

УДК 541.(64+15)

© 1990 г.

## УСПЕХИ В СИНТЕЗЕ ПРИВИТЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ РАДИАЦИОННОЙ ПРИВИВОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*Круль Л. П., Поликарпов А. П.*

Рассмотрено современное состояние исследования процессов прививочной полимеризации, инициированной ионизирующим излучением. Значительное внимание уделено новым методам радиационной прививки: низкотемпературной прививочной постполимеризации, прививке при плазмохимическом инициировании, прививке в присутствии комплексообразователей, прививке металлсодержащих мономеров. Обсуждается также механизм процесса радиационной прививочной полимеризации.

Библиография — 188 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	807
II. Прямой метод прививки . . . . .	808
III. Низкотемпературная пострадиационная прививочная полимеризация . . . . .	811
IV. Плазмоинициированная прививка . . . . .	812
V. Влияние структуры матрицы на пострадиационную прививку . . . . .	813
VI. Комплексообразование как способ регулирования прививочной постполимеризации . . . . .	815
VII. Пероксидный метод и прививка металлсодержащих мономеров . . . . .	816
VIII. Механизм процесса радиационной прививочной полимеризации . . . . .	817

### I. ВВЕДЕНИЕ

Прививочная полимеризация представляет собой один из наиболее перспективных современных методов получения модифицированных полимерных материалов, совмещающих в себе различные, часто противоположные свойства. Различным аспектам проблемы прививочной полимеризации — способом ее осуществления, исследованию основных закономерностей, кинетики и механизма ее протекания, структуре и физико-химическим свойствам привитых полимерных материалов, вопросам реализации процессов в опытно-промышленном и промышленном масштабе посвящена обширная литература, в том числе ряд монографий и обзоров [1—24].

Среди многообразных методов получения привитых сополимеров важная роль принадлежит радиационной прививочной полимеризации. Радиационный метод инициирования прививки является наиболее универсальным, он позволяет осуществить процесс практически в любых системах матрица — прививаемый мономер. Радиационно-химическое инициирование прививочной полимеризации по сравнению с вещественным имеет ряд преимуществ [25].

К настоящему времени радиационная прививочная полимеризация развилась в самостоятельное научное направление со своей методологией и широким охватом решаемых ею вопросов, относящихся к общей задаче получения материалов с заданным комплексом технологических и эксплуатационных свойств. Большие успехи достигнуты в практической реализации процессов, основанных на реакции радиационной прививочной полимеризации. Так, широко используется радиационная отделька текстильных материалов [15, 16, 21, 22]. Методами радиационной прививки получают биосовместимые полимерные материалы медицинского назначения и материалы для иммобилизации биологически активных веществ и объектов [26—44], адгезионно-активные полимеры

[45—54], ионообменные материалы [55—63], нанесенные катализаторы и другие материалы [24].

В настоящем обзоре рассматриваются новейшие достижения в развитии методов получения радиационно-привитых полимерных материалов и изучении механизма процесса радиационной прививочной полимеризации.

## II. ПРЯМОЙ МЕТОД ПРИВИВКИ

Основные методы радиационной прививочной полимеризации были развиты уже к началу 60-х гг. и достаточно обстоятельно рассмотрены в обзорных работах [1—4, 6, 8, 10—12, 14—17, 19, 21, 22, 24]. Существуют четыре главных метода радиационной прививки: 1) прямой метод, т. е. непосредственное облучение системы модифицируемый полимер — прививаемый мономер; 2) постполимеризация, т. е. предварительное облучение полимера в отсутствие воздуха с последующим контактированием мономера с облученным полимером; 3) пероксидный метод, т. е. предварительное облучение полимера в атмосфере воздуха или кислорода с последующей обработкой облученного полимера мономером в условиях, при которых разлагаются образовавшиеся при облучении пероксиды и гидропероксиды; 4) сшивание смесей полимеров. Последний из перечисленных выше методов не получил заметного развития. В развитии же первых трех методов в последние годы получен ряд новых результатов, имеющих важное значение для синтетической радиационной химии.

Наибольшее распространение из методов радиационной прививочной полимеризации получил прямой метод. Чаще всего при облучении полимер находится в контакте с избытком мономера, который может использоваться в жидком виде (в том числе в растворе) или газообразной форме. Иногда используется способ предварительной пропитки, при котором полимер сначала пропитывается мономером, а затем облучается. Этот способ является нестационарным, поскольку не происходит дополнительного поступления мономера по мере его израсходования. Достоинством прямого метода является одностадийность, основным недостатком — возможность одновременного протекания побочного процесса гомополимеризации мономера, взятого для прививки, что особенно существенно в жидкофазных процессах. Пути подавления гомополимеризации при прямой прививке подробно рассмотрены в [24].

Один из таких путей — введение в систему ионов переходных металлов. Особенно часто этот метод применяется при жидкофазной прививке. В последнее время появился ряд работ, посвященных изучению кинетики прямой радиационной жидкофазной прививки в такой практической важной системе, какой является система полиэтилен (ПЭ) — акриловая кислота (АК) — вода — соль Мора [64—66]. Сопоставление характера влияния мощности дозы, концентраций мономера и ионов железа на кинетику прививочной полимеризации АК к ПЭ и кинетику гомополимеризации АК позволило оптимизировать условия прививки АК к ПЭ в водном растворе мономера [66].

Определенный интерес представляет введение в систему органических соединений, являющихся ингибиторами процессов полимеризации. Используя различие в способности молекул ингибитора и мономера дифундировать к активным центрам в полимерной матрице, инициирующих прививочную полимеризацию, удается не только подавить нежелательный процесс гомополимеризации во внешнем растворе, но и регулировать распределение привитого полимера по толщине модифицируемого материала [67]. Возможно также химическое присоединение добавок к цепям привитого полимера, в результате чего достигается существенное повышение устойчивости материала к термической и термоокислительной деструкции, а также его деформационно-прочностных свойств [68—70].

Из различных вариантов осуществления прямого метода радиационной прививочной полимеризации успешно развивается метод газофаз-

ной прививки [15, 16, 21, 22]. Метод заключается в облучении различных твердых подложек в том числе и минеральных [15, 16, 22, 71] в присутствии мономеров, находящихся в газообразном состоянии или в состоянии ненасыщенного пара. Энергия излучения при этом поглощается практически только твердой подложкой, в результате чего по существу только в ней образуются активные центры, инициирующие полимеризацию. В результате гомополимеризация в газовой фазе подавляется почти полностью и, кроме того, появляется возможность осуществления прививки и в таких системах, которые характеризуются низким радиационно-химическим выходом активных центров в подложке по сравнению с их выходом в мономере. Для привитых полимерных материалов, полученных методом газофазной прививочной полимеризации, характерна слоистая макротетерогенная структура с четкой границей между привитым и непривитым слоем, а также формирование упорядоченных (кристаллических и ориентированных) структур привитого полимера при использовании в качестве подложек полимеров в ориентированном состоянии [72].

До недавнего времени основное внимание при исследовании структуры радиационно-привитых полимерных материалов, полученных прямым методом, уделялось макрораспределению привитого полимера и характеристикам упорядоченности макромолекул. Получили дальнейшее развитие экспериментальные методы анализа неравномерности в распределении привитого полимера по поверхности и по толщине модифицируемого полимерного материала. Так, для изучения поверхности привитых полимерных пленок и волокон наряду с традиционными методами оптической [73—75] и электронной [51, 76] микроскопии предлагается использовать метод радиоактивных индикаторов [77], согласно которому в привитые цепи вводится радиоактивная метка, после чего на фотопластинке получается картина, характеризующая неоднородность распределения привитого полимера по поверхности образца. Для этой цели предлагается использовать различную способность цепей полимера матрицы и привитого полимера к радиотермолюминесценции [78]. Для исследования неравномерности распределения привитого полимера по толщине модифицируемого образца, кроме известных косвенных методов, заключающихся в анализе зависимости содержания привитого полимера от толщины образца и изменений геометрических размеров материала при прививке, и прямых методов, связанных с исследованием поперечных срезов привитых полимерных материалов, предложен метод, основанный на сравнении оптических плотностей в ИК-спектрах пропускания и многократно нарушенного полного внутреннего отражения [79]. Для анализа полученных срезов привитых полимерных материалов кроме интерферометрического метода [80] широко стал использоваться метод микрозондового рентгеноспектрального анализа [63, 81, 82]. Этот метод позволил, в частности, установить обрывистый, ступенчатый характер фронта прививки в привитых сополимерах ПЭ с АК, полученных методом прямого облучения в водном растворе АК в присутствии соли Мора [82].

Дальнейшее развитие получили и теоретические методы анализа неравномерности распределения привитого полимера по толщине радиационно-привитых полимерных материалов, основанные на уравнениях диффузионной кинетики [16, 83, 84]. В работе [85] для определения характеристического параметра  $\alpha$ , позволяющего оценить концентрационный профиль распределения привитого полимера по толщине образца, получено и решено трансцендентное уравнение, содержащее только экспериментально измеренные параметры процесса радиационной прививочной полимеризации: скорость прививки, величины равновесной сорбции мономера и коэффициента диффузии мономера в полимере, а также толщину модифицируемого материала. Уточнен вопрос о расчете толщины привитого слоя по значению параметра  $\alpha$  [86].

При исследовании радиационно-привитых пленок и волокон ПЭ — полиакрилонитрил и хлорированный поливинилхлорид — полиакрило-

нитрил, синтезированных методом прямого облучения в парах мономера при высоких мощностях дозы, получено экспериментальное подтверждение существования «запорных» слоев на поверхности привитых материалов [87], возможность появления которых была рассмотрена ранее в [15, 16]. Сравнение прочности и паропроницаемости образцов с «запорным» слоем, полученных при высокой мощности дозы, и образцов, полученных при низкой мощности дозы и не содержащих «запорного» слоя, показало, что в первом случае существенное изменение свойств материала достигается уже при небольшом содержании привитого полимера, тогда как во втором случае значительные изменения свойств происходят лишь при высоких степенях прививки [87].

В последнее время, начиная с работ [88—90], для радиационно-привитых полимерных материалов широкое развитие получили представления о гетерогенном характере процесса прививочной полимеризации и микроразделении компонентов в привитых сополимерах, высказанные в 50-х гг. Каргиным и Платэ [5, 7]. Для анализа микрогетерогенной структуры радиационно-привитых полимерных материалов, наряду с методами малоуглового рентгеновского рассеяния и электронной микроскопии [23, 75, 87—90], с успехом применен метод малоуглового рассеяния нейтронов, который позволил получить кривые распределения частиц микрофазы привитого полимера по размерам [91, 92]. Представления о микрогетерогенной структуре радиационно-привитых полимерных материалов и о влиянии частиц микрофазы привитого полимера на молекулярную подвижность и межцепное взаимодействие в аморфных микрообластях модифицируемого полимера использованы при анализе причин изменения термических и деформационно-прочностных свойств полимерных материалов при радиационной прививке [23].

Среди исследований в области прямой радиационной прививки, получивших значительное развитие, следует отметить радиационную прививку на латексные частицы из эмульсий [24]. Радиационная эмульсионная полимеризация является одним из перспективных направлений в радиационно-химической технологии [93]. В ней сочетаются преимущества эмульсионной полимеризации и радиационного инициирования. В литературе описано несколько примеров осуществления радиационной эмульсионной прививочной полимеризации [94—105]. Так, с большим выходом (до 80%) протекает радиационная эмульсионная прививка стирола, винилацетата, бутилметакрилата и метилметакрилата (ММА) на латексы поливинилацетата, полибутилакрилата и полиметилметакрилата (ПММА) [94]. Изучена радиационная прививка стирола, винилацетата, этилакрилата и MMA на политетрафторэтилен (ПТФЭ) в латексе [95]. При химическом инициировании прививку вообще не наблюдали, тогда как при радиационном количества привитого полимера достигало 6—8% от массы ПТФЭ. В этой же работе изучали прививку при облучении латексов в системах поливинилацетат—акрилонитрил (АН) и полиэтилакрилат—ММА. Содержание привитого сополимера в готовом продукте достигало 40—50%. В [96] установлено протекание радиационной прививочной полимеризации MMA на полибутилакрилат в эмульсии. В [97—99] изучали радиационную прививочную полимеризацию стирола в полибутадиеновом латексе. Результаты сравнивали с полученными при химическом инициировании в аналогичных условиях. Существенного различия в степени прививки при обоих способах инициирования не наблюдали, что объясняли легкостью передачи растущей цепи полистирола на полибутадиен с отрывом атома водорода в  $\alpha$ -положении к двойной связи [24]. Образующийся при этом полимерный радикал является одним из основных центров прививки. Поэтому дополнительное образование полимерных радикалов на полибутадиене при облучении не вносит существенного вклада в общую величину прививки.

В работе [100] описана радиационная прививка стирола и АН на полибутилакрилатный латекс. Количество привитого сополимера достигает нескольких десятков процентов, при этом выход прививки растет по мере увеличения отношения вода — полимер в исходном латексе,

что связывают с преимущественным участием продуктов радиолиза воды в процессе прививочной полимеризации по сравнению с гомополимеризацией. Процесс получения атмосферостойкого ударопрочного пластика, на основе которого лежит радиационная прививка сополимера стирола и АН на латекс каучука, описан в работах [101—105]. Получаемый пластик не уступает по физико-механическим свойствам тройным сополимерам АН, бутадиена и стирола (АБС-пластик) и во много раз превосходит их по атмосферостойкости. Это расширяет область их применения.

Совокупность литературных данных свидетельствует о высокой эффективности радиационной прививочной полимеризации в эмульсии по сравнению с другими способами радиационной прививки, связанный с более развитой поверхностью матрицы. В материалах, получаемых методом радиационной эмульсионной прививочной полимеризации, достигается достаточно однородное распределение макромолекул различной химической природы по объему образца.

Достоинства радиационного способа инициирования в процессах эмульсионной прививочной полимеризации оказываются особенно наглядными при прививке на полимеры, не склонные к реакциям передачи цепи. Отметим, что сведения о физико-химических свойствах полимерных материалов, полученных методом радиационной эмульсионной прививочной полимеризации, практически отсутствуют.

### III. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПОСТРАДИАЦИОННАЯ ПРИВИВОЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Низкотемпературная пострадиационная прививка при расстекловывании полимерной матрицы является одним из относительно новых способов проведения радиационной прививочной полимеризации. Этот метод рассмотрен в обзора [106, 107] и в появившейся позднее работе [108]. Суть метода состоит в том, что в модифицируемый полимер путем сорбции из жидкой или газовой фазы вводится мономер, система охлаждается до температуры ниже температуры стеклования полимера, подвергается при этой температуре действию ионизирующего излучения, а затем размораживается. В застеклованном полимере прямая прививка растворенного мономера не идет. Процесс радиационной прививочной постполимеризации осуществляется только при расстекловывании полимерной матрицы, причем он протекает с высокой скоростью, а гомополимер при этом почти не образуется. Ускорение прививки при температурах, соответствующих переходу матрицы из стеклообразного в высокоэластическое состояние, отмечалось еще в работах [109, 110]. Существенным недостатком этих работ было использование традиционного гравиметрического способа определения выхода полимера, причем выход привитого полимера определяли при комнатной температуре, а не при температуре, отвечающей максимальной скорости прививочной полимеризации. Для низкотемпературных процессов выход привитого полимера определялся фактически после разрушения стеклообразной матрицы. Для количественных кинетических исследований, необходимых для понимания процессов, протекающих при расстекловывании матрицы, необходимы были методики, которые позволяли бы следить за процессом непосредственно в момент его протекания, а не после его завершения и разрушения окружающей матрицы. Необходимо было также в каждом конкретном случае провести анализ двухкомпонентной системы «мономер—стеклюющаяся матрица», определить пределы взаимной растворимости при температурах стеклования системы и, наконец, самой температурной области стеклования. Все эти методические задачи с успехом решены при использовании калориметрической техники [107].

Показано, что большинство мономеров, вводимых в полимерную матрицу путем сорбции, при замораживании сохраняются в виде раствора в порах матрицы. Собственная кристаллическая фаза мономера образуется при его избытке и далеко не для всех мономеров. При расстекловы-

вании полимерной матрицы наблюдалось интенсивное тепловыделение, связанное с протеканием полимеризации, прививочный характер которой в ряде случаев был подтвержден спектрами ИК [108, 111–115]. Исследованы такие системы, как полизобутилен–АН, полизобутилен–дивинилбензол, полизобутилен–метилакрилат, полизобутилен–ММА [111], полизобутилен–тетрафторэтилен (ТФЭ) [108], ПЭ–ТФЭ [112], этилен–пропиленовый каучук (СКЭП)–ТФЭ [108, 113–115], полидиметилсилоксан–АН, полидиметилсилоксан–ММА, полидиметилсилоксан–метилакрилат, полидиметилсилоксан–винилацетат [114], полидиметилсилоксан–ТФЭ [108, 114, 115], полидиметилсилоксан–стирол, полидиметилсилоксан–бутадиен, полидиметилсилоксан–винилфторид [114], полидиметилвинилсилоксан–ТФЭ, полидиметилфенилметилванилсилоксан–ТФЭ, полистирол–ТФЭ, ПММА–ТФЭ, фторкаучук СФ-26–ТФЭ, полибутадиен–ТФЭ, бутилкаучук–ТФЭ, поливинилхлорид–ТФЭ [108]. Во всех системах, за исключением систем полидиметилсилоксан–стирол, полидиметилсилоксан–бутадиен, полидиметилсилоксан–винилфторид, наблюдалась полимеризация введенного мономера в области температур, отвечающих расстекловыванию полимерной матрицы. Высокие значения выхода привитого полимера достигались в матрицах каучуков, особенно силиконовых. Прививочная полимеризация протекала по всему объему матрицы и обеспечивала получение материалов с равномерным распределением привитого полимера по их сечению.

Основное преимущество низкотемпературной пострадиационной прививочной полимеризации по сравнению с другими методами радиационной прививки состоит в возможности получения привитых сополимеров с такими легко полимеризующимися и трудно прививаемыми мономерами, как фторолефины и, в частности, ТФЭ. Перспективна низкотемпературная пострадиационная прививка ТФЭ к отходам переработки ПТФЭ, позволяющая получить из отходов монолитные блоки ПТФЭ, близкие по свойствам к исходному полимеру [116, 117], а также низкотемпературная прививка винилфторида и винилиденфторида к отходам производства ПТФЭ, ПЭ поливинилхлорида [118–122].

Физико-химические свойства материалов, полученных методом низкотемпературной пострадиационной прививочной полимеризации, изучены недостаточно. В обзоре [106] указывалось, что привитые сополимеры с ТФЭ обладают повышенной термической и химической устойчивостью, более низким по сравнению с исходными полимерами коэффициентом трения. Отмечалась также повышенная по сравнению с исходным ПЭ теплостойкость привитого сополимера ПЭ с винилфторидом [119]. Детально же свойства привитых полимерных материалов, полученных путем низкотемпературной пострадиационной прививки, а также их структура не исследовались.

#### IV. ПЛАЗМОИНИЦИРОВАННАЯ ПРИВИВКА

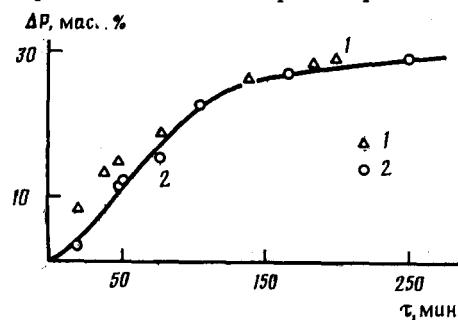
Инициирование прививочной полимеризации неравновесной плазмой газового разряда рассматривается в настоящее время как новый способ радиационной прививочной полимеризации [22]. Хотя плазмоинициированная прививочная полимеризация, как отмечалось в [22], может осуществляться и прямым методом, большинство опубликованных работ относится к плазмоинициированной прививочной постполимеризации.

Первые работы по изучению действия плазмы высокочастотного газового разряда на твердые органические соединения, в том числе мономеры, находящиеся в застеклованном состоянии, были выполнены еще в начале 60-х гг. [123]. Тогда же было высказано предположение о возможности использования для синтеза привитых сополимеров радикалов, образующихся при действии разряда в поверхностном слое полимера [124]. Сообщалось о получении привитых сополимеров целлюлозы с этилакрилатом при инициировании процесса коронным разрядом [125].

В последние годы подробно исследованы процессы, происходящие в ПЭ при действии неравновесной плазмы газового разряда [126, 127],

и на этой основе разработаны методы плазмоинициированной прививочной полимеризации MMA, АК и метакриловой кислоты к порошку ПЭ [128, 129]. Суть методов сводится к тому, что порошок АЭ вакуумируют, а затем при небольшом остаточном давлении кислорода (10—260 Па) или в атмосфере инертного газа подвергают действию высокочастотной плазмы газового разряда, после чего ПЭ вновь вакуумируют и приводят в контакт с парами мономера, в результате чего осуществляется плазмоинициированная постполимеризация. Показано, что изменение в широких пределах давления инертного газа, а также удельной мощности разряда не влияет на начальную скорость прививки MMA к ПЭ, которая, однако, зависит от продолжительности обработки ПЭ в плазме. Так, в первые 3—5 мин обработки плазмой скорость прививки MMA к ПЭ заметно возрастает, а затем практически не меняется, что объясняют достижением некоторой предельной концентрации активных центров или продуктов, инициирующих реакцию [129]. Плазмоинициированная прививка метакриловой кислоты на ПЭ протекает с более высокой скоростью, чем прививка АК [128]. Прививка водорастворимых мономеров на пленки ПЭ, полипропилена (ПП) и полиэтилентерефталата, обработанные плазмой высокочастотного разряда из водных растворов АК,

Рис. 1. Зависимость степени прививки ( $\Delta P$ ) АК на ПЭ от продолжительности процесса при плазмоинициированной постполимеризации после предварительной обработки ПЭ в течение 10 мин в плазме гелия при давлении  $9,3 \cdot 10^2$  Па (1) и  $\gamma$ -инициированной постполимеризации при облучении дозы 40 кГр (2); температура прививки 323 К [128]



2-гидроксиэтилметакрилата, 2-диметиламиноэтилметакрилата, винилпиродина, акриламида и 2-акриламид-2-метил-1-пропансульфокислоты описана в [130]. Сопоставление кинетики плазмоинициированной прививки АК к порошку ПЭ с  $\gamma$ -инициированной прививочной постполимеризацией (рис. 1) показало, что близость кинетических кривых накопления привитой поликарболовой кислоты (ПАК) достигается при дозе 40 кГр [23, 128]. Следовательно, в некоторых случаях плазмоинициированная прививка и в энергетическом отношении, и в отношении аппаратурного оформления процесса может оказаться предпочтительнее, чем инициированная  $\gamma$ -излучением или ускоренными электронами.

Особенностью плазмоинициированной прививочной полимеризации является протекание процесса в приповерхностном слое модифицируемого материала толщиной в несколько мкм, где преимущественно локализуются активные центры, инициирующие прививку. Природа этих центров и их относительная эффективность в инициировании процесса прививочной полимеризации в настоящее время до конца не выяснены. Отмечается [24], что плазмоинициированная прививка может быть удобным методом модификации поверхностных свойств полимерных материалов, однако эти свойства также недостаточно изучены. Перспективным является использование привитого при плазмохимическом инициировании порошка ПЭ для иммобилизации нанесенных катализаторов полимеризации [128], а пленок ПЭ для адсорбции ионов металла [130]. Практически не изучены механические свойства пленок, привитых плазмохимическим методом.

## V. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ МАТРИЦЫ НА ПОСТРАДИАЦИОННУЮ ПРИВИВКУ

Цикл работ [75, 131—134] посвящен исследованию зависимости скорости газофазной прививочной постполимеризации виниловых мономеров (в основном стирола) к полиолефинам от особенностей их надмо-

лекулярной структуры. Структуру пленок ПЭ и ПП регулировали путем изменения скорости охлаждения расплава полимера, а также путем отжига. Исследовали зависимость радиационно-химического выхода радикалов, стабильных при 77 К, и квазистабильных при комнатной температуре. Параллельно изучали выход радиационно-привитого сополимера. Показано [131], что радиационно-химический выход свободных радикалов в ПЭ низкой плотности при 77 К не зависит от скорости охлаждения расплава полимера при изменении ее в пределах 1,5—2000 К/мин и составляет 3 сп/100 эВ. Величина радиационно-химического выхода радикалов, квазистабильных при комнатной температуре, увеличивается на 25—30% при снижении скорости охлаждения от 2000 до 1,5 К/мин. В то же время выход полистирола и полиакрилонитрила, привитых к ПЭ методами газофазной прививочной постполимеризации на квазистабильных при комнатной температуре алкильных радикалах, а также жидкофазной прививки на алcoxильных радикалах, образующихся при термическом разложении гидропероксидных групп ПЭ, облученного на воздухе, увеличивается в несколько раз при снижении в 10—100 раз скорости охлаждения. Следовательно, снижение в 10—100 раз скорости охлаждения пленки ПЭ при ее получении позволяет в несколько раз снизить дозу, необходимую для прививки.

Исследования, проведенные с пленками ПЭ низкой и высокой плотности, полученными при быстром охлаждении (скорость охлаждения 2000 К/мин) и отожженными в течение 7 ч в вакууме при 313—393 К, показали, что величина радиационно-химического выхода свободных радикалов при 77 К, равная 3 сп/100 эВ для неотожженных пленок, увеличивается при отжиге всего на 10—20%, тогда как величина радиационно-химического выхода радикалов, квазистабильных при 295 К, возрастает сильнее [133]. Выход полистирола, привитого к ПЭ методом газофазной прививочной постполимеризации, увеличивается в большей степени, чем выход радикалов, квазистабильных при комнатной температуре. Изучение структуры отожженных пленок показало, что по мере увеличения температуры отжига увеличиваются плотность полимера и его кристалличность. Начальная скорость сорбции стирола увеличивается при отжиге на 20—30%, а величина предельной сорбции, напротив, несколько снижается. Увеличение выхода привитого полистирола коррелирует с возрастанием концентрации свободных радикалов, квазистабильных при комнатной температуре.

В [132] сравнивались быстро охлажденные пленки ПЭ низкой плотности и медленно охлажденные пленки ПЭ высокой плотности. Быстро охлажденные (закаленные) пленки ПЭ низкой плотности не содержали сферолитов, однако при их отжиге появлялись сферолиты размером 6—9 мкм. Одновременно возрастала плотность и (рентгеновская) кристалличность полимера и происходило снижение сорбции стирола. Медленно охлажденные пленки ПЭ высокой плотности имели сферолитную структуру со средними размерами сферолитов 3—6 мкм. При отжиге размер сферолитов увеличивался до 15—20 мкм. Одновременно увеличивались плотность и кристалличность полимера. Радиационно-химический выход свободных радикалов при 77 К во всех образцах составлял 3 сп/100 эВ. Концентрация радикалов, квазистабильных при комнатной температуре, в медленно охлажденных пленках ПЭ высокой плотности была в 2—3 раза выше, чем в быстро охлажденных пленках ПЭ низкой плотности. Отжиг приводил к увеличению концентрации таких радикалов, причем наиболее отчетливо это проявлялось для ПЭ высокой плотности. Газофазная прививочная постполимеризация стирола на медленно охлажденных пленках в целом шла с более высокой скоростью, чем на быстро охлажденных.

Подобные закономерности влияния скорости охлаждения и температуры отжига на выход привитого полистирола были установлены в системе ПП—стирол [134]. При медленном охлаждении расплава в ПП формировалась сферолитная структура, при быстром — смектическая. Отжиг приводил к возрастанию кристалличности и резкому повышению

выхода привитого полистирола, что объяснялось увеличением как концентрации радикалов, квазистабильных при комнатной температуре, так и улучшением условий для сорбции и диффузии мономера.

В работах [132—134] показано также, что зависимость степени прививки от толщины исходной полиолефиновой пленки носит экстремальный характер, причем положение максимума определяется условиями кристаллизации и отжига образца, а также параметрами процесса прививки: временем реакции и дозой облучения. Там же было высказано основанное на кинетических данных предположение о том, что максимум на зависимости степени прививки от толщины образца отвечает началу постепенного перехода от «объемной» прививки, характеризуемой сравнительно однородным распределением привитого компонента, к «приповерхностной», когда привитой полимер локализован в приповерхностном слое материала.

## VI. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ КАК СПОСОБ РЕГУЛИРОВАНИЯ ПРИВИВОЧНОЙ ПОСТПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Для регулирования процессов радиационной прививочной постполимеризации используется комплексообразование, обеспечивающее стабилизацию растущих при полимеризации макрорадикалов [135—138]. Так, полимеризация акриловых и метакриловых мономеров в присутствии ортофосфорной кислоты протекает в гомогенных по внешнему виду растворах и после выключения источника инициирования [139]. Причиной подавления бимолекулярного обрыва является структурирование полимеризационной системы за счет образования ассоциатов макромолекул и радикалов, стабилизованных водородными связями. Использование для инициирования полимеризации в системе  $H_3PO_4$  — акриловый или метакриловый мономер радикалов, закрепленных на целлюлозе, позволило получить привитые сополимеры [135]. Отметим, что комплексообразование использовалось и при прямой радиационной прививке, что дало возможность получить с хорошим выходом привитые сополимеры с аллиловыми мономерами [140]. В [135] подробно исследовался процесс  $\gamma$ -инициированной прививочной постполимеризации MMA и метил- $\alpha$ -хлоракрилата к целлофановой пленке в присутствии  $H_3PO_4$ . Облучение пленки вели при 77 К, прививку при комнатной температуре. В отсутствие  $H_3PO_4$  прививка не происходила. При добавлении комплексообразователя наблюдалась прививочная полимеризация, причем на начальных стадиях процесса отмечалось линейное возрастание содержания привитого полимера и его молекулярной массы со временем реакции при постоянстве числа привитых цепей. Следовательно, в присутствии  $H_3PO_4$  прививочная постполимеризация MMA на  $\gamma$ -облученную целлюлозу протекала практически без обрыва и передачи цепи, что дало возможность по механизму «живых» цепей получить в этой работе привитые блок-сополимеры целлюлоза — пр-(MMA — блок-метил- $\alpha$ -хлоракрилат). В [136] методом безобрывной радиационной постполимеризации MMA в присутствии  $H_3PO_4$  были синтезированы привитые сополимеры триацетата целлюлозы с закономерно варьируемым числом и длиной цепей ПММА. Особенностью данной системы было увеличение числа привитых цепей по мере прививки, что объяснялось авторами постепенным вовлечением в процесс прививочной полимеризации макрорадикалов триацетат целлюлозы, накопленных при  $\gamma$ -облучении. В [135] отмечалось, что материалы, полученные методом безобрывной радиационной прививочной полимеризации, характеризуются равномерным распределением привитого полимера по их сечению. Для привитых сополимеров триацетата целлюлозы с ПММА, синтезированных в присутствии  $H_3PO_4$ , были изучены термодинамические характеристики их растворов [141]. Ранее отмечалась зависимость физико-химических свойств привитых сополимеров ПЭ, синтезированных с использованием вещественных инициаторов, от длины и частоты привитых цепей [142, 143]. В этой связи значительный интерес представляло бы исследование свойств привитых

сополимеров, полученных методом безобрывной радиационной полимеризации в присутствии комплексообразователя, которое могло содействовать установлению зависимости физико-химических свойств радиационно-привитых полимерных материалов от параметров их молекулярной структуры.

## VII. ПЕРОКСИДНЫЙ МЕТОД И ПРИВИВКА МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ

Пероксидный метод радиационной прививочной полимеризации широко используется с 50-х гг. [3], однако механизм процесса до настоящего времени нельзя считать окончательно установленным. Важное значение для развития работ по радиационной прививочной полимеризации по пероксидному способу имеет цикл исследований, касающихся как механизма прививки к ПЭ обычных мономеров (АК, акриламид), так и изучению особенностей прививочной полимеризации к ПЭ металлосодержащих мономеров [144, 148, 149, 151—153].

Вопрос о природе активных центров, инициирующих прививку по пероксидному методу, все еще остается дискуссионным. В [144] сравнивались результаты опытов по прививке АК к облученному порошку ПЭ и к тому же порошку после иодометрического титрования, приводящего к разрушению гидропероксидов. В последнем случае прививку вообще не наблюдали, из чего был сделан вывод о более высокой активности гидропероксидов по сравнению с диалкилпероксидами в реакции прививочной полимеризации.

Для ускорения прививочной полимеризации по пероксидному методу используют соли переходных металлов, добавление небольших количеств которых приводит к более эффективному распаду пероксидов [145—147]. В [148] было показано, что с ростом концентрации пальмитиновокислого кобальта от 0 до 0,8% начальная скорость радиационной прививки АК к облученному порошку ПЭ в растворе мономера в гептане возрастает в два раза. Ускоряющего действия солей кобальта на прививку акриламида к ПЭ, в отличие от прививки АК к ПЭ [148], обнаружено не было. Возможной причиной такого явления, по мнению авторов работы [149], могло быть образование комплексов соединений кобальта с акриламидом [150].

При исследовании прививочной полимеризации акрилатов  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  и  $\text{Cu(II)}$  на предварительно облученный на воздухе порошок ПЭ показано, что указанный процесс протекает с более низкими скоростями, чем прививка АК [152]. При прививке акриламидных комплексов  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  и  $\text{Cu(II)}$  (состав комплекса  $\text{MX}_2 \cdot 4\text{AA}$ , где  $\text{M} = \text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$  или  $\text{NO}_3$ ,  $\text{AA}$  — акриламид) к предварительно облученному на воздухе порошку ПЭ полностью подавлялась гомополимеризация, а начальная скорость прививки и выход привитого полимера были близки к тем значениям, которые наблюдались при прививке чистого акриламида [153]. Исключение составлял лишь комплекс  $\text{CuCl}_4 \cdot 4\text{AA}$ , который практически не прививался к облученному ПЭ.

Прививка аллилового спирта на предварительно облученный на воздухе ПЭ также практически не происходит, тогда как комплексные соединения аллилового спирта с солями переходных металлов (особенно с  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2$  и  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) прививаются с высокой скоростью [151].

Таким образом, использование металлосодержащих мономеров при модифицировании полимерных материалов радиационной прививочной полимеризацией по пероксидному методу позволяет в некоторых случаях осуществить прививку таких мономеров, которые обычно прививаются с трудом. Металлосодержащие привитые сополимеры представляют интерес при разработке катализаторов процессов полимеризации [128]. Кроме того, они могли бы, по-видимому, использоваться как материалы с повышенной теплостойкостью аналогии с иономерами [154], однако

физико-химические свойства материалов, полученных прессованием порошка ПЭ с привитыми металлоксодержащими полимерами, почти не изучены.

### VIII. МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА РАДИАЦИОННОЙ ПРИВИВОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Значительное развитие в 70-х гг. получили работы, связанные с изучением радиационной прививочной полимеризации [155—169]. Долгое время считалось, что радиационная прививочная полимеризация при комнатной и более высокой температуре протекает исключительно по радикальному механизму. Для некоторых систем были получены прямые доказательства такого механизма прививки. Так, при исследовании радиационной газофазной прививочной сополимеризации АК и стирола на ПП волокнах было получено совпадение значений относительных активностей мономеров  $r_1$  и  $r_2$ , полученных в условиях радиационной сополимеризации из газовой фазы, с соответствующими значениями  $r_1$  и  $r_2$ , относящимися к сополимеризации этих же мономеров в массе, протекающей заведомо по радикальному механизму [170]. Из этого сделан вывод о том, что радиационная прививочная полимеризация из газовой фазы протекает по радикальному механизму. Большинство авторов без обсуждений принимали этот механизм для всех случаев радиационной прививки за исключением прививки в набухших полимерных системах при низких температурах [171—173].

В цикле работ, выполненных в основном в 70-х гг., показана возможность протекания радиационной прививочной полимеризации при комнатной температуре даже тех мономеров, которые полимеризуются по ионному механизму [155—169].

Постановка таких исследований вытекала из известного факта возможности протекания по ионному механизму при комнатной температуре радиационной полимеризации некоторых тщательно высушенных мономеров, не полимеризующихся по радикальному механизму [174, 175]. Такие мономеры ( $\alpha$ -метилстирол, винил-*n*-бутиловый эфир, изобутилен, окись пропилена, акролеин) и были использованы в первых работах по радиационной ионной прививке к ПЭ, ПТФЭ и поливинилхлориду [155—158, 160, 162, 165]. Указанные мономеры, высушенные обычными способами, в том числе над гидридом кальция, практически не прививались к перечисленным выше полимерам в условиях прямой жидкофазной прививки при комнатной температуре, тогда как после специального высушивания прививочная полимеризация протекала эффективно, причем выход гомополимера на начальных стадиях процесса был крайне низким для радиационной жидкофазной прививочной полимеризации ( $\leq 1\%$ ).

Вопрос о технике высушивания ввиду его особой важности заслуживает отдельного рассмотрения. На основании расчета, использующего величины радиационно-химических выходов и кинетических констант полимеризации, был оценен верхний предел содержания воды, при котором обычно происходит прививка: он составил  $\sim 10^{-6}\%$  ( $\sim 10^{-8}$  моль/л) [158, 169]. Такая глубокая осушка мономера представляет собой сложную техническую задачу, тем более, что такие концентрации следов влаги в органических жидкостях не могут быть даже экспериментально измерены [169]. Все операции сушки при прививке от начала до заполнения ампул с модифицируемым полимером рекомендуется проводить в цельнопаянной вакуумной системе, полностью исключая соприкосновение с воздухом [169]. Указывается на важное значение тщательного прогрева стеклянной аппаратуры при температуре, близкой к температуре размягчения стекла [169]. При выборе подходящих осушителей приходится учитывать не только их способность поглощать воду, но и нежелательную возможность инициирования полимеризации на своей поверхности мономеров, находящихся с ними в контакте. Так, хорошим осушителем является металлический натрий, но мономеры над ним постепенно полимеризуются [157]. Особенно легко полимеризуется сти-

рол, который дает тонкую пленку полистирола, снижающую эффективность осушки, причем не только на поверхности металлического натрия, но и на поверхности таких эффективных осушителей, как молекулярные сита и оксид бария [159]. Для прививки мономеров, полимеризующихся только по ионному механизму, эффективной оказалась осушка вначале гидридом кальция, а затем двумя-тремя порциями оксида бария, прокаленного 6–12 ч при 773 К в глубоком вакууме ( $\sim 10^{-5}$  мм рт. ст.) [155–157, 160]. Прокаленные цеолиты типа СаА и НА мало эффективны. Хорошим осушителем для многих мономеров, в том числе для стирола, является силикагель марки КСМ-6П с удельной поверхностью  $\sim 500$  м<sup>2</sup>/г и средним радиусом пор 11,2 Å, тренированный в вакууме ( $\sim 10^{-5}$  мм рт. ст.) в течение 20 ч при 773 К [159, 160, 162, 163, 165].

Об ионном механизме процесса свидетельствует уже сам факт получения при комнатной температуре привитых сополимеров при радиационной прививочной полимеризации мономеров, не полимеризующихся по радикальному механизму [155–157]. При изучении кинетики радиационной прививочной полимеризации винил-*n*-бутилового эфира к ПЭ были получены дополнительные доказательства ионного механизма процесса: начальная скорость прививки на стационарном участке оказалась пропорциональной мощности дозы в первой степени, а температурный коэффициент прививки — отрицательным [157]. Показано также, что прививка винил-*n*-бутилового эфира к ПЭ методом предоблучения в «сухой», т. е. специально очищенной системе, в отличие от обычного свободнорадикального процесса к «сырой», т. е. очищенной обычным образом системе, не идет [157]. В системе ПЭ — акролеин методом ИК-спектроскопии установлено, что прививочная полимеризация в «сухой» системе идет не по связи С=С, как это имеет место при радикальной полимеризации, а по связи С=О, как при ионной полимеризации [165].

Характер влияния органических растворителей на скорость радиационной прививочной полимеризации в «сухих» системах также подтверждает ионный механизм процесса [162, 167]. Например, в системе ПЭ — винил-*n*-бутиловый эфир прививка подавляется в электронодонорных растворителях, тогда как в электроноакцепторных ускоряется, что характерно для процессов, протекающих по катионному механизму. При этом, например, в присутствии такого сильного электроноакцепторного растворителя, как 1,2-дихлорэтан, прививка не полимеризующегося по радикальному механизму винил-*n*-бутилового эфира протекает даже в «сырой» системе [162].

Ионный характер прививочной полимеризации в «сухих» системах подтверждается также непосредственным обнаружением активных центров ионной природы в облученных системах мономер — полимер методом низкотемпературной УФ-спектроскопии [164].

Наряду с мономерами, полимеризующимися только по ионному механизму, исследовались такие мономеры, как стирол, АН, 4-винилпиридин, 2-метил-5-винилпиридин, фенилацетилен, которые способны полимеризоваться как по ионному, так и по радикальному механизмам [159–161, 163, 166, 167, 169]. В условиях тщательного высушивания мономера и всей системы в целом наблюдались более высокие значения выхода привитого полимера, чем в «сырых» системах. На этом основании было высказано предположение о возможности смешанного механизма прививки, т. е. о протекании ее одновременно и по свободнорадикальному, и по ионному механизмам.

Доля ионного процесса  $\theta$  выражается уравнением [169]:

$$\theta = \frac{V_{\text{ион}}}{V_{\text{ион}} + V_{\text{рад}}} = \frac{k_{\text{ри}} V_{\text{ион}} k_{\text{оп}}^{1/2}}{k_{\text{рр}} (V_{\text{ион}}^{\text{рад}})^{1/2} \{ (k_{\text{ри}} V_{\text{ион}})^{1/2} + k_{\text{ок}} [\text{H}_2\text{O}] \} + k_{\text{оп}}^{1/2} k_{\text{ок}} V_{\text{ион}}},$$

где  $V_{\text{ион}}$  и  $V_{\text{рад}}$  — начальные скорости ионной и радикальной прививочной полимеризации соответственно;  $k_{\text{рр}}$ ,  $k_{\text{оп}}$ ,  $k_{\text{ри}}$ ,  $k_{\text{ок}}$ ,  $k_{\text{ок}}$  — соответственно константы роста и обрыва радикальных ( $k_{\text{рр}}$  и  $k_{\text{оп}}$ ) и ионных ( $k_{\text{ри}}$ ,  $k_{\text{ок}}$ ,

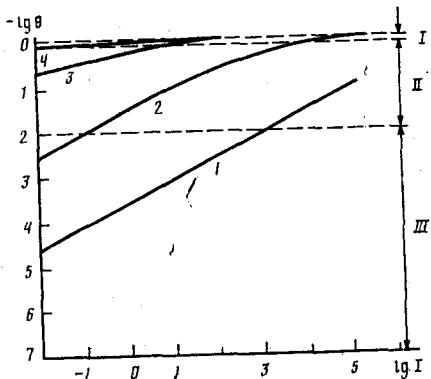


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость доли вклада ионного процесса от мощности дозы ( $I$ ) при различном содержании воды в системе, моль/л: 1 —  $10^{-2}$ ; 2 —  $10^{-4}$ ; 3 —  $10^{-6}$ ; 4 —  $10^{-8}$ ;  $G=1$ ,  $k_{\text{он}}=10^{11}$ ;  $k_{\text{ри}}=3,5 \cdot 10^6$ ;  $k_{\text{ок}}=10^{10}$ ; I — чисто ионная прививка, II — смешанная прививка, III — радикальная прививка [169]

Рис. 3. Зависимость доли вклада ионного процесса от содержания воды в системе при различных мощностях доз, Гр/с: 1 —  $10^{-2}$ ; 2 —  $10^{-1}$ ; 3 —  $10^{-1}$ ; 4 —  $10^0$ ; 5 —  $10^1$ ; 6 —  $10^2$ ; 7 —  $10^3$ ;  $G=1$ ,  $k_{\text{он}}=10^{11}$ ,  $k_{\text{ри}}=3,5 \cdot 10^6$ ;  $k_{\text{ок}}=10^{10}$  (концентрация воды, моль/л); I — чисто ионная прививка, II — смешанная прививка, III — радикальная прививка [169]

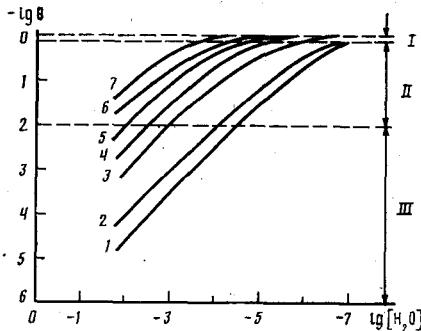


Рис. 3

$k_{\text{ок}}$ ) цепей,  $V_{\text{ин}}^{\text{рад}}$  и  $V_{\text{ин}}^{\text{ион}}$  — скорости инициирования радикальной и ионной прививочной полимеризации.

Для мономеров с известными кинетическими константами (например, для стирола) можно рассчитать зависимость  $\theta$  от мощности дозы  $I$  лат (рис. 2) и от содержания воды (рис. 3) для случая прививки на ПЭ без учета реакции передачи цепи [169]. Из рис. 2 видно, что доля ионного процесса увеличивается с повышением мощности дозы. Весь процесс можно разделить на три зоны: чисто радикальный процесс, смешанный процесс и чисто ионная прививка. Для осуществления ионной прививки в широком диапазоне мощностей дозы необходимо, чтобы содержание воды (или других примесей, на которых может обрываться ионный процесс) не превышало  $10^{-8}$  моль/л. При концентрации воды  $\sim 10^{-4}$  моль/л переход к чисто ионной прививке осуществляется только при мощностях дозы, превышающих  $10^4$  Гр/с.

Теоретическая зависимость  $\theta$  от содержания воды при различных мощностях доз (см. рис. 3) показывает, что для осуществления чисто ионной прививки при мощностях доз  $10^{-2}$ — $1$  Гр/с необходимо понижение содержания воды в системе до  $10^{-8}$ — $10^{-9}$  моль/л. При обычном содержании воды в стироле ( $10^{-3}$ — $10^{-1}$  моль/л) прививка по анионному механизму происходит при мощностях доз  $10$ — $10^3$  Гр/с.

Примесями, на которых может происходить обрыв ионных цепей, являются не только молекулы воды, но и другие молекулы, акцептирующие положительный заряд (амины и т. п.), однако содержание этих примесей в используемых мономерах ничтожно мало.

Для подтверждения вывода о том, что с повышением мощности дозы увеличивается вклад ионного процесса, была исследована радиационная прививочная сополимеризация стирола с АН на ПЭ в одинаковых условиях при мощностях доз  $8 \cdot 10^{-2}$  и  $(1 \pm 0,2) \cdot 10^3$  Гр/с. Результаты определения состава сополимера (рис. 4) и констант сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  (таблица) показывают, что влияние растворителей существенно различно при низких и высоких мощностях доз. При использовании мощности дозы  $(1 \pm 0,2) \cdot 10^3$  Гр/с сополимер обогащается стирольным компонентом при прививке в массе или в среде электроноакцепторного хлористого метилен, но обогащается нитрильным компонентом при прививке в электронодонорном гексаметилфосфортиамиде (ГМФА). Константы сополимеризации также существенно различаются между со-

Растворитель	Мощность дозы, Гр/с	Константа сополимеризации	
		$r_1$	$r_2$
Без растворителя	$8 \cdot 10^{-2}$	$0,18 \pm 0,03$	$0,16 \pm 0,03$
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$8 \cdot 10^{-2}$	$0,07 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,04$
ГМФА	$8 \cdot 10^{-2}$	$0,06 \pm 0,02$	$0,55 \pm 0,06$
Без растворителя	$(1 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$0,94 \pm 0,08$	$0,20 \pm 0,04$
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$(1 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$1,55 \pm 0,13$	$0,26 \pm 0,04$
ГМФА	$(1 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$0,04 \pm 0,01$	$0,83 \pm 0,07$

бой. Эти данные указывают на протекание радиационной прививочной сополимеризации стирола с АН на ПЭ при высоких мощностях доз со значительным вкладом ионного механизма.

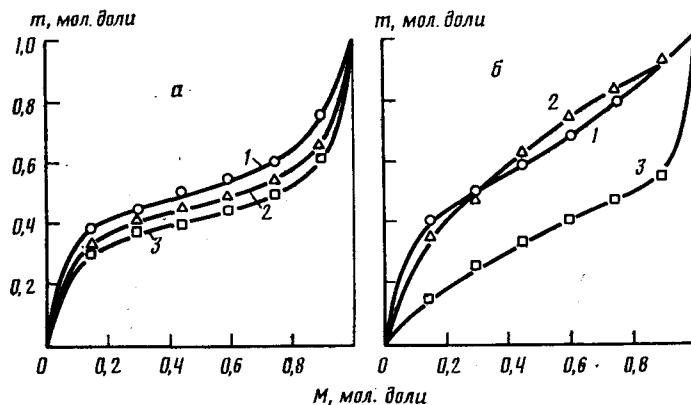
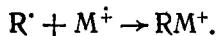
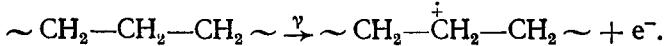


Рис. 4. Зависимость состава привитого сополимера стирола и акрилонитрила ( $m$ ) от состава исходной смеси мономеров ( $M$ ); мощность дозы  $8 \cdot 10^{-2}$  Гр/с (а),  $(1 \pm 0,2) \cdot 10^3$  Гр/с (б): 1 — без использования растворителя; 2 — в хлористом метилене, 3 — в ГМФА [168, 169]

Механизм инициирования радиационной ионной прививочной полимеризации (катионной и анионной) изучен недостаточно. Предполагается [169], что активными центрами катионной прививочной полимеризации в ПЭ могут быть катион-радикалы или карбкатионы, образующиеся как непосредственно при радиолизе ПЭ, так и при взаимодействии ион-радикала мономера с радикалом полимерной матрицы:

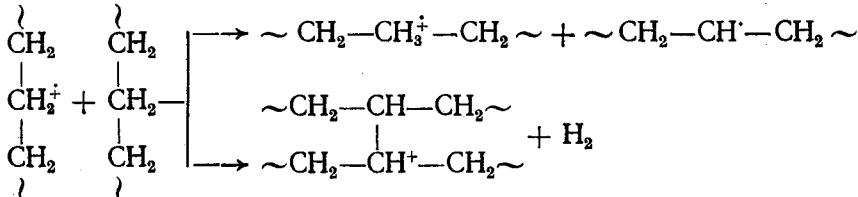


Первичная стадия при радиолизе ПЭ — образование катион-радикалов [169]:

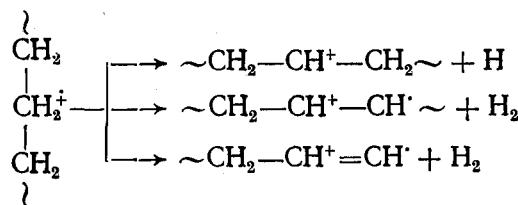


Электрон частично термолизуется и может быть захвачен структурными ловушками в ПЭ. Присоединяя мономер, катион-радикал образует активный центр катионной прививочной полимеризации.

Катион-радикал ПЭ может вступить в реакции с соседней молекулой полимера, образуя сшивку или карбкатион:



Кроме того, катион-радикал может трансформироваться, выбрасывая атом Н или молекулу Н<sub>2</sub>:

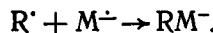


Выброс атома Н или молекулы Н<sub>2</sub> зависит от места образования катион-радикала. Возникающие карбкатионы СН<sup>+</sup> и =СН<sup>+</sup> также могут быть инициаторами катионной прививочной полимеризации.

Активные центры анионной природы образуются главным образом при захвате электрона радикалами матрицы



Второй путь образования активных анионных центров — реакция радикалов матрицы с анион-радикалами мономеров:



Все приведенные выше схемы образования активных центров ионной прививочной полимеризации имеют скорее гипотетический, чем экспериментально подтвержденный характер.

Безусловный интерес представляет сопоставление физико-химических свойств радиационно-привитых сополимеров одинакового состава, полученных по различным механизмам — свободнорадикальному и ионному. Такого рода исследования выполнены в системах ПЭ — 4-винилпиридин, ПЭ — АН и ПЭ — стирол [163]. На термомеханических кривых ПЭ с 4-винилпиридином и АН, привитыми по радикальному механизму, температура течения сополимера оказалась на 17—20 К ниже, чем у образцов, привитых по ионному механизму. Авторы работы [163] связывают это отличие с более высокой молекулярной массой цепей, привитых по ионному механизму, и, как следствие — более сильным взаимодействием между привитыми цепями. Кривые ДТА привитых сополимеров ПЭ — полистирол и ПЭ — полиакрилонитрил, полученных по различным механизмам, не обнаруживают существенных различий.

В последние годы получили развитие работы, связанные с выяснением особенностей элементарных стадий радиационной полимеризации мономеров, адсорбированных на поверхности твердых тел, их связи с природой адсорбционного взаимодействия реагентов, а также с изучением особенностей структуры полимерных цепей, формирующихся на поверхности твердого тела [71, 176—188]. Обстоятельный обзор работ по этому вопросу, опубликованных до 1984 г., дан в [71]. Большая часть исследований выполнена на системах со «слабой связью», для которых величины теплоты адсорбции составляют 30—90 кДж/моль, а сама адсорбция носит нелокализованный, обратимый характер и характеризуется высокой поверхностной подвижностью мономера. В качестве твердой матрицы чаще всего использовали диоксид кремния (различные образцы аэросила), в качестве мономеров — винилацетат или ММА. Опыты проводили при невысокой концентрации сорбированного мономера, соответствующей одному — двум монослоям. В серии работ [176—182] удалось определить скорости инициирования, времена жизни кинетических цепей и другие кинетические параметры радикальной полимеризации мономеров на поверхности диоксида кремния при радиационном инициировании. Основная трудность заключалась в надежном измерении значений скорости инициирования и времени жизни кинетических цепей полимеризации. Для определения скорости инициирования использовали три различных метода, результаты которых достаточно хорошо согласуются между собой: 1) определение продолжительности индукционного периода полимеризации при использовании эффективного неадсорбирую-

щего ингибитора — газообразного кислорода; 2) кинетический метод, основанный на использовании известных из теории радикальной полимеризации выражений, связывающих среднюю степень полимеризации с кинетическими параметрами процесса; 3) метод, основанный на определении числа образующихся полимерных молекул в системах с низкой эффективной константой невырожденной передачи цепи. Времена жизни кинетических цепей полимеризации определяли из измерений продолжительности начального нестационарного подъема температуры, при этом чаще всего использовали метод адиабатического подъема температуры, сущность которого состоит в измерении величины разогрева образца за счет теплоты, выделяющейся при полимеризации [177—180]. Сравнение кинетических параметров радиационной полимеризации винилацетата и ММА на поверхности аэросила и метилированного аэросила, не содержащего гидроксильных групп, с кинетическими параметрами радиационной жидкофазной полимеризации, проведенное в [71], показало, что константа скорости роста при переходе от полимеризации в жидкой фазе к полимеризации на поверхности снижается примерно на порядок, тогда как константа скорости квадратичного обрыва — более чем на три порядка. Этот результат обусловлен диффузионной природой константы обрыва и резко пониженной по сравнению с жидкой фазой трансляционной подвижностью макрорадикалов на поверхности.

При переходе к системам с «сильной связью», для которых характерна локализованная, активированная адсорбция, необратимая при комнатной температуре (например, адсорбция АК на аминированном аэросиле, 4-винилпиридин на карбоксиэтилированном аэросиле и на аэросиле в присутствии воды), а также значения теплот адсорбции 100—200 кДж/моль и низкая поверхностная подвижность мономеров, отмечалось падение скорости роста цепей за счет усиления адсорбционной связи молекул мономеров с поверхностью твердого тела [183].

Исследование основных закономерностей радиационной адсорбционной полимеризации по мере увеличения толщины адсорбционного слоя [184, 185] выявило экстремальную зависимость приведенной скорости полимеризации от толщины с максимумом в области около четырех монослоев. Показано, что приведенная скорость инициирования падает с увеличением заполнения, а константа скорости роста быстро возрастает, достигая в области пяти — семи монослоев значений, характерных для полимеризации в массе. В слое толщиной в 10—15 монослоев константа скорости линейного обрыва близка к константе, характерной для монослоя, а константа скорости квадратичного обрыва примерно в 500 раз меньше, чем при полимеризации в массе.

Были изучены конформационные особенности макромолекул, образующихся при радиационной адсорбционной полимеризации [186—188]. Показано, что в системах со «слабой связью» привитые макромолекулы образуются в сильно развернутых вдоль поверхности конформациях и могут быть описаны в рамках модели двумерных клубков на поверхности. Доля связанных с поверхностью звеньев цепей, непосредственно синтезированных на поверхности, обычно на 10—20% выше, чем макромолекул, адсорбированных из растворов.

\* \* \*

Подводя итог проведенному рассмотрению, можно заключить, что за последние годы в развитии методов радиационной прививочной полимеризации, изучении механизма происходящих процессов, а также в практическом использовании радиационной прививки как метода модификации полимерных материалов, достигнуты определенные успехи. Вместе с тем теоретические основы направленного улучшения свойств полимерных материалов прививкой разработаны недостаточно. Это прежде всего касается вопроса о зависимости физико-химических свойств радиационно-привитых полимерных материалов от их структуры, важнейшей составляющей которой является тип структурных элементов,

образуемых макромолекулами прививаемого полимера, и характер их локализации в матрице основного полимера. По нашему мнению, при изучении этого вопроса можно ожидать получения новых принципиально важных результатов, связанных с решением задачи получения полимерных материалов с требуемыми физико-химическими свойствами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Праведников А. Н., Липатов Ю. С. Методы получения и свойства привитых и блок-сополимеров. М.: Изд-во ВИНИТИ, 1958.
2. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
3. Chapiro A.//Radiation Chemistry of Polymer Systems. N. Y.: Wiley, 1962. P. 596.
4. Берлент У., Хоффман А. Привитые и блок-сополимеры. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
5. Kargin V. A.//J. Polym. Sci. 1964. V. 4C. P. 1624.
6. Цереза Р. Блок- и привитые сополимеры. М.: Мир, 1964.
7. Платэ Н. А., Шибаев В. П.//Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. 1964. Т. 9. С. 638.
8. Ceresa R. I.//Encyclopedia of Polymer Science and Technology Plastics, Resins, Rubbers, Fibers/Eds. H. F. Mark et al. New York London — Sydney: Wiley, 1965. V. 2. P. 485.
9. Лившиц Р. М., Роговин З. А.//Успехи химии. 1965. Т. 34. С. 1086.
10. Гэйлорд Н. Дж., Анг Ф. С.//Химические реакции полимеров/Под ред. Е. М. Феттеса. М.: Мир, 1967. Т. 2. С. 262.
11. Егоров Е. В.//Успехи химии. 1967. Т. 36. С. 1270.
12. Клейн Г. А., Осипова Л. Х., Тихомолова М. П., Филиппов А. Н. Действие ядерных излучений и радиационная прививка на волокнах. М.: Легкая индустрия, 1968.
13. Arthur I. C.//Advances in Macromolecular Chemistry Ed. W. M. Pasika. N. Y.—L.: Acad. Press, 1970. V. 2. P. 1.
14. Баттерд Г., Трэгер Д. У. Свойства привитых и блок-сополимеров. Л.: Химия, 1970.
15. Бабкин И. Ю., Цетлин Б. Л.//Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. 1973. Т. 18. С. 263.
16. Цетлин Б. Л., Власов А. В., Бабкин И. Ю.//Радиационная химия полимеров/Под ред. В. А. Каргина. М.: Наука, 1973. С. 108.
17. Сирота А. Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л.: Химия, 1974.
18. Matzner M., Robeson L. M., Noshay A., McGrath J. E.//Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Plastics, Resins, Rubbers, Fibers/Eds. H. F. Mark et al. New York — London — Sydney: Wiley, 1977. V. 2. P. 129.
19. Лачинов М. Б.//Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 194.
20. Роговин З. А., Гальбрайх Л. С. Химические превращения и модификация целлюлозы. М.: Химия, 1979.
21. Писманник К. Д., Орехов В. Д., Цетлин Б. Л.//Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. 1981. Т. 26. С. 401.
22. Цетлин Б. Л., Бабкин И. Ю., Кабанов В. Я., Пономарев А. Н.//Химия высоких энергий. 1985. Т. 19. С. 303.
23. Круль Л. П. Гетерогенная структура и свойства привитых полимерных материалов. Минск: Изд-во Белорус. у-та, 1986.
24. Пикаев А. К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М.: Наука, 1987. С. 244, 348.
25. Колотыркин Я. М., Карпов В. Л.//Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. 1973. Т. 18. С. 242.
26. Hoffman A. S.//Radiat. Phys. Chem. 1981. V. 18. P. 323.
27. Hoffman A. S., Cohn D., Hanson S. R. et al.//Ibid. 1983. V. 22. P. 267.
28. Gaußens G.//Industrial Application of Radioisotopes and Radiation Technology. Vienna: IAEA, 1982. Р. 343.
29. Платэ Н. А., Алиева Е. Д., Калачев А. А.//Высокомолекуляр. соединения. 1981. Т. 23А. С. 640.
30. Курбанов Ш. А., Хакимджанов Б. Ш., Мусаев У. Н. и др.//Там же. 1981. Т. 23А. С. 744.
31. Венгерова Н. А., Рудман А. Р., Эльцефон Б. С. и др.//Там же. 1983. Т. 25А. С. 1245.
32. Rucinska A., Rosiak J., Pekala W.//Radiat. Phys. Chem. 1984. V. 24. P. 495.
33. Otsuhata K., Razzak M. T., Castanares R. L. et al.//Ibid. 1985. V. 25. P. 537.
34. Kaetsu I.//Ibid. 1981. V. 25. P. 343.
35. Kobayashi M., Kaetsu I.//Industrial Application of Radioisotopes and Radiation Technology. Vienna: IAEA, 1982. Р. 353.
36. Muller-Schulte D., Horster F. A.//Polym. Bull. 1982. V. 7. P. 77.
37. Muller-Schulte D., Horster F. A.//Ibid. 1982. V. 7. P. 395.
38. Волков А. В., Севастьянов В. И., Немец Е. А. и др.//Докл. АН СССР. 1983. Т. 270. С. 905.
39. Kitaoka M., Kaetsu I.//J. Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. P. 3759.
40. Давыденко Г. И., Чуенко А. В., Бондарчук А. А.//Химия природных соединений. 1983. № 4. С. 512.
41. Kaetsu I.//Radiat. Phys. Chem. 1985. V. 25. P. 517.
42. Kaetsu I., Kitaoka M., Fujimura T. et al.//Ibid. 1986. V. 27. P. 245.

43. *Garnett J. L., Jankiewicz S. V., Levot R., Sangster D. F.*//*Ibid.* 1985. V. 25. P. 509.
44. *Gombotz W., Hoffman A., Schmer G., Uenoyama S.*//*Ibid.* 1985. V. 25. P. 549.
45. *Guiton C.*//*Ibid.* 1979. V. 14. P. 841.
46. *Кабанов В. Я., Казимирова Н. М., Спицын В. И.*//Высокомолекуляр. соединения. 1968. Т. 10А. С. 703.
47. *Лабутина Г. Н., Беляева Н. В., Киселева Г. Ф., Цетлин Б. Л.*//Каучук и резина. 1974. № 12. С. 25.
48. *Рябчикова Г. Г., Кабанов В. Я., Хаймина А. А., Баранец Ю. Н.*//Там же. 1975. № 1. С. 37.
49. *Бабкин И. Ю., Китаев К. Н., Ковалев Б. А., Сурнина Н. Н.*//Пласт. массы. 1976. № 8. С. 13.
50. *Сметанина Л. Б., Иванов Б. М., Перепелкин В. П. и др.*//Там же. 1976. № 8. С. 15.
51. *Осипенко И. Ф., Поликарпов А. П.*//Докл. АН БССР. 1978. Т. 22. С. 159.
52. *Осипенко И. Ф., Поликарпов А. П.*//Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1980. № 6. С. 110.
53. *Yamatoto F., Yamakawa S.*//*Radiat. Phys. Chem.* 1981. V. 18. P. 459.
54. *Тимофеева В. Ф., Рябчикова Г. Г., Пикаев А. К., Спицын В. И.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 4. С. 881.
55. *Ishigaki I., Sugo T., Senoo K. et al.*//*Radiat. Phys. Chem.* 1981. V. 18. P. 899.
56. *Розенблум Н. Д., Чепель Л. В., Кочергинская Л. Л. и др.*//Химия высоких энергий. 1974. Т. 8. С. 339.
57. *Розенблум Н. Д., Кочергинская Л. Л., Житкова Л. Г. и др.*//Пласт. массы. 1975. № 9. С. 20.
58. *Солдатов В. С., Покровская А. И., Марцинкевич Р. В.*//Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. С. 2030.
59. *Солдатов В. С., Покровская А. И., Марцинкевич Р. В.*//Там же. 1984. Т. 57. С. 1410.
60. *Бородина Т. А., Шункевич А. А., Солдатов В. С.*//Докл. АН БССР. 1983. Т. 27. С. 53.
61. *Шункевич А. А., Попова О. Н., Солдатов В. С.*//Журн. прикл. химии. 1986. Т. 59. С. 2708.
62. *Солдатов В. С., Цыганкова А. В., Елинсон И. С. и др.*//Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1987. № 2. С. 78.
63. *Круль Л. П., Поликарпов А. П., Сидорова Л. П.*//Высокомолекуляр. соединения. 1987. Т. 29Б. С. 147.
64. *Aly M. I., Singer K., Ghanem N. A., El-Azmirly M. A.*//*Eur. Polym. J.* 1978. V. 14. P. 545.
65. *Сидорова Л. П., Кабанов В. Я.*//Химия высоких энергий. 1984. Т. 18. С. 36.
66. *Круль Л. П., Кондратович Е. И., Бражникова Л. Ю., Поликарпов А. П.*//Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1987. № 1. С. 116.
67. *Куриленко А. И., Якимцов В. П.*//Докл. АН БССР. 1972. Т. 16. С. 901.
68. А. с. 762393 СССР//Б. И. 1982. № 3. С. 275.
69. *Круль Л. П., Матусевич П. А.*//Высокомолекуляр. соединения. 1981. Т. 23Б. С. 704.
70. *Krul L. P., Matusevich Yu. I., Prokopchuk N. P.*//*J. Polym. Sci. Polym. Lett.* 1984. Т. 22. Р. 611.
71. *Брук М. А.*//Успехи химии. 1987. Т. 56. С. 148.
72. *Цетлин Б. Л.*//Высокомолекуляр. соединения. 1968. Т. 10А. С. 2611.
73. *Machi S., Silverman J.*//*Large Dadiat. Sources Industr. Process Proc. Sympos.* Munich. 1979. Vienna. 1969. Р. 341.
74. *Machi S., Silverman J.*//*J. Polym. Sci. Pt. A-1. Polym. Chem.* 1970. V. 8. P. 3529.
75. *Стырикович Н. М., Кеченьян А. С., Никольский В. Г.*//Получение, структура и свойства модифицированных аморфно-кристаллических термопластов/Под ред. А. Г. Сироты и др. Л.: ОНПО «Пластполимер», 1986. С. 189.
76. *Кабанов В. Я., Казимирова Н. М., Чалых А. Е.*//Высокомолекуляр. соединения. 1972. Т. 14А. С. 2042.
77. *Ефремов Г. А., Князев Н. Н., Князева Н. М. и др.*//Там же. 1977. Т. 19А. С. 648.
78. *Кирюшин С. П., Никольский В. Г., Чеботаревский А. Э. и др.*//Всесоюз. конф. по теоретической и прикладной радиационной химии. Обнинск. М.: Наука, 1984. С. 174.
79. *Александрова Л. Б., Шифрина Р. Р., Гильман А. Б. и др.*//Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. 25А. С. 1324.
80. *Matsuo H., Iino K., Kondo M.*//*J. Appl. Polym. Sci.* 1963. V. 7. P. 1833.
81. *Kaji K.*//*Ibid.* 1983. V. 28. P. 3767.
82. *Сидорова Л. П., Алиев А. Д., Злобин В. Б. и др.*//Высокомолекуляр. соединения. 1986. Т. 28А. С. 1425.
83. *Chandler H. H., Henley E. J., Trachtenberg E. N.*//*Int. J. Appl. Rad. Isot.* 1962. V. 13. P. 239.
84. *Odian G., Kruse R. L.*//*J. Polym. Sci.* 1969. V. 22C. P. 691.
85. *Круль Л. П.*//Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. 25Б. С. 607.
86. *Круль Л. П., Поликарпов А. П., Бутовская Г. В.*//Там же. 1986. Т. 28Б. С. 419.
87. *Бабкин И. Ю., Гордеев Ю. М., Китаев К. Н. и др.*//Там же. 1979. Т. 21А. С. 842.
88. *Куриленко А. И., Круль Л. П., Герасимов В. И.*//*Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2.* 1973. № 1. С. 77.
89. *Куриленко А. И., Круль Л. П., Герасимов В. И., Бакеев Н. Ф.*//Докл. АН СССР. 1973. Т. 209. С. 144.
90. *Куриленко А. И., Круль Л. П., Герасимов В. И., Калинин В. Н.*//Там же. 1973. Т. 209. С. 648.

91. Агамалян М. М., Евмененко Г. А., Бабкин И. Ю. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1987. Т. 29А. С. 883.
92. Агамалян М. М., Бабкин И. Ю., Бурухин С. Б., Евмененко Г. А.//Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. С. 418.
93. Луховицкий В. И., Поликарпов В. В. Технология радиационной эмульсионной полимеризации. М.: Атомиздат, 1980.
94. Hayden P., Roberts R.//Int. J. Appl. Rad. Isot. 1959. V. 5. P. 269.
95. Hayden P., Roberts R.//Ibid. 1960. V. 7. P. 317.
96. O'Neill T., Hoigne J.//J. Polym. Sci. Pt. A-1: Polym. Chem. 1972. V. 40. P. 581.
97. Ishigure K., Stannet V. T.//J. Macromolec. Sci. Chem. 1974. V. 8. P. 337.
98. Ishigure K., Yoshida K., Stannet V. T.//Ibid. 1973. V. 7. P. 813.
99. Ishigure K., O'Neill T., Stahel E. P., Stannet V. T.//Ibid. 1974. V. 8. P. 353.
100. Поликарпов В. В., Луховицкий В. И., Поздеева Р. М., Крылова Л. А./Всесоюз. конф. по теоретической и прикладной радиационной химии. Обнинск. Тез. докл. М.: Наука, 1984. С. 309.
101. Поликарпов В. В., Луховицкий В. И., Поздеева Р. М. и др.//Там же. С. 308.
102. Луховицкий В. И., Поликарпов В. В., Ширяева Г. В./Химия высоких энергий. 1985. Т. 19. С. 230.
103. А. с. 908039 СССР//Б. И. 1985. № 8. С. 197.
104. А. с. 584523 СССР//Б. И. 1985. № 8. С. 198.
105. Поликарпов В. В., Луховицкий В. И., Поздеева Р. М. и др.//Пласт. массы. 1986. № 3. С. 6.
106. Баркалов И. М./Успехи химии. 1980. Т. 49. С. 362.
107. Баркалов И. М., Кирюхин Д. П./Высокомолекуляр. соединения, 1980. Т. 22А. С. 723.
108. Barkalov I. M., Kiryukhin D. P., Muydinov M. R.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1981. V. 19. P. 2331.
109. Shapiro A., Jendrychowska-Bonamour A.-M. Патент 1479353 Франция//С. А. 1967. V. 67. 109145.
110. Schmaberg E., Hoigne J.//J. Polym. Sci. Pt. A-1: Polym. Chem. 1970. V. 8. P. 693.
111. Ким И. П., Каплан А. М., Баркалов И. М., Гольданский В. И.//Докл. АН СССР. 1970. Т. 193. С. 855.
112. Nevel'skaya T. I., Kim I. P., Barkalov I. M.//J. Macromolec. Sci. V. 11. P. 91.
113. Майдинов М. Р., Кирюхин Д. П., Асамов М. К., Баркалов И. М./Высокомолекуляр. соединения. 1978. Т. 20А. С. 360.
114. Майдинов М. Р., Кирюхин Д. П., Баркалов И. М., Гольданский В. И./Химия высоких энергий. 1979. Т. 13. С. 222.
115. Майдинов М. Р., Кирюхин Д. П., Асамов М. К., Баркалов И. М./Высокомолекуляр. соединения. 1980. Т. 22А. С. 745.
116. А. с. 524813. СССР//Б. И. 1976. № 30. С. 66.
117. Холодова В. М., Баркалов И. М., Гольданский В. И. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1977. Т. 19А. С. 1638.
118. Зуфаров А. А., Асамов М. К., Кирюхин Д. П., Баркалов И. М.//Докл. АН УзССР. 1983. № 10. С. 35.
119. Зуфаров А. А., Асамов М. К., Кирюхин Д. П., Баркалов И. М.//Узб. хим. журн. 1983. № 6. С. 67.
120. Зуфаров А. А., Кирюхин Д. П., Асамов М. К., Баркалов И. М.//Там же. 1983. № 6. С. 43.
121. Зуфаров А. А., Кирюхин Д. П., Майдинов М. Р., Асамов М. К./Химия высоких энергий. 1983. Т. 17. С. 511.
122. Зуфаров А. А., Кирюхин Д. П., Асамов М. К., Баркалов И. М./Там же. 1984. Т. 18. С. 32.
123. Bamford C. H., Jenkins A. D., Ward J. C.//Nature. 1960. V. 186. P. 712.
124. Bamford C. H., Ward J. C.//Polymer. 1961. V. 2. P. 277.
125. Sakata I., Goring D. A. I.//J. Appl. Polym. Sci. 1976. V. 20. P. 573.
126. Василенец В. И., Тихомиров Л. А., Пономарев А. Н./Химия высоких энергий. 1978. Т. 12. С. 442.
127. Василенец В. И., Тихомиров Л. А., Пономарев А. Н./Там же. 1979. Т. 13. С. 171.
128. Крицкая Д. А., Помогайло А. Д., Пономарев А. Н., Дьячковский Ф. С./Высокомолекуляр. соединения. 1979. Т. 21А. С. 1107.
129. Пономарев А. Н., Крицкая Д. А./Там же. 1981. Т. 23В. С. 786.
130. Osada Y., Iriyama Y.//Thin. Solid Films. 1984. V. 118. P. 197.
131. Миронов Н. А., Кочергинская Л. Л., Никольский В. Г., Розенблум Н. Д./Пласт. массы. 1975. № 1. С. 19.
132. Миронов Н. А., Никольский В. Г./Высокомолекуляр. соединения. 1975. Т. 17А. С. 2540.
133. Миронов Н. А., Никольский В. Г., Скуратова Н. В./Химия высоких энергий. 1976. Т. 10. С. 365.
134. Стырикович Н. М., Миронов Н. А., Никольский В. Г./Высокомолекуляр. соединения. 1977. Т. 19А. С. 872.
135. Оленин А. В., Хайнсон А. Б., Голубев В. Б. и др.//Там же. 1980. Т. 22А. С. 2359.
136. Акбаров Х. И., Оленин А. В., Ташмухамедов С. А., Зубов В. П./Узб. хим. журн. 1982. № 2. С. 31.
137. Кабанов В. А., Зубов В. П.//Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. 1964. Т. 9. С. 620.

138. Кабанов В. А., Зубов В. П., Семиков Ю. Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
139. Олешин А. В., Голубев В. Б., Гарина Е. С. и. др. // Высокомолекуляр. соединения. 1978. Т. 20А. С. 2741.
140. А. с. 608813 СССР // Б. И. 1978. № 20. С. 73.
141. Ташмухамедов С. А., Акбаров Х. И., Перемкулова Х. Т. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1980. Т. 22А. С. 2359.
142. Кахрананов Н. Т., Аббасов А. М., Алиев А. М., Буният-заде А. А. // Механика композит. материалов. 1984. № 4. С. 707.
143. Кахрананов Н. Т., Аббасов А. М., Буният-заде А. А., Аббасов К. А. // Высокомолекуляр. соединения. 1985. Т. 27Б. С. 227.
144. Савостьянов В. С., Крицкая Д. А., Пономарев А. Н. // Химия высоких энергий. 1986. Т. 20. С. 153.
145. Minneta L., Hazenberg J. F. A., Callaghan L., Pinner S. H. // J. Appl. Polym. Sci. 1960; V. 4. P. 246.
146. Павлинец Ю., Лазар М., Маняsek З. // Хим. волокна. 1964. № 4. С. 7.
147. El-Azmirly M. A., Zahran A. H., Barakat M. F. // Eur. Polym. J. 1975. V. 11. P. 19.
148. Григорьев Ю. Н., Савостьянов В. С., Крицкая Д. А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1982. Т. 24А. С. 1765.
149. Савостьянов В. С., Крицкая Д. А., Пономарев А. Н. // Там же. 1985. Т. 27Б. С. 66.
150. Барвинок М. С., Машков Л. В. // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. С. 571.
151. Савостьянов В. С., Помогайло А. Д., Крицкая Д. А., Пономарев А. Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 1. С. 42.
152. Савостьянов В. С., Помогайло А. Д., Крицкая Д. А., Пономарев А. Н. // Там же. 1986. № 1. С. 45.
153. Савостьянов В. С., Помогайло А. Д., Крицкая Д. А., Пономарев А. Н. // Там же. 1986. № 2. С. 353.
154. Карина О. В., Семенова А. С. // Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 867.
155. Кабанов В. Я., Сидорова Л. П., Спицын В. И. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 198. С. 883.
156. А. с. 360345 СССР // Б. И. 1972. № 36. С. 66.
157. Кабанов В. Я., Сидорова Л. П. // Высокомолекуляр. соединения. 1972. Т. 14А. С. 2091.
158. Кабанов В. Я., Сидорова Л. П. // Там же. 1973. Т. 15А. С. 1373.
159. Кабанов В. Я., Сидорова Л. П., Спицын В. И. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 221. С. 889.
160. Кабанов V. Ya., Sidorova L. P. // Eur. Polym. J. 1974. V. 10. P. 1153.
161. Кабанов В. Я., Алиев Р. Э. // Высокомолекуляр. соединения. 1975. Т. 17Б. С. 29.
162. Кабанов В. Я., Сидорова Л. П. // Там же. 1975. Т. 17Б. С. 31.
163. Кабанов V. Ya., Aliev R. E., Sidorova L. P. // Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1976. V. 14. P. 1825.
164. Руднева В. И., Кабанов В. Я. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 229. С. 394.
165. Кабанов В. Я., Сидорова Л. П., Спицын В. И. // Там же. 1977. Т. 232. С. 1116.
166. Кабанов V. Ya., Aliev R. E. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1979. V. 17. P. 1255.
167. Кабанов V. Ya., Aliev R. E., Sidorova L. P. // Ibid. 1980. V. 18. P. 871.
168. Кабанов В. Я., Алиев Р. Э., Часовников И. А. // Высокомолекуляр. соединения. 1982. Т. 24Б. С. 134.
169. Кабанов В. Я., Алиев Р. Э., Кудрявцев В. Н. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 4. С. 875.
170. Голубев В. Н., Коршак В. В., Цетлин Б. Л. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 190. С. 846.
171. Jendrychowska-Bonamour A.-M. // Eur. Polym. J. 1968. V. 4. P. 627.
172. Chapiro A., Jendrychowska-Bonamour A.-M., Daniel Roussel M. // Compt. rend. 1966. V. 262C. P. 1132.
173. Chapiro A., Jendrychowska-Bonamour A.-M. // Ibid. 1967. V. 265C. P. 484.
174. Ueno K., et al. // Trans. Farad. Soc. 1967. V. 63. P. 1478.
175. Taylor R. B., Williams F. // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 3728.
176. Брук М. А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. 25А. С. 276.
177. Павлов С. А., Брук М. А. и др. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. С. 159.
178. Pavlov S. A., Bruk M. A., et al. // Eur. Polym. J. 1983. V. 19. P. 273.
179. Bruk M. A., Pavlov S. A., Isaeva G. G., Abkin A. D. // Proc. V. Tihany Symp. on Radiation Chemistry. Budapest. 1983. P. 723.
180. Павлов С. А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1981. 160 с.
181. Павлов С. А., Брук М. А., Абкин А. Д. // Адсорбция и адсорбенты. Вып. 9. Киев: Наук. думка, 1982. С. 60.
182. Bruk M. A., Pavlov S. A., Abkin A. D. // Radiat. Phys. Chem. 1981. V. 17. P. 113.
183. Павлов С. А., Брук М. А. // Высокомолекуляр. соединения. 1984. Т. 26А. С. 2425.
184. Брук М. А., Юницкая Е. Я., Абкин А. Д. // Там же. 1984. Т. 26А. С. 1283.
185. Юницкая Е. Я. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1986.
186. Павлова Л. В., Павлов С. А., Брук М. А. // Высокомолекуляр. соединения. 1987. Т. 29А. С. 1518.
187. Павлова Л. В., Павлов С. А., Брук М. А. // Там же. 1988. Т. 30А. С. 940.
188. Павлова Л. В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ. им. Л. Я. Карпова, 1988.

Научно-исследовательский институт физико-химических проблем  
Белорусского государственного университета им. В. И. Ленина, Минск  
Институт физико-органической химии АН БССР, Минск