

УДК 677.862.25+678.7

**ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ  
ДИСПЕРСНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВЕЩЕСТВ****Брык М. Т., Бурбан А. Ф.**

Рассмотрены особенности синтеза полимеров (радикальная и ионная полимеризация, полиприсоединение, поликонденсация) на поверхности дисперсных углеродных веществ (графита, сажи и алмаза). Проанализированы процессы образования полимеров, их структура и свойства с учетом химии поверхности дисперсных углеродных наполнителей, которая играет важную роль при получении наполненных полимерных материалов методом полимеризационного наполнения.

Библиография — 106 ссылок.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

I. Введение . . . . .	664
II. Химия поверхности, строение и морфология частиц дисперсных углеродных веществ . . . . .	665
III. Образование полимеров на поверхности дисперсных углеродных веществ . . . . .	668

**I. ВВЕДЕНИЕ**

Введение в полимерную фазу твердых дисперсных или волокнистых веществ позволяет в ряде случаев существенно улучшить их физико-химические, механические, термические, электрические, фрикционные и другие свойства. Химические свойства твердой поверхности наполнителей влияют на эффективность их применения в композициях с высокомолекулярными соединениями. Поверхность наполнителей часто содержит функциональные группы, которые могут участвовать в различных химических реакциях и в значительной степени определяют характер взаимодействия твердое тело — полимер. Целенаправленно изменяя химические свойства поверхности, можно влиять на природу взаимодействия полимера с поверхностью наполнителя и в конечном счете существенно улучшать эксплуатационные свойства полимерного материала.

Перспективным с научной и прикладной точек зрения способом получения наполненных полимерных материалов представляется иницирированная закреплёнными на поверхности наполнителей комплексными катализаторами, металлоорганическими соединениями, свободными радикалами или ионами привитая полимеризация мономеров.

Среди наполнителей, используемых для получения наполненных полимерных материалов, широкое применение находят дисперсные углеродные вещества (сажа, графит). В связи с широким развитием в нашей стране производства синтетических алмазных порошков резко повысился интерес исследователей к созданию на их основе наполненных полимерных материалов, обладающих рядом интересных и даже уникальных свойств.

Однако результаты многочисленных оригинальных исследований соответствующих полимеризационных процессов не были до сих пор подвергнуты должному анализу, особенно с точки зрения влияния химии поверхности углеродных наполнителей на процессы образования и структуру полимеров. Восполнению этого пробела и служит настоящий обзор.

## II. ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ, СТРОЕНИЕ И МОРФОЛОГИЯ ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВЕЩЕСТВ

Благодаря тому, что атомы углерода способны образовывать химические связи различного типа, что связано с различной степенью гибридизации орбиталей их валентных электронов, существует большое разнообразие структур твердых соединений углерода. Среди них выделяют три основные формы — алмаз, графит, карбин и, кроме того, углеродные волокна и сажу. Рассмотрим кратко химическое строение и свойства поверхности этих веществ.

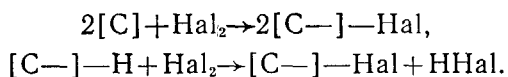
**Алмаз.** Поверхность алмаза, как и любого другого твердого вещества, можно рассматривать как один из основных дефектов трехмерной структуры кристалла [1]. Обрыв структуры остова алмаза, приводящий к изменению координационной сферы поверхностных атомов углерода, а также высокая энтальпия образования идеальной поверхности способствуют самопроизвольному протеканию процессов, снижающих энергию системы. Одним из таких процессов может быть образование поверхностных функциональных групп [2].

Существование ненасыщенных связей на поверхности алмаза обеспечивает возможность образования различных поверхностных соединений. Взаимодействие атомарно чистой поверхности алмаза с низкомолекулярными соединениями приводит к появлению поверхностных функциональных групп. С использованием химикоаналитических, спектроскопических и резонансных методов [2] было установлено существование на поверхности алмаза карбоксильных, гидроксильных, карбонильных, лактонных, эфирных групп и групп  $=CH_2$ ,  $=CF_2$  и  $-CH_3$ .

В последнее время появились работы по закреплению на поверхности углеродных материалов, в том числе и алмазных порошков, функциональных групп определенной химической природы [3—7]. Предварительно для удаления с поверхности различных загрязнений (неперекристаллизовавшегося графита, металлов, карбидов металлов, органических веществ) алмазные порошки подвергают травлению в  $HClO_4$  [6]. Кроме  $HClO_4$  для получения химически чистой поверхности алмаза применяют также концентрированную  $HNO_3$  и хромовую смесь ( $H_2SO_4$  конц +  $K_2Cr_2O_7$ ) [6].

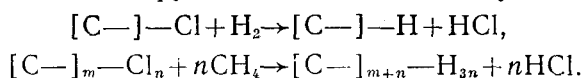
В результате воздействия окислителей и последующей термовакуумной обработки поверхность алмазных порошков освобождается от большинства кислородсодержащих групп и может быть использована для закрепления на ней различных функциональных групп, например галогенидных и гидридных групп.

На основании экспериментальных данных установлено, что при галогенировании на поверхности алмаза протекают следующие химические реакции [5]:



Максимальное количество хлоридных групп ( $\sim 11$  мкмоль/ $m^2$ ) присоединяется к поверхности алмаза при 523—673 К, что соответствует монослойному заполнению поверхности [5].

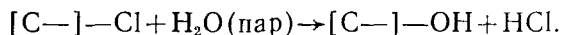
При гидрировании и метанировании поверхности алмаза, содержащей синтезированные Cl-группы, имеют место следующие реакции [4]:



Повышение температуры способствует постепенному увеличению степени заполнения поверхности гидридными и метильными группами (максимум химически монослойного покрытия достигается при 823 К).

Особый интерес представляет получение на поверхности углеродных, в том числе и алмазных, порошков сильно полярных реакционноспособных функциональных групп типа  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$ . Так, замещение атомов хлора на поверхности углеродных веществ под действием водяно-

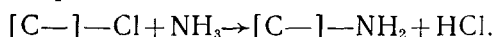
го пара при 373—733 К приводит к образованию эквивалентного количества поверхностных OH-групп [4, 8]:



Закрепление COOH-групп наблюдается при нагревании образцов углеродных веществ с концентрированной  $HNO_3$  в течение 5 ч [9].

Для окисления углеграфитовых материалов кроме азотной кислоты используют также хромовую смесь и хлорную кислоту [5]. Трехчасовое кипячение углеродных веществ в указанных окислителях приводит к образованию на поверхности углеграфитовых материалов кислотных групп и активного водорода. Количество этих групп растет в ряду: исходный порошок < порошок, обработанный  $HNO_3$  < порошок, обработанный хромовой смесью < порошок, обработанный  $HClO_4$  [5].

Функциональные группы  $-NH_2$  закрепляют на углеродной поверхности, действуя на поверхностные атомы хлора газообразным аммиаком при 623—673 К [4—6]:



**Графит.** Одной из кристаллических форм углерода, широко применяемых в различных областях промышленности и техники, является графит [10]. Перспективы интенсивного использования графита связаны, в частности, с созданием на его основе антифрикционных материалов и наполненных материалов с оптимальными свойствами [11].

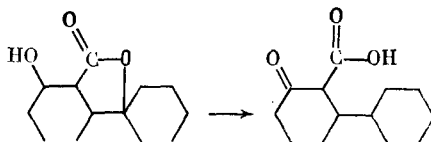
Известно, что на взаимодействие графита с полимерами существенно влияют природа и концентрация его поверхностных функциональных групп.

На поверхности графита, хранящегося на воздухе, присутствуют различные кислородсодержащие функциональные группы как кислотного, так и основного характера [12, 13], соотношение которых зависит от способа получения, последующей обработки и условий хранения образцов. К таким группам относятся карбонильные, фенольные, гидроксильные и лактонные.

Данные химического анализа [16] указывают на относительно высокую концентрацию  $-COOH$ -групп, а также на присутствие гидроксильных и гидропероксидных групп, возникающих при гидратации окисленной поверхности графита парами воды. Неидентифицированный кислород, по-видимому, частично входит в состав гетероциклических соединений, радикалов и внутренних кислородных мостиков [14].

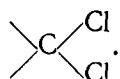
Следует отметить, что использованные выше названия оксигрупп носят скорее условный характер, так как в твердых соединениях углерода, особенно в сопряженных системах, соседние группы взаимодействуют между собой. Это приводит к образованию кислородсодержащих групп более сложного полифункционального состава [14].

Анализ реальной поверхности графитов с использованием физико-химических (масс-спектрометрия, ИК- и ЭПР-спектроскопия) и химических (реакции с  $CH_3Mg$  и  $CH_3N_2$ ) методов позволил установить структуру кислотных кислородсодержащих групп, которые были идентифицированы как циклические эфиры (лактоны), существующие в виде таутомерных форм [13, 15]:



Важную информацию о химической структуре поверхности графита можно получить путем изучения адсорбционного взаимодействия с ней различных по своему характеру веществ. Известно [16], что реакционно-способными являются лишь призматические грани графита, так как все связи в плоскости базиса насыщены. Сорбция водорода на атомарно чистой поверхности графита при 300 К полностью необратима и количе-

ство водорода, адсорбированного на призматических гранях  $N_H = 1,1 \cdot 10^{14}$  атом/см<sup>2</sup>, что почти в 13 раз меньше соответствующей величины для кислорода. Хемосорбция кислорода на образце графита после его выдерживания в атмосфере водорода и десорбции мало отличается от адсорбции кислорода на атомарно чистой поверхности. Количество адсорбированных атомов Н и О совпадает с числом атомов углерода, образующих призматические грани графита [16]. Адсорбция молекулярного хлора на атомарно чистой поверхности графита протекает аналогично адсорбции

водорода и приводит к образованию групп .

Анализ данных по химии поверхности графита подтверждает активность его призматических граней и возможность образования поверхностных групп той же природы, что и на алмазе. Наличие функциональных групп создает возможность для химической прививки полимеров на поверхность графита и повышения его усиливающего действия в полимерных композициях.

**Сажа.** Широкое и разнообразное использование саж в народном хозяйстве делает актуальной задачу исследования их структуры, способов получения и модифицирования. Существующие воззрения на структуру сажевых частиц, как на молекулярную и надмолекулярную организацию конденсированного углерода, нельзя считать полностью установившимися. В литературе по этому вопросу нередко высказываются довольно противоречивые мнения [17]. Помимо общепринятых моделей строения сажи — «графитовой» и конденсированного углерода — предлагаются и другие, в основе которых лежат все известные в настоящее время формы организации углерода. Кроме того, существуют взгляды, противоречащие традиционным представлениям о строении углеродных веществ и, в частности сажи [18].

Переходные формы углерода, в том числе сажа и углеродное волокно, в отличие от основных кристаллических форм (алмаза и графита) имеют более сложное строение, что связано с различной природой поверхностных атомов углерода сажевых частиц, находящихся в разных гибридных состояниях ( $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$ ). Краевые атомы в кристаллитах сажи, как и в кристалле графита, имеют менее трех соседей, т. е. их валентности насыщены не полностью. Они насыщаются водородом или углеводородными радикалами, образовавшимися в процессе получения сажи.

Сажа содержит помимо углерода также водород, серу, кислород и минеральные вещества. Водород и кислород входят в состав различных химических групп поверхностного слоя, определяющих его химические свойства. Физико-химическими и химическими методами установлено существование на поверхности саж как кислотных, так и основных групп [14], соотношение между которыми зависит от способа получения и последующей обработки саж.

На поверхности сажи и графита, обнаружены карбоксильные, карбонильные, фенольные и лактонные группы [19, 20], а также группы, образованные атомами азота и серы [19].

Функциональные группы связаны в основном с краевыми углеродными атомами базисных плоскостей. Эти атомы углерода сильно влияют на свойства связанных с ними групп. Так группы —COOH сохраняют и даже увеличивают свою кислотность: это им обязаны некоторые сажи низким значением рН водной суспензии, а также способностью адсорбировать основания. Карбоксильные группы, связанные с ароматическими кольцами, входят в состав хинонов. Процессы окисления и восстановления хинонов могут происходить на поверхности сажи, чем и определяются некоторые свойства поверхностного слоя [13, 15].

Присутствие кислорода на поверхности сажи в значительной степени предопределяет ее физические, физико-химические и эксплуатационные свойства [21]. Усиление полярного характера поверхности саж при частичном покрытии ее кислородом существенно сказывается на адсорбционных свойствах: адсорбция полярных веществ в этом случае увели-

чивается [22, 23]. Однако способность саж поглощать неполярные вещества при этом никогда полностью не исчезает [20].

Кислородсодержащие группы, образующиеся на поверхности графита и сажи, в принципе одинаковы. Однако энthalпиметрическим титрованием доказано, что кислотность кислородсодержащих групп на графите выше, чем на саже [15]. Следовательно, природа субстрата несомненно влияет на свойства поверхностных соединений (степень сопряжения химических связей в графите выше и, следовательно, участвующий в реакциях протон более мобилен) [16].

Сажи содержат (в основном в объеме частиц) парамагнитные центры, которые не взаимодействуют со свободными радикалами в обычных условиях. Сложный характер спектров ЭПР сажи [24, 25] объясняется наличием по крайней мере двух типов парамагнитных центров и нескольких типов неспаренных электронов, слабо взаимодействующих между собой. Кроме того, вид спектров ЭПР может усложняться из-за появления линий, соответствующих радикальным продуктам окисления.

Взаимодействие свободных радикалов, в том числе и растущих полимерных радикалов, с радикалами, находящимися на поверхности сажи, приводит к прочному закреплению макромолекул, или прививке. Фиксация свободных радикалов на саже может быть также обусловлена наличием поверхностных хиноидных групп, так как при восстановлении последних количество связанных с поверхностью радикалов значительно снижается [26].

Поверхность сажевых частиц физически и химически неоднородна. Это во многих случаях не позволяет получать достаточно надежные результаты при исследовании химических процессов с ее участием. Для придания поверхности сажи определенных свойств и улучшения адгезионного взаимодействия в сажевых композициях прибегают к целенаправленному изменению химического состава поверхности [24, 27—29]. Способы получения функциональных групп на поверхности сажи аналогичны уже описанным выше для алмаза и графита.

Специфика углеродных наполнителей различных типов определяется двумя основными факторами: строением остова частиц и зависящей от него химией поверхности. В частности, наличие в структуре частиц графита (а также частично сажи) ароматических циклов повышает реакционную способность поверхностных групп, связанных с атомами углерода в этих циклах. Равноценностью всех атомов углерода в кристаллической структуре алмаза обусловлена одинаковая химическая активность функциональных групп на его поверхности.

### **III. ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВЕЩЕСТВ**

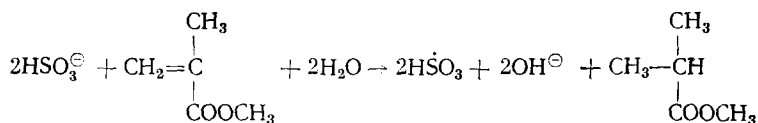
В последние годы большое внимание уделяют получению композиционных полимерных материалов путем синтеза полимеров в присутствии наполнителей [30, 31]. В связи с этим представляют значительный интерес углеродные материалы, обладающие довольно высокой активностью в процессах инициирования полимеризации, что в ряде случаев позволяет получать привитые полимеры даже без какой-либо предварительной обработки поверхности наполнителя. Природа взаимодействия полимерных молекул с поверхностью сажи изучена довольно хорошо, тогда как процессы полимеризации мономеров на поверхности саж и графита исследованы недостаточно. Очень мало работ посвящено исследованию природы активных центров полимеризации на ювенильной поверхности саж и графита, а для алмаза такие данные до последнего времени практически отсутствовали.

# 1. Свободнорадикальная полимеризация в присутствии углеродных веществ

При вибропомоле саж и графита без доступа воздуха, в среде винильных мономеров происходит привитая полимеризация последних [16]. При этом измельченные углеродные вещества после диспергирования длительное время сохраняют способность инициировать полимеризацию. Предполагалось [16], что полимеризация инициируется свободными радикалами, образующимися при разрыве связей C—C, а также атомами углерода в синглетном состоянии.

В присутствии графита скорость полимеризации метилметакрилата под действием  $\text{NaHSO}_3$  в водной среде увеличивается, а энергия активации снижается по сравнению с ненаполненным мономером [32, 33].

Молекулярная масса полиметилметакрилата с увеличением количества наполнителя уменьшается, что, по-видимому, обусловлено процессами передачи растущей цепи на графит. Предполагается, что полимеризацию инициируют радикалы  $\text{HSO}_3^\cdot$ , образующиеся при взаимодействии  $\text{NaHSO}_3$  с метилметакрилатом и водой по схеме:



Привитой термической полимеризации винильных мономеров на поверхности сажи вообще уделяется большое внимание. Установлено, что при введении сажи в мономер в процессе термической полимеризации стирола происходит уменьшение выхода полимера [34]. Ингибирующее влияние сажи авторы [16] объясняют взаимодействием растущих полимерных радикалов со свободными радикалами поверхности сажи. Указывается, что свободные радикалы сажи не способны при обычных условиях инициировать полимеризацию мономеров, но легко вступают во взаимодействие с радикалами растущей макромолекулярной цепи. Продолжительность периода ингибирования является функцией количества введенной в мономер сажи [35].

Авторы [34—36] связывают ингибирующее действие сажи с наличием на ее поверхности хинонных групп, которые в ходе полимеризации восстанавливаются в гидрохинонные. Атом водорода в гидроксильной группе последних подвижен и способен присоединяться по двойной связи стирола, инициируя его полимеризацию. После окончания периода ингибирования полимеризация стирола в присутствии сажи сильно ускоряется. Как стадию ингибирования, так и стадию ускорения связывают с присутствием на поверхности сажи кислорода, который влияет на продолжительность периода ингибирования [37—39].

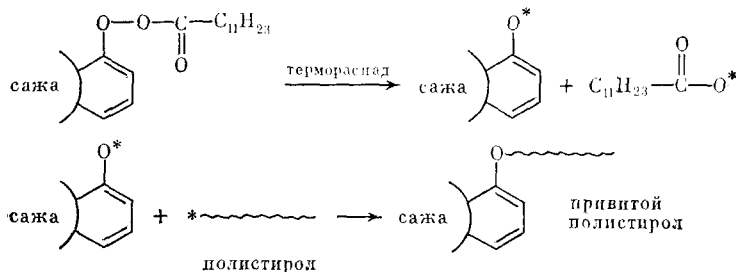
В заключительной стадии реакция протекает как обычная, но ускоренная, термическая полимеризация. Это объясняется тем, что константа обрыва цепей в присутствии сажи меньше, чем в чистом растворе [35, 40].

Установлено [40], что часть полимера, образованного в присутствии сажи, прочно связана с ее поверхностью, что свидетельствует о прививке полимерных цепей. Количество привитого полимера в ряде случаев может достигать 15—20%. Поскольку на поверхности сажи имеется большое количество радикальных центров, способных реагировать с пероксидными и цианизопротильными радикалами [16, 34], можно полагать, что радикалы полистирола также могут реагировать с этими центрами, образуя привитые цепи.

Для уменьшения ингибирующего действия сажи и увеличения выхода привитого полимера проводят обработку ее поверхности пероксидами. Поверхность углеродных веществ в большинстве случаев промотирует распад пероксидов, механизм которого зависит от состава поверхностных функциональных групп [34, 41—43]. Закрепление пероксидных инициаторов, в частности 4,4-пероксид-бис-(4-оксо)бутановой кислоты на

саже ПМ-100 [42], приводит к значительному повышению константы их распада по сравнению с процессом, идущим в отсутствие сажи.

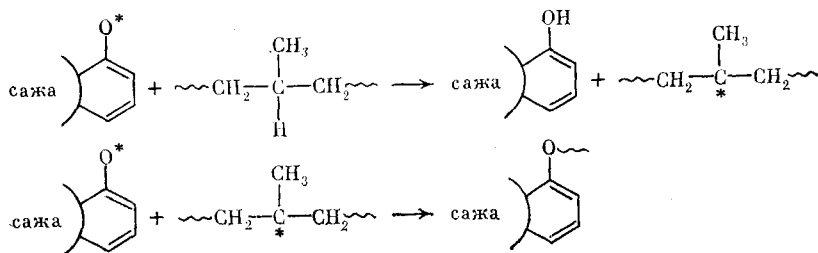
Скорость полимеризации в присутствии закрепленных на поверхности сажи инициаторов увеличивается [34]. Этот эффект можно объяснить, допустив, что адсорбция растущих цепей происходит на поверхности сажи и подчиняется закону Ленгмюра — Хиншельвуда [16]. Механизм образования привитого полимера можно представить схемой:



В результате обработки сажи пероксидами индукционный период полимеризации может исчезать (например, при обработке пероксидом лаурила [16]), что свидетельствует о блокировании или восстановлении поверхностных хинонных групп в гидрохинонные, или увеличиваться (например, при обработке пероксидом бензоила [44]).

Эффективность прививки полимеров на поверхность углеродных материалов зависит как от природы инициатора, так и от химии поверхности. В работе [45] измерены константы передачи цепи на поверхность окисленных углеродных волокон при полимеризации, проводимой в присутствии лауроилпероксида, пероксида бензоила и азо-бис-изобутиронитрила. В системе с лауроилпероксидом константа передачи цепи более чем в 2 раза превышает ту же величину в системе с азо-бис-изобутиронитрилом. Наиболее активной в реакции с первичными радикалами является сильноокисленная поверхность с повышенным содержанием карбоксильных групп [34].

Хинонные и ароксильные группы, присутствующие на поверхности сажи, способны отрывать атом водорода от третичного атома углерода. Образующийся при этом радикал полимера или органического соединения может присоединяться к поверхности сажи [40]:



Несмотря на большое количество работ по полимеризации мономеров на саже в большинстве из них не изучалось влияние химии поверхности наполнителя на закономерности образования полимеров, так как природа и количество поверхностных функциональных групп на саже, как правило, не известны. В связи с появлением в последнее время данных о химической гомогенизации поверхности дисперсных углеродных веществ [4—7] нами было изучено влияние химии поверхности углеродных наполнителей на кинетику и особенности радикальной полимеризации и сополимеризации винильных мономеров [49, 50].

Одним из способов модифицирования поверхности наполнителей полимерами, как известно [47, 48], является радикальная полимеризация, которая в этом случае инициируется закрепленными на поверхности наполнителя радикалами, образующимися в результате термического разложения инициаторов [39]. В качестве инициаторов использовали,

в частности, динитрил азонизомасляной кислоты (ДАК) и 4,4'-азо-бис-4-цианвалериановую кислоту (АЦВК) [49]. Последняя представляет особый интерес вследствие ее способности в ряде случаев подвергаться хемосорбции на поверхности субстрата. Исследование адсорбции ДАК и АЦВК из растворов на порошках алмаза АСМ 1/0, графита АРВ и сажи ГГ-10 с удельными поверхностями 10 000, 5000 и 10 000 м<sup>2</sup>/кг соответственно, содержащих поверхностные группы определенного типа ( $-\text{H}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{COOH}$  или  $-\text{NH}_2$  [2—6]), позволило установить, что равновесная адсорбция ДАК и АЦВК зависит как от природы поверхностных функциональных групп, так и от структуры остова наполнителя. Во всех исследованных случаях адсорбция ДАК и АЦВК на углеродных веществах, содержащих разные поверхностные группы, увеличивалась в ряду  $-\text{H} < -\text{Cl} < -\text{COOH} < -\text{NH}_2$ . Величины равновесной адсорбции ДАК и АЦВК на наполнителях с одинаковыми функциональными группами, отнесенные к их концентрации, существенно различаются между собой и увеличиваются в зависимости от природы наполнителя в ряду сажа < алмаз < графит, что, вероятно, связано с различным строением углеродных остовов наполнителей и их влиянием на активность поверхностных групп. Вместе с тем величина равновесной адсорбции в расчете на единицу поверхности исследуемых порошков для АЦВК существенно выше, чем для ДАК (на саже в 1,5 раза, на графите в 3—4 раза и на алмазе в 10 раз). Это свидетельствует о значительном влиянии полярности функциональных групп  $-\text{COOH}$  в молекулах инициатора на процесс его сорбционного взаимодействия с поверхностью дисперсных углеродных веществ.

Для выяснения закономерностей модифицирования поверхности дисперсных углеродных наполнителей полимерами было изучено влияние характера адсорбции на кинетические параметры термораспада сорбированных азонициаторов [50]. С ростом полярности поверхностных функциональных групп углеродных веществ в ряду  $-\text{H} < -\text{Cl} < -\text{COOH} < -\text{NH}_2$  константа распада адсорбированных ДАК и АЦВК увеличивалась, а энергия активации термораспада уменьшалась. Предполагают [50, 51], что возможными причинами такого существенного влияния адсорбции инициаторов на их термическую стабильность могут быть:

1) уменьшение числа степеней свободы молекул инициаторов в результате их закрепления на поверхности углеродных веществ;

2) возможность присоединения молекул АЦВК обеими концевыми группами к поверхности дисперсных углеродных веществ и образования напряженных циклов, которые, по-видимому, менее устойчивы, чем линейная молекула [52].

Известно [35, 53], что при фиксации инициаторов на твердой поверхности в ряде случаев наблюдается резкое снижение скорости полимеризации. Этот эффект объясняют ограничением диффузионной подвижности первичных радикалов, связанных с твердой фазой, что приводит к их быстрой рекомбинации, а также топокхимическими факторами, обусловленными локализацией процессов иницирования, роста и обрыва цепей у поверхности частиц наполнителя [53].

Полистирол, образующийся при полимеризации стирола в присутствии инициатора, сорбированного на поверхности наполнителя и введенного в мономер (0,5% по отношению к мономеру), представляет собой смесь неэкстрагируемого, привитого к поверхности дисперсных углеродных веществ полимера и экстрагируемого горячим толуолом и бензолом гомополимера [46, 49, 50]. Как видно из табл. 1, природа функциональных групп на поверхности дисперсных углеродных веществ существенно влияет на количество неэкстрагируемого с их поверхности полистирола, что особенно заметно в случае полимеризации стирола, инициированной АЦВК. На поверхности графита и сажи, содержащих Н-группы, образуется заметно больше неэкстрагируемого полистирола, чем на поверхности алмаза, что, по-видимому, связано с присутствием на поверхности графита и сажи свободных радикалов, способных вступать во взаимодействие с растущими макрорадикалами полистирола. Это приводит к



Таблица 1

Влияние химии поверхности дисперсных углеродных веществ на количество (мас.%) не экстрагируемого с их поверхности полистирола [46, 49, 50]

Инициатор	Поверхностные группы	Количество * не экстрагируемого полистирола с поверхности		
		графита	алмаза	сажи
ДАК	—Н	1,2/0,8	0,30/—	1,4/1,0
	—Сl	1,3/0,7	0,58/—	1,6/1,2
	Исходный образец	3,2/2,2	2,0/0,6	4,0/2,4
	—COOH	3,4/2,5	3,5/2,1	5,6/2,6
	—NH <sub>2</sub>	6,1/2,9	7,3/2,4	7,8/2,6
АЦВК	—Н	2,1	0,71	2,2
	—Сl	2,4	0,84	2,4
	Исходный образец	6,2	6,5	7,3
	—COOH	10,5	12,4	14,5
	—NH <sub>2</sub>	13,5	13,8	16,1

*Примечание.* Полистирол получен радикальной суспензионной полимеризацией в присутствии адсорбированных инициаторов ДАК и АЦВК.

\* В числителе — данные, полученные в присутствии инициатора, в знаменателе — без инициатора.

обрыву полимерной цепи и прививке полистирола к поверхности. На поверхности хранящегося на воздухе алмаза таких радикалов не обнаружено, чем и обусловлено, по-видимому, меньшее количество полистирола, привитого к его поверхности.

Количество привитого полистирола на углеродных веществах, содержащих разные поверхностные группы, увеличивается для всех исследованных систем в ряду  $\text{—Н} < \text{—Сl} < \text{исходный образец} < \text{—COOH} < \text{—NH}_2$ , что коррелирует с ростом количества адсорбированных азоинициаторов на этих поверхностях [46].

Как и в работах [34, 47], в [46] обнаружена низкая эффективность иницирования полимеризации мономеров инициаторами (особенно АЦВК), закрепленными на поверхности углеродных веществ, и отклонение кинетических закономерностей такой реакции от закономерностей, характерных для радикальной полимеризации. Последнее выражается в уменьшении порядка реакции полимеризации по инициатору от 1 до 0,3—0,7. Наблюдаемые явления, согласно данным [34, 47], можно связать с локализацией инициатора на поверхности твердой фазы. Подход молекул мономера к поверхностному реакционному центру, «экранированному» полимером, в ряде случаев может быть затруднен, и тогда скорость реакции контролируется диффузионными факторами [34]. Более низкие скорости образования привитого полистирола по сравнению с гомополимером могут быть связаны с повышением вероятности рекомбинации первичных радикалов в поверхностном слое и их участием в обрыве растущих цепей [47].

На основании анализа результатов проведенных исследований можно сделать вывод, что прививка полимеров к поверхности углеродных наполнителей может происходить по нескольким механизмам:

- 1) в результате обрыва растущего макрорадикала на радикальных центрах, имеющихся на поверхности наполнителей;
- 2) в результате полимеризации, иницированной активными центрами поверхности сажи и графита;
- 3) при взаимодействии поверхностных функциональных групп наполнителей с макрорадикалами;
- 4) вследствие передачи растущей полимерной цепи на поверхность углеродных веществ.

\* Образец углеродного вещества, не обработанный с целью создания функциональных групп определенного типа и содержащий различные поверхностные функциональные группы.

Таблица 2

Зависимость молекулярной массы полистирола, полученного при 353 К полимеризацией, инициированной АЦВК от константы ее распада [46, 49, 50]

Углеродное вещество	Поверхностные группы	$k_p \cdot 10^{-6}, \text{с}^{-1}$	Молекулярная масса привитого полистирола
Алмаз	—H	10,1	57000
	—Cl	10,9	52000
	—COOH	12,0	32000
	—NH <sub>2</sub>	14,0	30000
Графит	—H	12,0	55000
	—Cl	12,8	52000
	—COOH	13,3	30000
	—NH <sub>2</sub>	16,0	28000
Сажа	—H	8,97	56000
	—Cl	9,70	54000
	—COOH	10,30	36000
	—NH <sub>2</sub>	11,70	34000

Молекулярная масса полистирола, полученного в присутствии дисперсных углеродных веществ с адсорбированными на них ДАК и АЦВК, существенно зависит от химии поверхности наполнителей. Увеличение константы распада адсорбированных инициаторов [50] приводит к росту как скорости инициирования, так и скорости обрыва растущих цепей, что способствует уменьшению молекулярной массы полимера (табл. 2) [34].

Как известно [54], присутствие в полимерной матрице твердой и, главное, активной поверхности существенно влияет на свойства полимера. Изменение основных характеристик термопластов в присутствии наполнителей связано с изменением физической структуры полимера на границе раздела полимер — твердое тело. При введении дисперсных наполнителей в аморфные полимеры адсорбционное взаимодействие полимерных молекул с поверхностью приводит к образованию определенной структуры, вызывая изменения термомеханических свойств полимера [54—56]. Так, введение углеродных наполнителей уменьшает подвижность полимерных макромолекул вследствие их взаимодействия с поверхностью частиц.

Температура стеклования полимера в этом случае растет в ряду наполнителей, содержащих группы  $-\text{H} < -\text{Cl} < -\text{COOH}$  [46, 57]. Такая зависимость характерна для полистирола, полученного в присутствии ДАК и АЦВК, адсорбированных на поверхности углеродных веществ, причем для АЦВК она выражена сильнее, что, по-видимому, связано с более высокой энергией взаимодействия молекул АЦВК и образующихся при ее распаде радикалов с поверхностью [50].

Установлено [46, 57], что присутствие углеродного наполнителя (особенно содержащего поверхностные группы  $-\text{COOH}$  и  $-\text{NH}_2$ ) заметно повышает устойчивость полимера к термоокислительной деструкции. По-видимому, это объясняется структурирующим действием наполнителя, частицы которого становятся узлами структурной сетки, возникающей в результате взаимодействия молекул полимера с поверхностью [57]. Стабилизирующее действие наполнителя на термические свойства полимера проявляются тем сильнее, чем прочнее связь полимера с поверхностью.

Энергия взаимодействия полимера с поверхностью заметно влияет также на механические свойства композиций, получаемых при полимеризации наполненных мономеров. Так, предел прочности на сжатие композиций полистирола с дисперсными углеродными веществами увеличивается с ростом адсорбционного и химического взаимодействия макромолекул с поверхностью, которое во многом определяется химией поверхности твердой фазы [54].

Эффект усиления полимеров сильно зависит от природы наполнителей и их структуры. Первостепенное значение имеют при этом количество поверхностных функциональных групп и их реакционная способность [58]. Большое значение может иметь также геометрия поверхности дисперсных веществ.

Среди множества полимерных материалов особо следует выделить наполненные трехмерные полимеры, при получении которых процессы полимеризации и структурообразования осуществляют в присутствии наполнителя с активной поверхностью.

Исследования особенностей радикальной сополимеризации стирола с дивинилбензолом (ДВБ) в присутствии дисперсных углеродных веществ с адсорбированными на их поверхности инициаторами ДАК и АЦВК

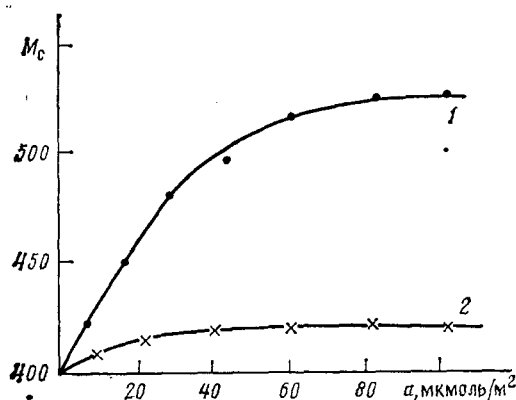


Рис. 1. Зависимость  $M_c$  сополимера стирола с дивинилбензолом (10 мас. %), полученного в присутствии алмаза, содержащего на поверхности группы  $-\text{NH}_2$  (1) и  $-\text{H}$  (2), от концентрации адсорбированного инициатора АЦВК [59]

показали, что выход сополимера уменьшается с увеличением полярности поверхностных групп наполнителей в ряду  $-\text{H} < -\text{Cl} < -\text{COOH} < -\text{NH}_2$  [59]. Это, по-видимому, связано со снижением скорости полимеризации при фиксации инициаторов на твердой поверхности [34, 52].

Как видно из табл. 3, присутствие наполнителей влияет на густоту пространственной сетки (молекулярную массу полимера между узлами сшивки) ( $M_c$ ): во всех случаях  $M_c$  наполненных систем больше, чем соответствующих ненаполненных. Этот эффект сильнее проявляется при использовании наполнителей, содержащих поверхностные группы  $-\text{COOH}$  и  $-\text{NH}_2$ . Кроме того, с увеличением

количества адсорбированного инициатора  $M_c$  образующегося сополимера возрастает лишь до определенной концентрации инициатора (рис. 1). На начальном участке кривой зависимость  $M_c$  от концентрации АЦВК имеет линейный характер, что, по-видимому, объясняется преобладающим вкладом поверхности в обрыв полимерных цепей, в результате чего образуется дефектная пространственная сетка. При дальнейшем увеличении количества адсорбированного инициатора наблюдается из-

Таблица 3

Зависимость  $M_c$  сополимера стирола с дивинилбензолом, полученного в присутствии дисперсных углеродных веществ, от химии их поверхности [59]

Инициатор	Поверхностные группы	$M_c^*$ сополимера на		
		алмазе	графите	саже
ДАК	$-\text{H}$	415	420	410
	$-\text{Cl}$	418	426	420
	Исходный образец	440	456	438
	$-\text{COOH}$	455	466	450
	$-\text{NH}_2$	458	470	456
АЦВК	$-\text{H}$	418	416	415
	$-\text{Cl}$	422	420	425
	Исходный образец	480	490	475
	$-\text{COOH}$	506	517	502
	$-\text{NH}_2$	515	530	510

Примечание. Содержание ДВБ — 10 мас.%; температура полимеризации 343 К.

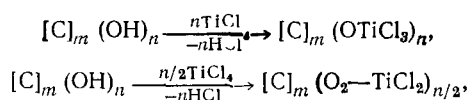
\* Для ненаполненного сополимера  $M_c = 400$ .

гиб, который может быть связан с иницированием процесса сополимеризации значительно бóльшим числом радикалов, образующихся в результате термораспада адсорбированных инициаторов, и с их вкладом в образование полимерной сетки сополимера. Конечная структура сополимера определяется суммарным действием этих противоположно направленных факторов.

## 2. Ионная полимеризация на поверхности дисперсных углеродных веществ

В последнее время появились работы, в которых рассматривается ионная полимеризация олефинов, иницированная комплексами переходных металлов, закрепленными на поверхности наполнителей, в том числе и углеродных [59—64].

Наличие на поверхности сажи различных кислородсодержащих функциональных групп делает возможным закрепление  $\text{TiCl}_4$  на поверхности наполнителей за счет образования ковалентных связей с атомами кислорода [60, 61]:



а также присоединение  $\text{TiCl}_4$  к карбонильным группам поверхности сажи с образованием соединений состава сажа) —  $\text{O} \cdot \text{TiCl}_4$ , что, согласно [61], соответствует «недиссоциированной форме хемосорбции»  $\text{TiCl}_4$ . По аналогичному механизму происходит присоединение  $\text{TiCl}_4$  к поверхности графита и алмаза [62—65].

Комплексы переходных металлов, закрепленные на поверхности наполнителя, образуют активные центры полимеризации. Были установлены особенности стереоспецифической полимеризации этилена, иницированной закрепленными на углеродной поверхности комплексами  $\text{TiCl}_4$  с триэтилалюминием [62—65] и, в частности, кинетика этого процесса в нестационарном режиме при использовании в качестве наполнителей графита и алмаза [62]. Значительно меньшую скорость полимеризации на графите объясняли более сильными восстановительными свойствами его поверхности по сравнению с поверхностью алмаза. В сочетании с действием алкильных группировок это создает возможность восстановления ионов  $\text{Ti(IV)}$  до более низкой степени окисления, т. е. перевода их в неактивную форму [66]. Высокую скорость реакции на алмазе связывают с формированием активных комплексов при взаимодействии закрепленных на алмазе титанхлоридных групп с триэтилалюминием в реакционной среде [62].

При изучении полимеризации пропилена на стереоспецифических катализаторах Циглера — Натта, полученных путем поочередного нанесения  $\text{TiCl}_4$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AlCl}$  на разные носители установлено, что активность катализаторов на графите в несколько раз выше, чем на перлите, тальке, туффе и других наполнителях [67, 68]. Высокая активность и стереоспецифичность катализаторов, закрепленных на поверхности графита, обусловлена как слоистой структурой графита, так и его электронодонорными свойствами, влияющими на структуру активных центров полимеризации [67].

Дальнейшие детальные исследования кинетики и других закономерностей полимеризации олефинов на углеродных наполнителях должны обеспечить возможность регулирования количества полимера, образующегося на их поверхности, с целью придания композициям требуемых физико-механических свойств.

Помимо закрепления комплексов переходных металлов известны и другие методы модификации поверхности сажи и графита, используемые при ионной полимеризации различных по природе мономеров.

Известно [69, 70], что активными катализаторами анионной полимеризации являются соединения-включения щелочных металлов в графите

общей формулы  $MS_n$ . Предполагается, что катионы металлов внедряются между плоскостями графита, которые при этом приобретают отрицательный заряд и способность инициировать полимеризацию. Величина отрицательного заряда на углеродной сетке графита и соответственно инициирующая активность существенно зависят от природы щелочного металла и увеличиваются в ряду  $Li < Na < K$  [71, 72]. Полимеризация может протекать как на поверхности слоев графита, так и между углеродными сетками. В первом случае рост цепи происходит при адсорбции мономера на поверхности катализатора, а во втором — при внедрении мономера между сетками графита по связи анион—графит [72].

Изучена возможность применения в качестве катализаторов анионной полимеризации виниловых мономеров соединений калий—сажа переменного состава [77]. Предполагают, что полимеризацию мономеров с сильно электроотрицательными группами могут инициировать ион-радикалы типа  $R-\dot{C}H-\bar{C}H_2$ , возникающие в результате перехода электрона из зоны проводимости катализатора к молекуле мономера, адсорбированной на его поверхности.

Непосредственный рост ионных цепей на поверхности сажи становится возможным в результате предварительной обработки, которая приводит к замене части водородных атомов, входящих в полиароматические структуры, на атомы лития [16]. Для такой «металлизации» сажи применяют бутиллитий, входящий в состав комплекса с тетраметилендиамин [73—76].

Интересный способ получения на поверхности сажи привитых полимеров заключается в инициировании полимеризации карбоксилатами щелочных металлов и аммония [78—80]. Обнаружено, что при полимеризации пропиолактона, сопровождающейся раскрытием цикла и инициируемой группами  $-COOM$  на поверхности сажи, эффективность прививки понижается с увеличением конверсии мономера [78, 79]. Этот эффект связывают с протеканием реакции передачи цепи на мономер и образованием гомополимера. Активность групп  $-COOM$  на саже зависит от природы щелочного металла и увеличивается в ряду  $Li < Na < K < Rb < Cs$ .

В последнее время появились работы, в которых рассматривается модифицирование поверхности сажи полимерами, образующимися по катионному механизму [81—85]. Была изучена катионная полимеризация  $\alpha$ -метилстирола, изобутилвинилового эфира, индена, N-винил-2-пирролидона на поверхности сажи [83, 84]. Предполагают, что полимеризация инициируется поверхностными карбоксильными группами сажи [81]. При полимеризации N-винилкарбазола на саже [85] активные центры полимеризации формируются в результате переноса электрона от мономера к саже и рекомбинации образовавшегося катион-радикала мономера с поверхностью сажи. Закрепленные таким образом на поверхности сажи катионы мономера являются активными центрами полимеризации. Скорость полимеризации прямо пропорциональна концентрации мономера и количеству сажи.

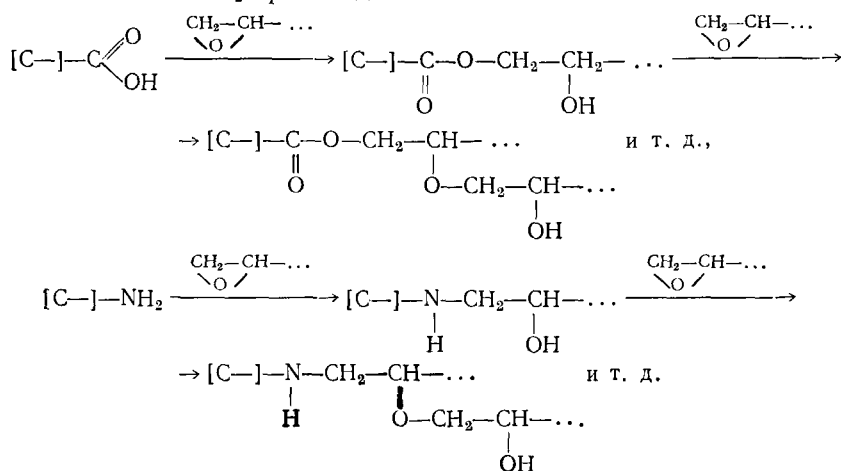
В работе [86] изучена катионная полимеризация стирола на поверхности сажи, содержащей функциональные группы  $CO^+ClO_4^-$ . Общий выход привитого полимера линейно возрастает с увеличением продолжительности полимеризации и достигает 85% при 313 К. Привитые группы  $CO^+ClO_4^-$  способны также инициировать полимеризацию винилпиридинов и циклических мономеров.

### 3. Полиприсоединение и поликонденсация на поверхности дисперсных углеродных веществ

Присутствие на поверхности углеродных веществ реакционноспособных функциональных групп, в частности  $-COOH$  или  $-NH_2$ , открывает возможность получения привитых полимеров методами полиприсоединения и поликонденсации олигомеров с соответствующими группами.

Современные представления о взаимодействии полимеров с наполнителями в значительной степени основаны на изучении адсорбции полимеров и олигомеров из растворов [56]. Так, при изучении адсорбционного взаимодействия эпоксидной смолы ЭД-20 и фенолформальдегидной новолачной смолы с поверхностью порошков алмаза, сажи и графита, содержащих группы  $-\text{H}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{COOH}$  или  $-\text{NH}_2$ , установлено, что адсорбция олигомеров увеличивается в ряду  $-\text{H} < -\text{Cl} < -\text{COOH} < -\text{NH}_2$  [87, 88]. Это связывают с различиями в энергиях сорбционного взаимодействия олигомеров с поверхностью. Отверждение эпоксидной и фенолформальдегидной смол в присутствии дисперсных углеродных веществ без введения в систему отвердителя вызвано участием в этом процессе поверхностных групп углеродных веществ [9, 89, 90].

На основании ИК-спектроскопического исследования было высказано предположение [87, 88], что взаимодействие эпоксидной смолы с группами  $-\text{COOH}$  и  $-\text{NH}_2$  происходит по механизмам



([C] — дисперсное углеродное вещество).

Имеется большое количество работ, в которых рассматривается образование трехмерных полимерных сеток в присутствии дисперсных наполнителей [9, 30, 31], однако в настоящее время влияние природы наполнителя на формирование сетчатых полимеров и их структуру остается все еще мало изученным [90].

Дискуссионными являются также вопросы о молекулярном взаимодействии на межфазной границе полимер — наполнитель и о механизме влияния наполнителя на полимер на сравнительно больших расстояниях от его поверхности, значительно превышающих радиус действия межмолекулярных сил (до 150—200 мкм) [91].

Для обеспечения прочной адгезионной связи полимера с наполнителем большое значение имеют как химия поверхности наполнителя [90, 91], так и структура межфазного адсорбционного олигомерного слоя [64, 91, 92]. В зависимости от природы олигомера и наполнителя вблизи поверхности могут образовываться либо жесткая, либо эластичная сетки, что также определяется удаленностью образующегося слоя полимера от поверхности [90, 91].

Как известно [54, 92], влияние наполнителя на процессы образования сетчатых полимеров может характеризоваться двумя противоположными эффектами:

1) хемосорбционным взаимодействием между макромолекулами и поверхностью, а также образованием прочных физических адсорбционных связей между ними, что способствует понижению степени набухания композиций;

2) обрывом реакций роста макромолекул на поверхности наполнителя с образованием дефектной сетки, что приводит к повышению степени набухания наполненных сетчатых полимеров.

Таблица 4

Зависимость густоты полимерной сетки ( $M_c$ ) и константы Хаггинса ( $\chi$ ) эпоксидной смолы ЭД-20, отвержденной в присутствии дисперсных алмаза, графита и сажи, содержащих  $-\text{NH}_2$ -группы, от концентрации наполнителя [88, 89]

Наполнитель	Концентрация наполнителя, мас. %	$M_c$ при		$\chi$ при	
		298 К	333 К	298 К	333 К
Алмаз	10	112	342	1,09	0,80
	30	103	—	1,10	—
	50	95	315	1,11	0,84
	90	82	300	1,14	0,84
Графит	10	92	330	1,10	0,82
	30	88	—	1,10	—
	50	84	311	1,17	0,83
	90	71	292	1,26	0,85
Сажа	10	216	424	0,85	0,44
	30	169	—	0,86	—
	50	146	391	0,92	0,46
	90	109	373	0,94	0,50

\* В отсутствие наполнителя при 333 К  $M_c = 323$ .

В каждом конкретном случае вклад этих противоположно направленных процессов различен и конечные свойства композиции определяются суммарным их действием.

Исследование структуры трехмерных полимерных сеток показали [88, 89], что с увеличением наполнения смол снижается величина  $M_c$  (табл. 4). Этот эффект связан с увеличением общего количества поверхностных групп  $-\text{COOH}$  и  $-\text{NH}_2$ , служащих центрами прививки и отверждения смол на поверхности, и приводит к уменьшению  $M_c$ . Увеличение константы Хаггинса с наполнением, согласно [93, 94], можно объяснить тем, что увеличение количества наполнителя приводит к уменьшению термодинамической устойчивости системы полимер — растворитель.

Как видно из рис. 2, величина сорбции паров ацетона эпоксидной смолы, отвержденной в присутствии сажи (30%-ное наполнение), существенно зависит от химии ее поверхности и возрастает в ряду  $-\text{NH}_2 < < -\text{COOH} < \text{исходный образец} < -\text{Cl} < -\text{H}$  [88]. В этом же ряду возрастают величины  $M_c$  соответствующих композиций, которые равны 169, 182, 201, 221 и 254. Указанные явления, по-видимому, связаны с различными по природе (химическими и физическими с разной энергией) [93, 95, 96] взаимодействиями эпоксидных групп олигомеров с функциональными группами поверхности сажи.

Величины  $M_c$ , измеренные при набухании образцов в парах растворителя при повышенной температуре (табл. 5), характеризуют в основном химические узлы трехмерной полимерной сетки [95, 96].

Таким образом, структура полимерных сеток, формирующихся при отверждении эпоксидной и фенолформальдегидной смол на поверхности дисперсных углеродных веществ, существенно зависит как от химии поверхности и структуры наполнителей, так и от общего количества химических и физических узлов сшивки. Всестороннее исследование структуры трехмерных полимеров при различных температурах позволяет делать достаточно достоверные выводы о различных взаимодействиях, приводящих к формированию сетчатых структур.

Природа адсорбционного взаимодействия олигомеров и структура полимерных сеток, образующихся при отверждении эпоксидной и фенолформальдегидной смол на поверхности дисперсных углеродных наполнителей, безусловно, существенно влияют на свойства получаемых полимерных материалов.

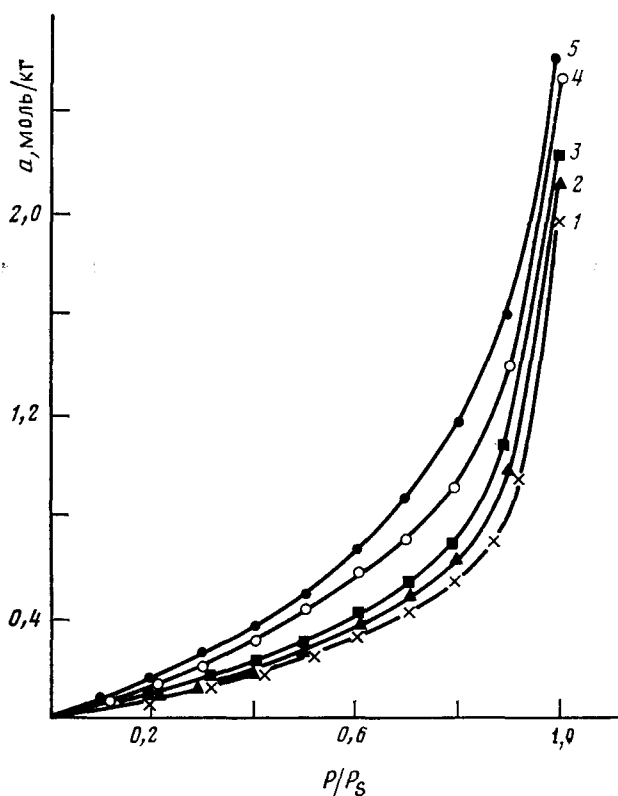


Рис. 2. Изотермы сорбции паров ацетона эпоксидной смолой ЭД-20, отвержденной в присутствии сажи (30 мас.%), содержащей поверхностные группы  $-\text{NH}_2$  (1),  $-\text{COOH}$  (2), исходные (3),  $-\text{Cl}$  (4) и  $-\text{H}$  (5) при 298 К [95]

Повышение температуры стеклования ( $T_c$ ) сетчатого полимера в присутствии активной поверхности обусловлено сильным физическим или химическим взаимодействием молекул полимера с твердой фазой, которое приводит к ограничению подвижности участков полимерной цепи, что эквивалентно образованию дополнительного числа узлов сшивки [91, 92]. В частности, на температуру стеклования композиций оказывает

Таблица 5

Зависимость температуры стеклования ( $T_c$ , К) композиций эпоксидной и фенолформальдегидной смол от степени их наполнения дисперсными углеродными веществами, содержащими поверхностные группы  $-\text{COOH}$  и  $-\text{NH}_2$  [93]

Смола	Наполнение, мас.%	Алмаз		Графит		Сажа	
		$-\text{COOH}$	$-\text{NH}_2$	$-\text{COOH}$	$-\text{NH}_2$	$-\text{COOH}$	$-\text{NH}_2$
ЭД-20 *	10	435	434	435	436	433	434
	30	438	440	441	443	436	438
	50	443	447	446	449	441	445
	70	451	453	453	454	446	452
	90	454	458	458	459	452	456
ФФС **	10	426	428	438	437	422	425
	30	433	436	445	446	428	430
	50	439	442	452	453	433	434
	70	446	447	458	459	443	442
	90	453	454	464	466	446	447

\* В отсутствие наполнителя  $T_c = 431$  К; \*\* то же,  $T_c = 416$  К.



влияние состояние поверхности наполнителя [90, 97—99]: если наполнитель подвергнуть поверхностной антиадгезионной обработке, устраняющей возможность химического взаимодействия, то  $T_g$  композиции на основе эпоксидных полимеров не повышается и остается практически такой же, как для ненаполненных смол.

Установлено [93], что  $T_g$  эпоксидной и фенолформальдегидной смол, отвержденных в присутствии углеродных веществ, существенно увеличивается с ростом содержания твердой фазы от 10 до 90% (табл. 5). С ростом полярности поверхностных функциональных групп углеродных веществ температура стеклования смол увеличивается [88].

При создании полимерных композиций важной практической задачей является улучшение адгезионного взаимодействия на границе раздела полимер — твердая фаза и повышение прочности материалов.

Вопрос о зависимости механических свойств стеклообразных полимеров от концентрации химических и физических узлов полимерных сеток нашел достаточно полное отражение в литературе [100—103]. Введение относительно небольших количеств активных наполнителей в полимеры, в том числе и сетчатые, приводит к повышению механической прочности композиций вследствие образования дополнительных узлов сшивки и ограничения подвижности сегментов макромолекул [104].

При низких и средних наполнениях эпоксидной и фенолформальдегидной смол предел прочности композиций на сжатие с увеличением количества углеродных веществ, содержащих поверхностные  $-\text{COOH}$ - и  $-\text{NH}_2$ -группы, возрастает [87, 88, 93]. Это явление, очевидно, можно связать как с увеличением густоты пространственной полимерной сетки, сформированной в присутствии наполнителя, так и с образованием на его поверхности более жесткого граничного слоя [97]. Снижение же прочности композиций в области больших наполнений, вызвано, по-видимому, увеличением остаточных напряжений на границе раздела полимер — твердая поверхность и ростом дефектности полимерной сетки [105, 106].

Состояние поверхности наполнителей также существенно влияет на механическую прочность композиции, так как от него зависят адгезионная связь полимера с твердой фазой, ориентация и фиксация олигомеров на поверхности частиц [91]. Усиливающее действие углеродных наполнителей, содержащих различные поверхностные группы, возрастает в ряду  $-\text{H} < -\text{Cl} < \text{исходный порошок} < -\text{COOH} < -\text{NH}_2$ . По-видимому, это связано с увеличением в том же ряду густоты полимерных сеток, образующихся в результате отверждения эпоксидной и фенолформальдегидной смол на поверхности дисперсных углеродных веществ.

\* \* \*

Проведенный анализ исследований синтеза полимеров в присутствии дисперсных углеродных веществ показывает, что химия поверхности наполнителей существенно влияет как на кинетику процесса, степень прививки и молекулярную массу образующихся полимеров, так и на густоту пространственной сетки полимеров, образующихся при трехмерной полимеризации и поликонденсации наполненных мономеров и олигомеров.

Физико-химические (температуры стеклования и деструкции) и механические (прочность на сжатие) свойства полимеров, полученных в присутствии сажи, графита и алмаза, также зависят от химии поверхности наполнителей.

При одинаковом типе поверхностных функциональных групп на кинетику полимеризации, степень прививки, строение и свойства полимеров, образующихся на поверхности графита, сажи и алмаза, заметное влияние оказывает строение остова дисперсных углеродных веществ.

Следует отметить, что процессы ионной полимеризации и поликонденсации на поверхности углеродных веществ, обладающей гомофункциональными группами, изучены недостаточно. Дальнейшего развития требуют исследования элементарных стадий процесса свободнорадикальной

полимеризации на поверхности углеродных веществ, которые содержат различные по природе поверхностные группы и имеют разное строение остова.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Киселев В. Ф., Крылов О. В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1978. 256 с.
2. Смирнов Е. П., Гордеев С. К. Алмазы: получение, свойства, применение. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1984. 73 с.
3. Охира А., Комори К., Накаяма К.//Муки дзайсицу кэнкюсе кэнкю хококусе. 1980. № 20. С. 49; РЖХим. 1980. 8Т162.
4. Смирнов Е. П., Гордеев С. К., Кольцов С. И., Алесковский В. Б.//Журн. прикл. химии. 1979. Т. 52. С. 199.
5. Гордеев С. К., Смирнов Е. П., Кольцов С. И., Алесковский В. Б.//Там же. 1980. Т. 53. С. 94.
6. Смирнов Е. П., Гордеев С. К., Кольцов С. И., Алесковский В. Б.//Там же. 1978. Т. 51. С. 2572.
7. Гордеев С. К., Смирнов Е. П., Кольцов С. И., Никитин Ю. И.//Сверхтвердые материалы. 1979. № 3. С. 27.
8. Ковальков В. И., Смирнов В. П., Кольцов С. И., Алесковский В. Б.//Журн. общ. химии. 1976. Т. 46. С. 2151.
9. Ермоленко И. Н., Дубкова В. И., Люблинер И. П.//Высокомолекуляр. соединения. 1978. Т. 20А. С. 2180.
10. Сиренко Г. А. Антифрикционные карбопластики. Киев: Техніка, 1985. 196 с.
11. Грибова И. А., Виноградова О. А.//Успехи химии. 1979. Т. 48. С. 177.
12. Никитина О. В., Лежнев Н. Н., Киселев В. Ф.//Науч. тр. ВНИИ сажевой пром-сти. 1972. № 1. С. 70.
13. Barton S. S., Boulton G. L., Harrison B. H.//Carbon. 1972. V. 10. P. 395.
14. Смирнов Е. П., Гордеев С. К. Твердые соединения углерода. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1983. 36 с.
15. Barton S. S., Harrison B. H.//Carbon. 1975. V. 13. P. 283.
16. Брык М. Т. Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ. Киев: Наук. думка, 1981. 288 с.
17. Мельниченко В. М., Сладков А. М., Никулин Ю. Н.//Успехи химии. 1982. Т. 51. С. 736.
18. Арутюнян Р. К.//Каучук и резина. 1982. № 2. С. 29.
19. Fern H.//Ind. vernice. 1975. V. 29. N 5. P. 20.
20. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. 269 с.
21. Ван-дер-Плас Т.//Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М.: Мир, 1973. С. 436.
22. Киселев А. В., Малыгин Ю. В., Строев В. Н., Эльтеков Ю. А.//Коллоид. журн. 1982. Т. 44. С. 1051.
23. Киселев А. В., Малыгин Ю. В., Строев В. Н., Эльтеков Ю. А.//Там же. 1983. Т. 45. С. 63.
24. Киселев А. В., Ковалева Н. Н., Кошелева Л. С., Титова Т. И.//Там же. 1982. Т. 49. С. 684.
25. Меркулов А. А., Шалуханская Э. И., Орехов С. В.//Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. С. 188.
26. Иващенко Л. И., Глущенко В. Ю.//Коллоид. журн. 1975. Т. 37. С. 376.
27. Смирнов Е. П., Кольцов С. И., Алесковский В. Б.//Журн. общ. химии. 1974. Т. 44. С. 961.
28. Ковальков В. И., Смирнов Е. П., Кольцов С. И., Алесковский В. Б.//Там же. 1986. Т. 46. С. 2151.
29. Кольцов С. И., Малков А. А., Смирнов Е. П., Алесковский В. Б.//Журн. прикл. химии. 1976. Т. 49. С. 1242.
30. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979. 438 с.
31. Промышленные полимерные композиции/Под ред. П. Г. Бабаевского. М.: Химия, 1980. 472 с.
32. Yamaguchi T., Ono T., Saito Y., Ohara Sh.//Angew. Makromol. Chem. 1976. B. 53. S. 65.
33. Moustafa A. B., Abd-Ei-Maboud Sakr M.//Ibid. 1976. B. 55. S. 11.
34. Иванчев С. С. Радикальная полимеризация. Л.: Химия, 1985. 280 с.
35. Вишневецкая Л. П., Шипина Г. В.//Сб. тр. ЛТИ им. Ленсовета, 1974. Вып. 4. С. 103.
36. Крокер Р., Шнейдер М., Хаманн К.//Успехи химии. 1974. Т. 43. С. 349.
37. Окита К., Цуита Т., Маода М.//Кобунси ромбунсю. 1980. Т. 37. С. 343; РЖХим. 1980. 19С385.
38. Tsubokawa N., Matsumoto H., Sone Y.//J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1982. V. 20. P. 1943.
39. Зильберман Е. Н., Траченко В. И., Шацкая Т. Ф., Калинин А. И.//Высокомолекуляр. соединения. 1984. Т. 26Б. С. 137.
40. Donnet J. B., Rapirer E.//Peint. pigm. vernis. 1972. V. 48. P. 382.
41. Нудельман З. Н., Мышковский В. И., Антоновский В. Л.//XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. М.: Наука, 1981. С. 113.

42. *Иванцев С. С., Крупник А. М., Меш А. М. и др.*//Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. С. 52.
43. *Papirer E.*//J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1979. V. 17. P. 1843.
44. *Ohkita K., Tsubokawa N., Saiton E. et al.*//J. Soc. Rubb. Ind. Japan. 1976. V. 49. P. 900.
45. *Tanaka A., Engisawa T., Josomiya R.*//J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1980. V. 18. P. 2267.
46. *Bryk M. T., Burban A. F.*//Polymer composites. West Berlin; N. Y.: Walter de Gruyter and Co., 1986. P. 269.
47. *Иванцев С. С., Дмитренко А. В.*//Успехи химии. 1982. Т. 51. С. 1178.
48. *Попов В. А., Гузев В. В., Зверева Ю. А. и др.*//Высокомолекуляр. соединения. 1984. Т. 26А. С. 2489.
49. *Брык М. Т., Бурбан А. Ф., Гордеев С. К., Смирнов Е. П.*//Коллоид. журн. 1986. Т. 48. С. 131.
50. *Брык М. Т., Бурбан А. Ф., Гордеев С. К., Смирнов Е. П.*//Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. С. 583.
51. *Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г.*//Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1974. С. 400.
52. *Попов В. А., Зверева Ю. А., Климов Е. С. и др.*//Высокомолекуляр. соединения. 1982. Т. 24А. С. 729.
53. *Зверева Ю. А., Попов В. А., Гузев В. В. и др.*//Докл. АН СССР. 1980. Т. 252. С. 1174.
54. *Липатов Ю. С.* Коллоидная химия полимеров. Киев: Наук. думка, 1984. 344 с.
55. *Рибиндер П. А.* Избр. тр. Т. 2. Поверхностные явления в дисперсных системах. М.: Наука, 1978. 368 с.
56. *Липатов Ю. С.*//Успехи химии. 1981. Т. 59. С. 355.
57. *Бурбан А. Ф., Брык М. Т.*//Пласт. массы. 1987. № 10. С. 26.
58. *Алесковский В. Б.* Стехиометрия и синтез твердых соединений. Л.: Наука, 1976. 142 с.
59. *Брык М. Т., Бурбан А. Ф.*//Укр. хим. журн. 1988. Т. 54. С. 982.
60. *Баулин А. А., Краснощеков А. И., Деянова А. С., Василенок Ю. И.*//Журн. прикл. химии. 1982. Т. 55. С. 2534.
61. *Краснобрыжий А. В., Смирнов Е. П., Кольцов С. И.*//Там же. 1981. Т. 54. С. 1605.
62. *Смирнов Е. П., Михеев А. О., Гордеев С. К. и др.*//Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. С. 911.
63. *Михеев А. О., Смирнов Е. П., Гордеев С. К., Корсаков В. Г.* Рукопись деп. в ВИНТИ 26.11.84, № 7553-84Д.
64. *Михеев А. О., Смирнов Е. П., Корсаков В. Г.* Рукопись деп. в ВИНТИ 30.01.85; № 873-85Д.
65. *Михеев А. О.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1986.
66. *Ермаков Ю. И., Захаров В. А., Кузнецов Б. И.* Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. Новосибирск: Наука, 1980. 248 с.
67. *Сказка В. С., Ручин А. Е., Шевченко В. Г. и др.*//Высокомолекуляр. соединения. 1984. Т. 26Б. С. 596.
68. *Галашина Н. И., Недорезова П. М., Цветкова В. И. и др.*//Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. С. 620.
69. *Loria E., Pascault J. P., Merle G.*//New Develop. Ion. Polym. Ist. Eur. Discuss. Meet. Polym. Sci. Strasbourg, 1978. P. 146.
70. *Gole J.*//Mater. Sci. and Eng. 1977. V. 31. P. 309.
71. *Новиков Ю. Н., Какулия Ц. В., Хананашвили Л. М. и др.*//Докл. АН СССР. 1979. Т. 245. С. 848.
72. *Какулия Ц. В., Хананашвили Л. М., Днепровская Л. С. и др.*//Высокомолекуляр. соединения. 1980. Т. 22А. С. 1690.
73. *Окига К., Накаяма Н., Фунаки А., Симомура М.*//Кобунси ромбунсю. 1980. Т. 37. С. 595; РЖХим. 1981. 2С435.
74. *Shimotura M., Nakayama N., Ohkita K.*//Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1979. V. 20. P. 851.
75. *Окига К., Накаяма Н., Фунаки А.*//Сикидзай кекайси, 1980. Т. 53. С. 583; РЖХим. 1982. 2Т69.
76. *Ohkita K., Nakayama N., Shimotura M.*//Carbon. 1980. V. 18. P. 277.
77. *Каргин В. А., Кабанов В. А., Метельская Т. К.*//Высокомолекуляр. соединения. 1960. Т. 2. С. 162.
78. *Tsubokawa N., Funaki A., Hada Y., Sone Y.*//J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1982. V. 20. P. 3297.
79. *Tsubokawa N., Funaki A., Hada Y., Sone Y.*//Polym. Bull. 1982. V. 7. P. 589.
80. *Tsubokawa N., Funaki A., Sone Y.*//J. Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. P. 2381.
81. *Tsubokawa N., Takeda N., Iwasa T.*//Polym. J. 1981. V. 13. P. 1093.
82. *Tsubokawa N., Takeda N., Kudoh K.*//Carbon. 1980. V. 18. P. 163.
83. *Tsubokawa N., Takeda N., Kanamaru A.*//J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. 1980. V. 18. P. 625.
84. *Tsubokawa N., Takeda N., Kudoh K.*//J. Chem. Soc. Japan. Chem. and Ind. Chem. 1980. P. 1264.
85. *Biswas M., Haque S. A.*//J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1983. V. 21. P. 1861.
86. *Tsubokawa N.*//J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. 1983. V. 21. P. 705.
87. *Бурбан А. Ф., Брык М. Т.*//Наполнители полимерных материалов. М.: МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1983. С. 69.

88. Брык М. Т., Бурбан А. Ф., Гордеев С. К. и др.//Укр. хим. журн. 1984. Т. 50. С. 1054.
89. Дубкова В. И., Ермоленко И. Н., Люблинер И. П.//Высокомолекуляр. соединения. 1984. Т. 26А. С. 1139.
90. Чернин И. З., Сметов Ф. М., Жердев Ю. В. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия, 1982. 232 с.
91. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия. 1977. 304 с.
92. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наук. думка, 1980. 259 с.
93. Бурбан А. Ф., Брык М. Т., Гордеев С. К. и др.//Укр. хим. журн. 1987. Т. 53. С. 434.
94. Липатов Ю. С., Карабанова Л. В., Сергеева Л. М.//Высокомолекуляр. соединения. 1977. Т. 19А. С. 1073.
95. Тростянская Е. Б., Бабаевский П. Г.//Там же. 1968. Т. 10А. С. 288.
96. Тростянская Е. Б., Бабаевский П. Г.//Успехи химии. 1971. Т. 40. С. 117.
97. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопан Н. С. Сетчатые полимеры: Синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979. 248 с.
98. Саламатина О. Б., Акопян Е. Л., Руднев С. Н. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. 25А. С. 179.
99. Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970. 420 с.
100. Корцовник В. И., Розенберг Б. А.//Высокомолекуляр. соединения. 1979. Т. 21А. С. 2154.
101. Филянов Е. М., Красникова Т. В., Песчанская Н. Н.//Там же. 1985. Т. 27А. С. 1487.
102. Песчанская Н. Н., Степанов В. А., Филянов Е. М.//Физика твердого тела. 1982. Т. 24. С. 3262.
103. Берштейн В. А., Песчанская Н. Н., Степанов В. А.//Высокомолекуляр. соединения. 1980. Т. 22А. С. 2246.
104. Аскадский А. А. Деформации полимеров. М.: Химия, 1973. 448 с.
105. Липатова Т. Э., Шейнина Л. С.//Катализ и механизм реакций образования полимеров. Киев: Наук. думка, 1980. С. 128.
106. Симонов-Емельянов И. Д., Чеботарь А. М.//Пласт. массы. 1976. № 11. С. 41.

Институт коллоидной химии  
и химии воды АН УССР,  
Киев