дальнейшим развитием метода полимеризационного наполнения [64]. В качестве полимерных наполнителей использовали поливинилхлорид, поливинилацетат, полиметилметакрилат (ПММА), полиформальдегид, целлюлозу и другие полимеры.

Закрепление MX_n на поверхности таких полимеров, как полиметилметакрилат или поливинилацетат, может быть описано следующей схемой:



Процесс сопровождается смещением частоты валентных колебаний карбонильной группы с 1740 до 1650 см⁻¹ [64]. По такому же типу происходит связывание MX_n с поливинилацетатом. Механизм взаимодействия MX_n с целлюлозой сложнее и приводит к сшивкам молекул целлюлозы.

Особый интерес представляет закрепление МХ_n на поверхности полимерных носителей, включающих подвижный атом галогена: сополимеры ПВХ, поливинилиденхлорид (ПВДХ), политетрафторэтилен (ПТФЭ), сополимеры стирола с α -бромстиролом и др. В этих случаях закрепление происходит с образованием продуктов ионного типа:



Синтез полимер-полимерных композиций на основе активированных указанными способами полимеров осуществляется обычными для полимеризации методами. Сопоставление физико-механических свойств синтетических и механических композиций ПЭ — ПММА и ПЭ — ПВХ представлено в табл. 4 и 5. Видно, что увеличение объемной доли ПММА в композиции с ПЭ сопровождается уменьшением относительного удлинения и увеличением предела текучести композиций. Синтезированные ППК обладают значительно улучшенными физико-механическими параметрами по сравнению с соответствующими механическими композициями. Особенно значительная разница наблюдается при повышенных величинах ϕ .

В ППК, полученных механическим смешением, переходный слой образуется за счет взаимной диффузии полимеров. В синтетических ППК формирование промежуточных слоев происходит за счет не только физических, но и химических взаимодействий.

ТА

Физико-механические свойства полимер-полимерных композиций ПЭ-ПММА и исходных компонентов (верхнее значение — данные для синтетических, нижнее значение — для механических ППК) [64]

Параметр	ПММА * ПЭ	[ПММА], об. %			
		4	7	14	29
ρ , кг/м ³	1,190 0,948	0,959 0,962	0,968 0,965	0,983 0,965	1,019 1,017
σ_t , кг/мм ²	5,0 2,50	3,20 2,70	3,45 1,20	3,50 1,15	—
ε , %	2—3 370	250 80	210 70	180 45	—
T_g , К	383 203	217 —	221 224	221 224	225 224

Обозначения: ρ — плотность, σ_t — предел текучести, δ — относительное удлинение при разрыве, T_g — температура стеклования.

* В этом столбце приведены соответствующие значения параметров исходных компонентов полимерной композиции.

ТАБЛИЦА 5

Некоторые свойства полимер-полимерных композиций ПЭ — ПВХ и исходных компонентов (в верхнее значение — данные для синтетических ППК, нижнее — для механических ППК) [64]

Параметр	$\frac{\text{ПЭ}^*}{\text{ПВХ}}$	ПЭ/ПВХ, масс. %				
		83/17	77/23	70/30	56/44	45/55
σ_p , МПа	30,1	22,0	16,2	21,3	20,3	16,8
	42,0	24,2	14,4	5,0	—**	—
ε , %	40,0	80,0	30,0	20,0	62,5	13,0
	23,0	8,5	5,0	—	—	—
r , кН/м	52	19	30	17	25	31
	30	3,0	3,5	3,5	—	—

Обозначения: σ_p — разрушающее напряжение при растяжении, ε — относительное удлинение, r — сопротивление разрыву.

* Соответствующие значения параметров исходных компонентов композиции.

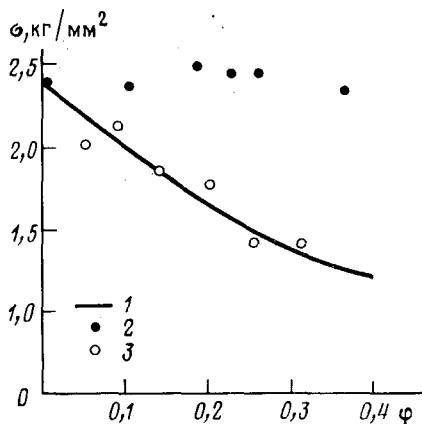
** Образцы хрупкие, не удалось определить показатели.

Согласно модели [64], в которой отсутствуют какие-либо взаимодействия на границе раздела фаз, должно выполняться следующее соотношение между пределом текучести полиэтилена (σ_0), спик и объемной долей полиэтилена ϕ :

$$\sigma_{\text{ППК}}/\sigma_0 = 1 - \phi^{2/3}$$

Как видно из рис. 12, в механических ППК на основе поливинилхлорида и полиэтилена наблюдается удовлетворительное совпадение экспериментальных данных с теоретической зависимостью. Для синтетических

Рис. 12. Зависимость предела текучести ППК на основе ПЭ и ПВХ от объемной доли последнего: 1 — теоретическая кривая; 2 — механические ППК; 3 — синтетические ППК [64]



композиций это соотношение не выполняется, что свидетельствует о наличии специфических взаимодействий между ПЭ и ПВХ. Одной из причин химического взаимодействия двух полимеров может быть прививка полимерных цепей в ходе синтеза ППК. Наличие привитых цепей в синтетических композициях ПЭ—ПММА и ПЭ—ПВХ установлено физико-химическими и экстракционными методами [64]. Отметим, что механические ППК можно подвергнуть полному разделению на исходные компоненты. Содержание привитых полимерных цепей в синтетических ППК зависит от типа полимеров и их объемной доли. Например, в системе ПЭ—ПММА с увеличением объемной доли винилового полимера степень прививки повышается, а в системе ПВХ—ПЭ — уменьшается [64]. Взаимная прививка цепей в ходе синтеза полимер-полимерных композиций может происходить на стадии инициирования, на стадии роста путем сополимеризации ненасыщенных звеньев и по реакциям передачи цепи на поверхность основного полимера.

Не исключено, что на формирование промежуточного слоя оказывает влияние физическое переплетение линейных макромолекул с редкой сеткой поверхности. Изучение синтетических полимер-полимерных композиций на основе ПММА—ПЭ и ПВХ—ПЭ методом рентгенофазового анализа показывает, что в структуре синтетических композиций наблюдаются измененные значения межплоскостных расстояний [65]. Это свидетельствует о взаимодействии между ПЭ и другими полимерами в синтетических композициях на молекулярном уровне.

Таким образом, синтетический путь получения ППК позволяет на стадии синтеза полиолеинового компонента повышать совместимость компонентов за счет своеобразного аппретирования поверхности и в некоторой степени ограничить или подавить отрицательные эффекты, присущие механическим способам приготовления ППК. Этим методом могут быть получены композиционные материалы на основе полимеров, трудно совместимых в обычных условиях.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрение выполненных к настоящему времени исследований и полученные результаты показывают, что метод полимеризационного наполнения значительно расширяет возможности для создания композиционных материалов разного назначения, в том числе и конструкционных на основе наполненных полимеров.

Это обусловлено многими факторами, в том числе большими синтетическими возможностями метода, возможностью регулировать в широком диапазоне состав композиций при достижении исключительной равномерности распределения частиц наполнителей в полимерной матрице, обеспечением возможности тонкого регулирования структуры композиций, улучшением адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз наполнитель — полимер либо за счет химической связи макромолекул с поверхностью наполнителя, либо за счет достижения хорошего адсорбционного взаимодействия между ними. По существу, речь идет о создании Н. С. Ениколоповым и его школой новой области макромолекулярной химии, которая связана с изучением специфики кинетики полимеризации на твердых поверхностях, особенностей структуры полимерного слоя, образующегося на поверхности наполнителя в процессе полимеризации, особенностей физико-механических свойств композитов и их переработки.

Уже в настоящее время определился ряд перспективных направлений использования метода полимеризационного наполнения термопластов: синтез высоконаполненных композиций на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, синтез «концентратов» с содержанием полимерной матрицы $\sim 10\%$, синтез высокопроводящих и морозостойких композиций на основе полипропилена. При этом обнаружены новые явления, которые требуют дальнейшего глубокого изучения. Естественно, для создания композиционного материала с заданными свойствами необходимо решение комплексных задач как в области синтеза полимеров, так и в области физики и механики композиций. Однако уже сейчас наметились конкретные области применения полимеризационно-наполненных материалов и реальные возможности создания промышленных процессов их производства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Никулин Е. П. Хим. пром-сть за рубежом, 1978, № 4, с. 3.
2. Кореньков Г. Л., Никулина Е. П., Тверская Л. С., Федоровская Т. С., Филичкина В. Н., Мыцул В. А., Гроздова Г. В., Осипова Л. В. Там же, 1982, № 1, с. 3.
3. В кн.: Наполнители для полимерных композиционных материалов/Под ред. П. Г. Баевского. М.: Химия, 1981.
4. Ениколопян Н. С. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1978, т. 23, с. 243.
5. Костандов Л. А., Ениколопов Н. С., Дьячковский Ф. С., Новокшонова Л. А., Кудинова О. И., Маклакова Т. А., Гаврилов Ю. А., Акопян Л. А., Брикенштейн Х-М. А. Авт. свид. СССР 763379 (1976); Бюл. изобр., 1980, № 34, с. 129.

6. Ениколопов Н. С., Дьячковский Ф. С., Новокшонова Л. А. Тезисы докл. I Всесоюзн. конф. по композиционным материалам. Ташкент: Изд. АН СССР, АН УзССР, 1980, т. 1, с. 22.
7. Иванчев С. С., Дмитриенко А. В. Успехи химии, 1982, т. 51, с. 1178.
8. Скорынина И. С., Липатова Т. Э. Докл. АН СССР, 1963, т. 153, с. 661.
9. Липатова Т. Э., Скорынина И. С., Липатов Ю. С. В кн.: Высокомолекулярные соединения. М.: Изд-во АН СССР, 1969, с. 123.
10. Липатова Т. Э., Скорынина И. С. В кн.: Модификация свойств полимеров и полимерных материалов. Киев: Наукова думка, 1965, с. 30.
11. Howard E. G., Zipsomb R. D., MacDonald R. N., Glazar B. L., Tullock C. W., Collette Z. W. Ind. Eng. Chem. Product Research and Development, 1981, v. 20, p. 421.
12. Ениколопян Н. С., Дьячковский Ф. С., Новокшонова Л. А. В сб.: Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: Изд. ИХФ АН СССР, 1982, № 9, с. 3.
13. Ермаков Ю. И., Захаров В. А., Кузнецов Б. Н. Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. Новосибирск: Наука, 1980, с. 3.
14. Богомолова Н. М., Цветкова В. И., Романовский В. П., Дьячковский Ф. С., Ениколопян Н. С. В сб.: Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: Изд. ИХФ АН СССР, 1982, № 9, с. 64.
15. Киселев А. В., Лыгин В. И. В кн.: Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М.: Наука, 1972.
16. Горлов Ю. И., Головатый В. Г., Конопля М. М., Чуйко А. А. Теор. экспер. химия, 1980, т. 16, с. 333.
17. Чуйко А. А., Круглицкий Н. Н., Шиманский А. П., Мащенко В. М. Ж. физ. химии, 1975, т. 49, с. 435.
18. Помогайло А. Д., Крицкая Д. А., Пономарев А. Н., Дьячковский Ф. С. В сб.: Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: Изд. ИХФ АН СССР, 1977, № 9, с. 9.
19. Семиколенова Н. В., Захаров В. А. Там же, 1982, № 9, с. 51.
20. Гаврилов Ю. А., Кудинова О. И., Лобанова Н. Ю., Тарапасова Т. М., Ткаченко Л. А., Айрапетян С. М., Ладыгина Т. А., Новокшонова Л. А., Дьячковский Ф. С. Там же, 1982, № 9, с. 82.
21. Гаврилов Ю. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1983.
22. Гульцева Н. М., Мешкова И. Н. В сб.: Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: Изд. ИХФ АН СССР, 1982, № 9, с. 54.
23. Иванчев С. С., Ениколопов Н. С., Полозов Б. В., Сыров А. А., Примаченко О. Н., Поляков З. Н. Авт. свид. СССР 787411 (1977); Бюл. изобр., 1980, № 46, с. 97.
24. Иванчев С. С., Ениколопов Н. С., Полозов Б. В., Сыров А. А., Примаченко О. Н., Поляков З. Н. Авт. свид. СССР 765271 (1977); Бюл. изобр., 1980, № 35, с. 144.
25. Иванчев С. С., Дмитренко А. В., Полозов Б. В., Демидова В. А., Дабачева А. К., Сергиенко Н. Н. Пластич. массы, 1982, № 10, с. 20.
26. Иванчев С. С., Ениколопов Н. С., Полозов Б. В., Дмитренко А. В., Демидова В. А., Крупинин А. М., Литновец А. К. Высокомолек. соед., 1981, т. 23А, с. 2064.
27. Ходаков Г. С. Физика измельчения. М.: Наука, 1972.
28. Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1979.
29. Брук М. А., Мунд С. Л., Абкин А. Д. Высокомолек. соед., 1977, т. 19А, с. 889.
30. Севастьянов В. С., Помогайло А. Д. В сб.: Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: Изд. ИХФ АН СССР, 1983, № 8, с. 46.
31. Гаврилов Ю. А., Кудинова О. И., Ладыгина Т. А., Ткаченко Л. А., Лобанова Н. Ю., Каракозова Е. И., Новокшонова Л. А., Дьячковский Ф. С., Ениколопов Н. С. Тезисы докл. I Всесоюзн. конф. по композиционным полимерным материалам и их применению в народном хозяйстве. Ташкент: Изд. АН СССР, АН УзССР, 1980, т. 3, с. 22.
32. Галашина Н. М., Недорезова П. М., Шевченко В. Г., Гринев В. Г., Цветкова В. И., Пономаренко А. Г., Дьячковский Ф. С., Ениколопян Н. С. Тезисы докл. Всесоюзн. научно-технич. конф. по высоконаполненным композиционным материалам, развитию их производства и применению в народном хозяйстве. М.: Изд. НИИТЭХИМ, 1982, с. 26.
33. Кудинова О. И., Маклакова Т. А., Гаврилов Ю. А., Распопов Л. Н., Новокшонова Л. А., Дьячковский Ф. С. В сб.: Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: Изд. ИХФ АН СССР, 1977, № 6, с. 53.
34. Колесников Ю. Н., Толстов Г. П., Шишлов С. С., Махинько А. И., Шевцова Л. С., Дьячковский Ф. С., Белов Г. П., Новокшонова Л. А., Корнеев Н. Н., Казаков Ю. М., Соловьев Т. И., Гоменюк В. Я. Там же, 1982, № 9, с. 30.
35. Киризлиев Ф. Д., Шишлов С. С., Толстов Г. П., Махинько А. И. Тезисы докл. Всесоюзн. научно-технич. конф. по высоконаполненным композиционным полимерным материалам, развитию их производства и применению в народном хозяйстве. М.: Изд. НИИТЭХИМ, 1982, с. 23.
36. Брикенштейн Х.-М. А., Герасина М. П., Штаркин В. А., Печатникова Е. Л., Рудаков В. М. Там же, 1982, с. 11.
37. Уваров Б. А., Цветкова В. И., Дьячковский Ф. С. В сб.: Комплексные металлоор-

- ганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: Изд. ИХФ АН СССР, 1972, № 7, с. 7.
38. Ваганов Д. А., Альянов А. М., Давтян С. П., Белов Г. П., Дьячковский Ф. С. Докл. АН СССР, 1983, т. 269, с. 652.
 39. Брикенштейн Х.-М. А., Рудаков В. М., Печатникова Е. Л., Шейн И. С., Кваша В. Б. В сб.: Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: Изд. ИХФ АН СССР, 1982, № 9, с. 9.
 40. Плюдеманн Э. Поверхности раздела в полимерных композитах. М.: Мир, 1978.
 41. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977, с. 6.
 42. Попов В. А., Гузев В. В. Тезисы докл. Всесоюзн. научно-технич. конф. по высоконаполненным композиционным полимерным материалам, развитию их производства и применению в народном хозяйстве. М.: Изд. НИИТЭХИМ, 1982, с. 6.
 43. Геворгян М. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1981.
 44. Ениколопян Н. С., Пшеченков П. Н., Григоров Л. Н. Докл. АН СССР, 1983, т. 269, с. 140.
 45. Геворгян М. А., Сивергин Ю. М., Новокшионова Л. А., Никитин Л. Н., Глазунов М. П., Журавлев Л. Т., Киселев М. Р., Зубов П. И. В сб.: Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: Изд. ИХФ АН СССР, 1982, № 9, с. 136.
 46. Никитин Л. Н. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1982.
 47. Белов Г. П., Дьячковский Ф. С., Мусаелян И. Н., Новокшионова Л. А., Татур А. О., Шантарович В. П., Шишкан А. В. Пластич. массы, 1977, № 10, с. 50.
 48. Аравин А. Г., Белов Г. П., Молин Б. П., Мусаелян И. Н., Шантарович В. П. В сб.: Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: Изд. ИХФ АН СССР, 1982, № 9, с. 120.
 49. Новокшионова Л. А., Располов Л. Н., Руссиян К. К., Кудинова О. И., Маклакова Т. А., Дьячковский Ф. С. Докл. АН СССР, 1975, т. 224, с. 384.
 50. Дубникова И. Л., Мешкова И. Н., Ушакова Т. М., Гринев В. Г., Дьячковский Ф. С. Тезисы докл. VI Междунар. микросимпозиума по полимерным композициям. Будапешт, 1983, с. 34.
 51. Располов Л. Н. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1971.
 52. Ениколопов Н. С., Дьячковский Ф. С., Новокшионова Л. А., Геворгян М. А., Сивергин Ю. М., Оптов В. А., Николайчик В. И., Фридман М. Л., Шапиро Г. И. Авт. свид. СССР 939484 (1980); Бюл. изобр., 1982, № 24, с. 131.
 53. Ениколопов Н. С., Дьячковский Ф. С., Новокшионова Л. А., Геворгян М. А., Попов В. Л., Фридман М. Л., Николайчик В. И., Сивергин Ю. М., Брикенштейн Х.-М. А., Герасина М. П. Авт. свид. СССР 939485 (1980); Бюл. изобр., 1982, № 24, с. 131.
 54. Стальнова И. О., Попов В. Л., Геворгян Н. А., Брикенштейн Х.-М. А., Абрамов В. В., Максимова Т. В., Фридман М. Л. Пластич. массы, 1982, № 3, с. 15.
 55. Кудинова О. И., Гаврилов Ю. А., Геворгян М. Н., Ладыгина Т. А., Сивергин Ю. Н., Новокшионова Л. А., Дьячковский Ф. С., Ениколопян Н. С. Физико-химическая механика. София: БАН, 1982, № 8, с. 19.
 56. Попов В. Л. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. технич. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1982.
 57. Galashina N. M., Shevchenko V. G., Nedoresova P. M., Philippov P. G., Ponomarenko A. T., Grigorov L. M., Tsvetkova V. I., Bendersky V. A., Diachkovskii F. S., Enikolopian N. S. Conf. IUPAC «Масго-83». Bucharest, 1983, Sect. VI, p. 34.
 58. Галашина Н. М., Ткаченко В. Г., Филиппов Л. Г., Пономаренко А. Т., Дьячковский Ф. С., Бендерский В. А., Ениколопян Н. С. Тезисы докл. VI Междунар. микросимпозиума по полимерным композициям. Будапешт, 1983, с. 60.
 59. Бацлин А. А., Краснощеков А. М., Дьяков А. С., Васilenok Ю. И. Ж. прикл. химии, 1982, т. 55, с. 2534.
 60. Шевченко В. Г., Пономаренко А. Т. Успехи химии, 1983, т. 70, с. 1336.
 61. Сизова М. Д., Кармилова Л. В., Вольфсон С. А. Тезисы докл. Всесоюзн. научно-технич. конф. по высоконаполненным композиционным полимерным материалам, развитию их производства и применению в народном хозяйстве. М.: Изд. НИИТЭХИМ, 1982, с. 35.
 62. Григорян Э. А., Бунин В. А., Кочеткова Е. А., Вакин Н. А., Мусаелян И. Н., Капулков М. Г., Иоффе Л. М., Цветкова В. И., Богомолова Н. М., Бородько Ю. Г., Калечиц И. В., Чуканов Н. В., Дьяковский Ф. С., Ениколопян Н. С. В сб.: Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: Изд. ИХФ АН СССР, 1982, № 9, с. 90.
 63. Арисланов А. С., Помогайло А. Д., Юсупбеков Л. Х., Кузаев А. И., Абдурашидов Т. Р. Там же, 1982, № 9, с. 107.
 64. Помогайло А. Д., Торосян А. А., Располов Л. Н., Дьячковский Ф. С., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1980, т. 252, с. 1148.
 65. Располов Л. Н., Шахова Г. Е., Помогайло А. Д., Власов В. А. В сб.: Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: Изд. ИХФ АН СССР, 1982, № 8, сер. 2, с. 31.

Институт химической физики
АН СССР, Москва