

УДК 541.64; 541.128; 541.68; 691.175.51.8

© 1991 г.

**ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ПОЛУЧЕНИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ***Пванчев С. С.*

В настоящем обзоре обобщены и проанализированы возможности использования полифункциональных компонентов полимеризационных систем. Рассмотрены кинетические особенности и механизм химических превращений при радикальной полимеризации полифункциональных мономеров, инициаторов, эмульгаторов и модифицированных реакционноспособных наполнителей. Рассмотрены особенности кинетики и механизма полимеризации в системах с полифункциональными эмульгаторами или модифицированными наполнителями с позиций учета их как локально организованных систем с регулированным распределением компонентов.

На основе имеющихся данных предложена классификация полифункциональных компонентов.

Библиография – 90 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1368
II. Полифункциональные мономеры . . . . .	1369
III. Полифункциональные инициаторы радикальной полимеризации . . . . .	1371
IV. Полифункциональные поверхностно-активные вещества . . . . .	1381
V. Полифункциональные активные наполнители . . . . .	1385
VI. Классификация полифункциональных компонентов полимеризационных систем . . . . .	1388

**I. ВВЕДЕНИЕ**

Разработка оптимальных рецептур получения различных полимеров или полимерных систем методом радикальной полимеризации осуществлялась в течение ряда десятилетий на основе теории радикальной реакционной способности и достижений технологии. В результате в практике узаконилось положение, что оптимальными компонентами при получении полимеров, обеспечивающими необходимую молекулярную структуру, свойства продукта и хорошую воспроизводимость процесса, являются монофункциональные компоненты – мономеры, инициаторы, регуляторы, эмульгаторы и т. д. Действительно, в рецептурах полимеризационных систем с использованием монофункциональных компонентов достигается наиболее высокая селективность полимеризационного процесса, исключаются возможные побочные реакции, связанные с полифункциональностью и вносящие нарушения и дефекты в строение и структуру образующихся макромолекул. Этими обстоятельствами объясняется тот факт, что в течение длительного периода основные усилия в исследовании процессов радикальной полимеризации и разработке рецептур полимеризационных систем направлялись на изучение реакционной способности функциональных групп и возможностей ее регулирования для монофункциональных соединений – мономеров, инициаторов, эмульгаторов и др. К началу 60-х годов было завершено построение стройной, ставшей классической, теории радикальной полимеризации, обеспечившей технологию

многих крупнотоннажных процессов синтеза полимеров и полимерных систем. Это послужило причиной временного снижения интереса исследователей к процессам радикальной полимеризации.

Однако спустя некоторое время интерес к процессам радикальной полимеризации снова возрос. С одной стороны, это нашло выражение в новом научном направлении по комплекснорадикальной полимеризации [1–3], позволяющей предложить пути управления элементарными реакциями при радикальной полимеризации за счет комплексообразования молекул мономера и радикалов. С другой стороны, интерес исследователей привлекли полимеризационные системы с использованием компонентов (мономеров, инициаторов, эмульгаторов) полифункционального характера, способных к реакциям по различным функциональным группам [4–7]. Такие полимеризационные системы позволяют сократить число компонентов в рецептурах полимеризационных систем, например, за счет сочетания функций мономера и инициатора в одной молекуле, упростить технологию проведения процесса, получить новые по химической структуре реакционноспособные полимерные системы, способные (без специальных добавок) к дальнейшим химическим или структурным изменениям. Такие полимеры могут использоваться для получения блоксополимеров или привитых полимеров [4, 5, 7], в процессах жидкого формирования полимерных изделий [8, 9], создания самоструктурирующихся каучуков [10] и др.

И еще одно важное соображение получило развитие в самое последнее время. Используя полифункциональные компоненты в полимеризационных системах, в соответствующих условиях возможно последовательное осуществление превращений по соответствующим функциональным группам и формирование заранее заданной структуры образующейся полимерной матрицы. Такой подход позволяет регламентировать получение линейных, гребнеобразных или трехмерных макромолекул с той или иной плотностью разветвлений, реакционноспособных олигомеров или полимеров и соответственно блоксополимеров на их основе. Таким образом, есть возможность осуществить в процессе полимеризации приемы управления структурой образующихся макромолекулярных систем, реализовать в какой-то степени приемы макромолекулярного дизайна.

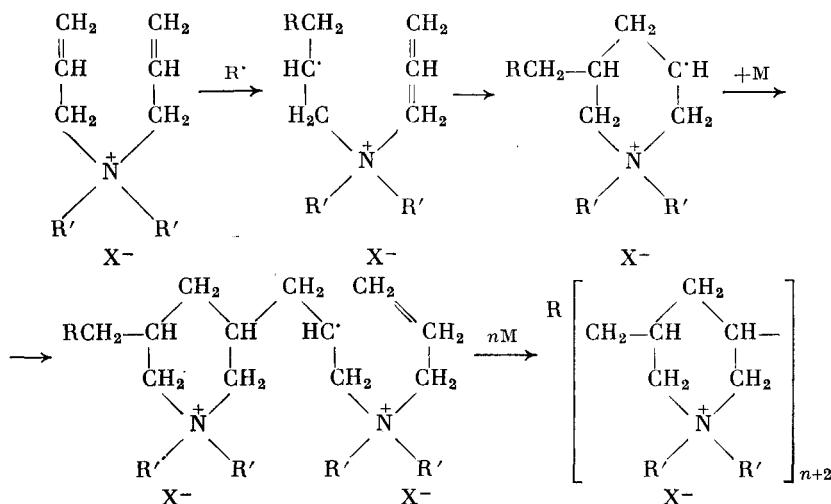
За последние 15 лет накоплен значительный материал по результатам исследования кинетических особенностей, механизма полимеризации систем с компонентами полифункционального характера. Обобщение этого материала стало не только реальным, но и целесообразным. В данной обзоре мы попытаемся рассмотреть основные достижения в использовании полифункциональных компонентов в полимеризационных системах. Естественно, что претендую на объективность при анализе, автор не всегда может избавиться от некоторого субъективного взгляда на проблему, что находит выражение в компоновке и подборе материала. Тем не менее надеемся, что обзор представит интерес для широкого круга полимерников-синтетиков.

## II. ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МОНОМЕРЫ

К полифункциональным мономерам относятся мономеры, имеющие в составе молекулы помимо полимеризационно способной двойной связи другую (другие) реакционноспособную функциональную группу.

Мономеры с сопряженными двойными связями (бутадиен, изопрен, и др.) также могут быть отнесены к полифункциональным мономерам (ПФМ). Учитывая, что сведения о них широко известны в литературе по каучукам [11], мы не будем обсуждать особенности их реакций. Что касается ПФМ с несопряженными кратными связями, то результаты

систематических исследований интраинтимолекулярного механизма роста цепи при полимеризации несопряженных диенов вошли во многие обзоры и монографии [12, 13] и уточнялись в дальнейшем [14].



Процесс циклизации при полимеризации различных сопряженных диенов может или идти интенсивно с образованием 6- [13] и 5-членных [14] циклов, или вовсе отсутствовать. Особенности полимеризации алken-алкинных ПФМ определяются их строением. Чаще всего процесс полимеризации протекает по двойной связи с образованием реакционноспособных макромолекул с кратными связями в боковой цепи, в дальнейшем легко структурирующихся.

В последние два десятилетия на основе исследований Т. И. Юрженко и его школы возник широкий интерес к мономерам с пероксидными группами [10, 15–25]. Были синтезированы мономеры, сочетающие в структуре молекулы пероксидные группы различного строения. Это позволило в определенных пределах регулировать реакционную способность кратной связи и инициирующей пероксидной группы.

В первых работах полимеризация ПФМ типа пероксидов осуществлялась при простом нагревании их за счет инициирования собственными пероксидными группами. Полимеризация шла до конверсии 20–50%, далее происходило разложение реакционной смеси с образованием газообразных продуктов без образования полимера.

При сополимеризации с другими мономерами с увеличением концентрации мономера-пероксида был обнаружен эффект снижения скорости полимеризации и молекулярной массы образующегося сополимера, что позволило выдвинуть гипотезу о слабом ингибирующем действии мономера-пероксида в процессе полимеризации за счет деградационной передачи цепи на мономер-пероксид с образованием менее реакционноспособного радикала [17, 18].

При самоинициировании без добавки другого инициатора процесс полимеризации осложняется структурированием полимера, что не позволяет достоверно определить ММ и строение образующегося полимера. В связи с этим в дальнейшем изучение процесса полимеризации мономеров-пероксидов проводили с использованием другого более низкотемпературного инициатора в температурном режиме, позволяющем максимально сохранить пероксидные группы ПФМ непрореагировавшими. Так, были определены условия получения практически неразветвленных растворимых сополимеров стирола с ненасыщенными сложными эфирами  $\alpha$ -гидрокси-

диалкилпероксидов, содержащих пероксидные группы в боковой цепи [19]. На основе таких полимеров легко получить гребнеобразные привитые полимеры [20].

На основе ПФМ-пероксидов были предложены новые способы получения ударопрочных полистирольных пластиков (в том числе АБС-пластиков) [5, 22, 23], синтетических каучуков, способных к бессерной вулканизации, бензомаслостойких резин, реакционноспособных олигомеров, реакционноспособных латексов и других практически важных полимерных систем [5, 10, 15, 24, 25].

Приведенные выше данные демонстрируют возможность использования ПФМ для синтеза разветвленных и сшитых полимеров, гребнеобразных полимеров, получения микрогетерогенных полимерных систем с регулируемой микрогетерогенностью.

### III. ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ИНИЦИАТОРЫ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Полимерные системы на основе полифункциональных компонентов за последние два десятилетия разрабатывались наиболее интенсивно с использованием полифункциональных инициаторов [4–7].

К полифункциональным инициаторам (ПФИ) можно отнести соединения (табл. 1), имеющие в составе молекулы две или более группировки, способные к генерированию свободных радикалов, инициирующих процесс полимеризации, или содержащих кроме инициирующей группы другие функциональные группы, способные в последующем к химическому взаимодействию. Наибольшее распространение в качестве инициаторов полимеризации получили пероксиды и азосоединения различного строения. Чаще всего в качестве ПФИ применялись функциональнозамещенные пероксиды и азосоединения, например, ди-, олиго- и полипероксиды [4, 5, 7, 9], ди- и полиазосоединения [4, 5, 7, 9], азопероксиды [5, 7, 9], а также пероксиды или азосоединения, содержащие другие реакционноспособные функциональные группы — гидроксильные, карбоксильные и т. д. [4, 7, 9]. Последний тип ПФИ по механизму инициирующего действия при полимеризации не отличается от монофункциональных инициирующих систем и используется чаще всего при получении реакционноспособных олигомеров и полимеров с концевыми функциональными группами. Они подробно рассмотрены в обзора [7, 9].

Полифункциональные инициаторы типа ди- и полипероксидов систематически исследованы в работах Иванчева С. С. и сотр. [4–6, 9, 26–30, 36–39] и Цветкова Н. С. с сотр. [31–34].

При исследовании инициирующей способности дипероксидов с одинаковыми по структуре пероксидными группами, разделенными алифатическими мостиками, было показано, что кинетику термического разложения пероксидных групп можно охарактеризовать одним набором параметров [4, 26]. Как показано на рис. 1, константы скорости разложения в дипероксидах на основе алифатических двухосновных кислот зависят от длины метиленового мостика  $n$  между пероксидными группами и с увеличением  $n$  от 1 до 6 константа распада растет, а далее, начиная с  $n \geq 6$ , остается неизменной.

Скорость полимеризации, инициированной дипероксидами, меняется симбатно с изменением их  $k_{расп}$ . Недавно предложена модель [35], описывающая скорость образования различных растущих радикалов и молекул при полимеризации стирола, инициированной дипероксидными инициаторами. Унимодальный характер ММР образующихся полимеров, чебольшой рост ММ полимера с конверсией и недостаточная доля образующихся полимеров с концевыми пероксидными фрагментами позво-

## Полифункциональные компоненты полимеризационных систем

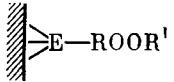
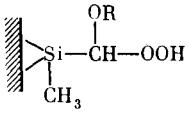
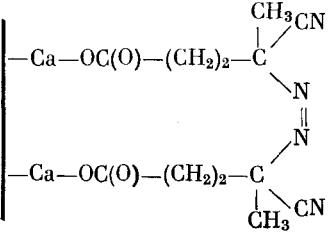
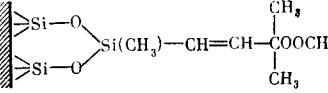
Класс соединений	Химическая формула	Примеры соединений
Несопряженные диены	$  \begin{array}{c}  \text{R}^1 \\    \\  \text{C}=\text{C}-\text{R}^4-\text{C}=\text{C} \\    \quad   \\  \text{R}^2 \quad \text{R}^3 \quad \text{R}^5 \quad \text{R}^2 \\    \\  \text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5 = \text{Alk} \text{ или H; } \text{R}^4 = \text{Alk; } \\  \text{X} = \text{галоген}  \end{array}  $	$  \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2  $ $  \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{N}}(\text{X}^-)-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2  $
Алкен-алкинныесистемы	$  \text{CH}_2=\text{CR}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CR R}^1\text{R}^2  $	$  \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}} \text{OH}  $
Мономеры, содержащие другие реакционноспособные группы	$  \begin{array}{c}  \text{R}^2 \\    \\  \text{C}=\text{C}-\text{R}^4-\text{X} \\    \\  \text{R}^1  \end{array}  $ <p> <math>\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3 = \text{Alk}</math> или <math>\text{H}</math>; <math>\text{R}^4 = \text{Alk}</math> или <math>\text{Ar}</math>;  <math>\text{X} = \text{функциональная группа}</math> </p>	$  \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{CH}}}-\text{CH}_2  $ $  \text{R HC}=\overset{\text{R}'}{\text{C}}-\text{C}(\text{O})\text{OOC}(\text{CH}_3)_3  $ $  \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{H}  $ $  \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OO}\overset{\text{O}}{\text{C}}(\text{CH}_3)_3  $ $  \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{OC}(\text{O})-\overset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_3)_3  $ $  \text{ClCH}_2-\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{Cl}  $ $  \text{HOCH}_2-(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{OOC}-\text{C}(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}  $
Пероксиды	$  \text{X}'\text{ROO}-\text{RX}  $ <p> <math>\text{X, X}' = \text{функциональные группы}</math> </p>	

Таблица 1 (продолжение)

Класс соединений	Химическая формула	Примеры соединений
Азосоединения	$  \begin{array}{c} \text{R} & \text{R} \\   &   \\ \text{Y}-\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}-\text{X} \\   &   \\ \text{R}' & \text{R}' \end{array}  $ <p><math>\text{R} = \text{Alk}; \text{R}' = \text{Alk}</math> или <math>\text{CN}</math></p>	$  \begin{array}{c} \text{O} & \text{O} \\ \parallel & \parallel \\ (\text{CH}_3)_3\text{COOC}-\text{(CH}_2)_2\text{COOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOC}(\text{CH}_3)_3 \\ \parallel & \parallel \\ \text{O} & \text{O} \end{array}  $ $  \begin{array}{c} [-\text{C}(\text{O})-\text{(CH}_2)_7-\text{C}(\text{O})\text{OO}-]_n \\ \text{Si}[\text{OOC}(\text{CH}_3)_3]_4 \end{array}  $ $  \left[ \text{Br}-\text{(CH}_2)_3-\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}-\text{N}= \\   \\ \text{CN} \end{array} \right]_2  $ $  \left[ \text{ROO}-\text{(CH}_2)_3\text{OC}(\text{O})-\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}-\text{N}= \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_2  $ $  \left[ \text{R}-\text{N}=\text{N}-\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}-\text{(CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}-\text{O}- \\   \\ \text{CN} \end{array} \right]_2  $
ЭМ-мономеры		$  \left[ \text{CH}_2=\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}(\text{O})\text{O}-\text{R}'-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \end{array} \right] \text{X}-  $ $  \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{CH}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \\   \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array}  $

Таблица 1 (продолжение)

Таблица 1 (окончание)

Класс соединений	Химическая формула	Примеры соединений
Наполнители-инициаторы		  

лили сделать вывод, что дипероксиды с одинаковым строением пероксидных групп по механизму инициирующего действия мало отличаются от монопероксидов и малоэффективны в процессах получения реакционноспособных полимеров с пероксидными группами [4, 26].

Как показано в работах [31–34], в случае диацильных олиго- или полипероксидов разложение пероксидных групп происходит статистически со скоростями, зависящими от длины мостика между пероксидными группами, с внедрением в образующуюся макромолекулу не отдельных пероксидных групп, а фрагментов полипероксида.

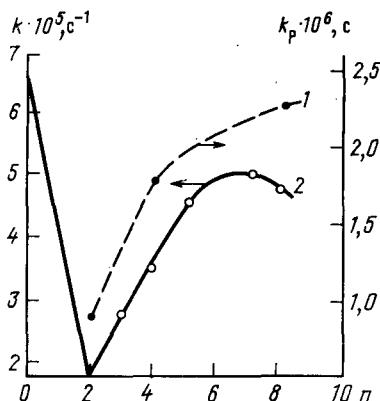


Рис. 1

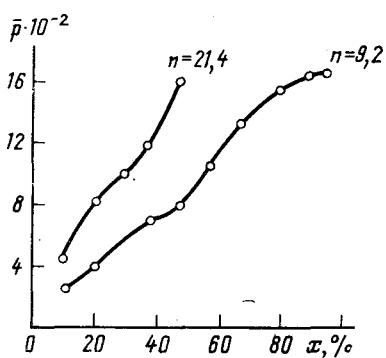


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость константы скорости распада  $k_p$  от длины метиленового мостика  $n$  между пероксидными группами перэфиров (1) и диацилпероксидов (2) на основе незамещенных алифатических кислот

Рис. 2. Зависимость средней степени полимеризации  $\bar{p}$  полистирола от конверсии  $x$  при различной «функциональности» инициатора  $[\text{OOC}(\text{CH}_2)_5-\text{COOCNBr}-(\text{CH}_2)_4-\text{C}-]_n$   
(концентрация инициатора 0,025 моль/л, температура 80° С)

Степень сохранения неразложившихся пероксидных групп зависит от времени разложения и температурных условий проведения процесса. Такого типа системы при использовании их в качестве инициаторов позволяют получать реакционноспособные полимеры и блоксополимеры, однако работа с ними связана с рядом экспериментальных трудностей из-за опасных свойств полипероксидов.

С целью устранения этих трудностей были синтезированы и исследованы в процессах полимеризации бифункциональные [4, 27, 36] и олигомерные [4, 28, 30, 38] пероксиды с различающимися по термоустойчивости пероксидными группами, трифункциональные пероксиды, имеющие бис-структуру [4, 29, 37], азопероксиды [7, 9, 39–41]. Было показано, что в зависимости от температурного режима процесса полимеризации новые ПФИ позволяют получать полимеры, содержащие пероксидные группы в макропепти полимера или в виде концевых групп (бифункциональные, трифункциональные системы), или внутри макропепти (полифункциональные системы). Скорость полимеризации определяется кинетическими параметрами разложения пероксидных групп, в то время как ММ образующегося полимера зависит от конверсии и увеличивается со временем полимеризации. Как показано на рис. 2, средняя степень полимеризации образующегося полистирола зависит также от «функциональности» инициатора, и значительно возрастает с глубиной

конверсии. Дифференциальные кривые ММР также резко меняются с глубиной конверсии (рис. 3), причем на глубоких стадиях превращения ММР остается довольно узким.

Все эти данные позволили нам предложить новый полимеризационно-полирекомбинационный механизм образования макромолекул [4] для радикальной полимеризации, инициированной МФИ. Этот механизм сводится к следующим элементарным реакциям:

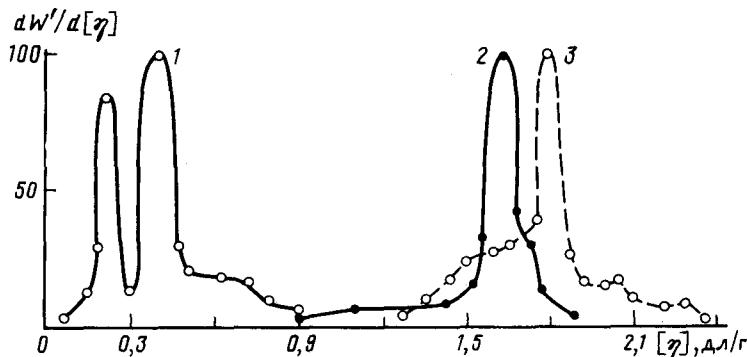
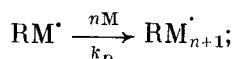


Рис. 3. Дифференциальные кривые ММР полистирола, полученного при инициировании полимеризации олигопероксидом  $[\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_7-\text{C}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})-\text{CH}_2\text{Br}-(\text{CH}_2)_8\text{C}(\text{O})\text{OO}]_{18}$ . Концентрация инициатора – 0,0125 моль/л; конверсия – 6% (1) и 100% (2, 3); температура полимеризации 60° С (1, 3) и двухступенчатый режим полимеризации – 60 и 80° С (2)

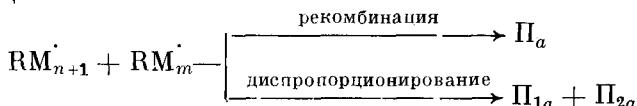
1) инициирование



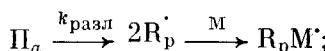
2) рост цепи



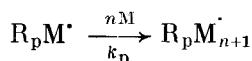
3) обрыв цепи



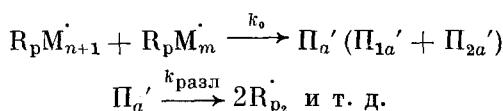
4) повторное инициирование за счет инициирующих групп, вошедших в макромолекулу (реинициирование):



рост цепи



обрыв цепи



В общем случае в этой схеме, естественно, должны быть учтены все элементарные реакции, в том числе реакции передачи цепи на мономер,

полимер и т. д., однако определяющими и принципиальными являются реакции реинициирования, или неоднократного образования инициирующих радикалов из формирующихся макромолекул, зависящие от функциональности используемого ПФИ.

Предложенный механизм образования макромолекул позволяет объяснить наблюдаемые кинетические особенности полимеризации при инициировании процесса, характер изменения ММ и ММР образующегося полимера. Интересно отметить, что при инициировании полимеризации ПФИ в силу специфики механизма образования макромолекул может не соблюдаться вытекающая из основного уравнения радикальной полимеризации обратная взаимосвязь скорости полимеризации и ММ образующегося полимера при увеличении концентрации инициатора.

Так, в промышленной практике при получении основного ассортимента полимеров выбирается оптимальный режим процесса и скорости инициирования, которые обеспечивают необходимую ММ и соответствующие эксплуатационные свойства полимера. Эти требования существенно сдерживают возможности повышения производительности реакторов за счет увеличения скорости полимеризации при увеличении концентрации инициатора. Для ПФИ это ограничение проявляется значительно слабее в силу поликомбинационно-полимеризационного механизма образования макромолекул и существенного увеличения ММ с глубиной конверсии. Для ПФИ возможно проведение полимеризации с образованием кондционного полимера с узким ММР даже в переменном температурном режиме [4, 5].

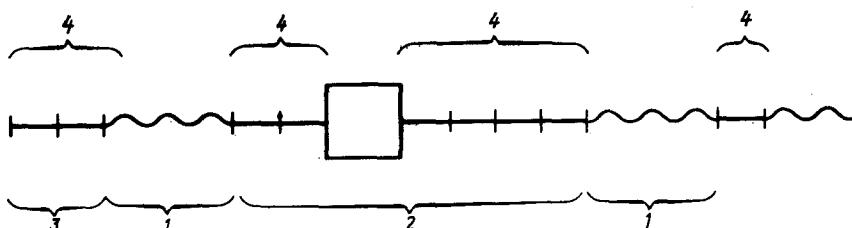


Рис. 4. Схема строения макромолекул полимеров, образующихся в ходе полимеризации, инициированной полифункциональным пероксидом. 1 – элементарная полимерная цепь; 2, 3 – закрытый и полуоткрытый кластеры; 4 – пероксидные блоки

В настоящее время мы получили возможность прогнозировать среднюю ММ и ММР образующихся полимеров при инициировании полимеризации ПФИ. Так, в работе [42] при изучении полимеризации стирола, инициированной различными ПФИ, были выведены уравнения изменения ММ и соответственно ММР от глубины его превращения. Расчет выполнен при допущении независимости распада пероксидных групп друг от друга, постоянства константы разложения и эффективности образования радикалов при разложении, пропорциональности скорости инициирования суммарной концентрации пероксидных групп независимо от характера их распределения. Структура макромолекул, образующихся в ходе полимеризации, представляет собой некоторое число соединенных между собой мономерных звеньев, разделенных пероксидными кластерами (рис. 4).

Учитывая, что вкладом пероксидных кластеров в ММ в силу их малого размера по сравнению с последовательностями мономерных звеньев можно пренебречь, ММР можно считать суперпозицией распределения случайных величин. В результате имеем следующее уравнение зависи-

мости среднечисленных ММ от продолжительности процесса:

$$\frac{\bar{M}_n}{\bar{M}_{n'}} = \frac{\lambda + 1}{\lambda + 1 - \rho}; \quad \rho = \frac{1 - \sum_{j=1}^{\infty} \alpha_j (1 + \theta)^j}{\theta \sum_{j=1}^{\infty} j \alpha_j} \quad (1)$$

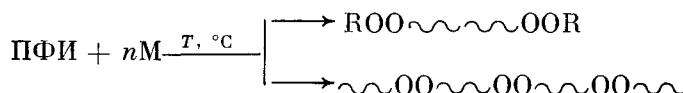
где  $\bar{M}_n'$  — среднечисленная ММ полимера, полученного с использованием простого монофункционального инициатора в тех же условиях и при той же концентрации  $-\text{O}-\text{O}-$ -групп;  $\lambda$  — вероятность обрыва в результате диспропорционирования;  $\alpha_i$  — доля молекул инициатора, содержащих  $j$  пероксидных групп;  $\theta$  — доля эффективно распавшихся  $-\text{O}-\text{O}-$ -групп:  $\theta=f(1-e)^{-k}$  разл  $j$  ( $f$  — эффективность инициирования).

Представляя соотношения (1) в виде

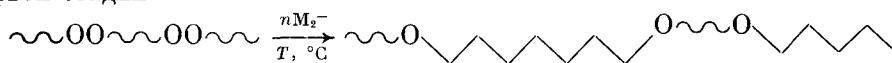
$$\bar{M}_{n_\infty} = \bar{M}_n \frac{\lambda + 1}{\lambda + 1 - \rho_\infty}; \quad \rho_\infty = \frac{[1 - \sum \alpha_j (1 - f)^f]}{\theta f \sum j \alpha_j} \quad (2)$$

получаем, что молекулярная масса непрерывно растет от  $\bar{M}_n'$  до некоторого предельного значения  $\bar{M}_{n\infty}$ , зависящего от функциональности пероксида и эффективности инициирования. Экспериментальное подтверждение правильности предложенных уравнений показано на рис. 5. Несколько позже нами был выполнен аналогичный расчет путем решения дифференциальных уравнений материального баланса [43].

Вхождение инициирующих групп в состав макромолекулы при полимеризации, инициированной ПФИ, представляет хорошие возможности для получения блоксополимеров. Суть механизма образования блоксополимеров сводится к двухстадийной схеме проведения процесса. Первая стадия — полимеризация первого мономера с использованием МФИ в условиях, обеспечивающих получение полимерных молекул с введенными в макрополи инициирующими группами, например



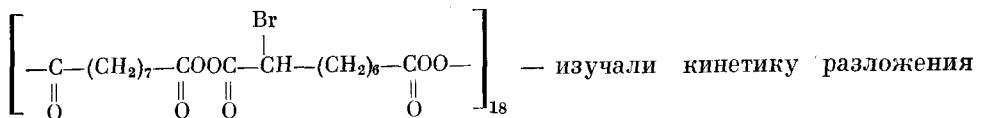
Вторая стадия сводится к полимеризации второго мономера  $M_2$ , инициированной «активным» полимером (макроинициатором), полученным на первой стадии



Зависимость функциональности ПФИ от числа пероксидных групп и макроинициаторе довольно проста [4, 5]. Для бифункциональных инициаторов возможно получение макромолекул в среднем с одной пероксидной группой, для трифункциональных с двумя и более инициирующими группами. В соответствии с этим в результате реализации второй стадии блоксополимеризации возможно получение блоксополимеров разной структуры – от дублочных типа А–В (бифункциональные инициаторы) до многоблочных типа А–В–А–В.

Вхождение инициирующих групп в молекулярную цепь образующегося макроинициатора при использовании ПФИ доказано экспериментально в работе [44]. Для синтезированного и переосажденного макроинициатора, полученного при полимеризации стирола (полимеризация в

блоке при 60° С) с использованием ПФИ – олигоазелаилдиперокси- $\alpha$ -бромазелаоил пероксида общего строения



пероксидных групп методом ингибиторов, одновременно контролируя изменение средней степени полимеризации по ходу разложения пероксидных групп. Как показано на рис. 6 и 7, разложение пероксидных групп получающегося макроинициатора подчиняется реакции первого порядка; одновременно происходит снижение степени полимеризации макроинициатора, что подтверждает внутримолекулярное статистическое размещение инициирующих групп в макроинициаторе.

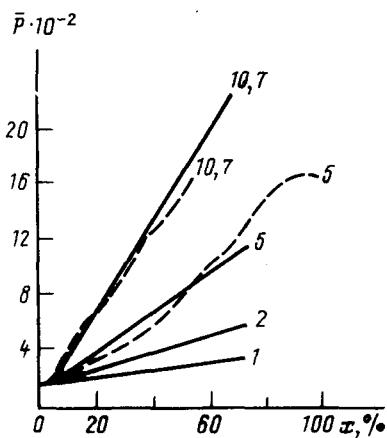


Рис. 5

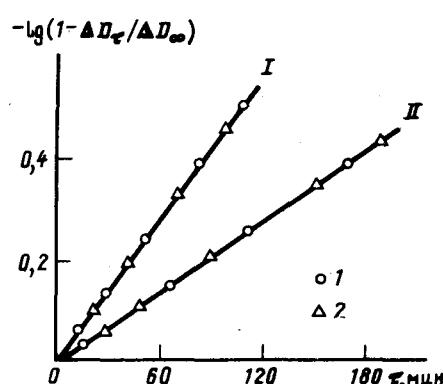


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость средней степени полимеризации стирола  $\bar{p}$ , инициированной олигопероксидом  $[C(O)(CH_2)_7C(O)OOC(O)CHBr(CH_2)_6C(O)OO-]_n$  с различным  $n$ , от конверсии  $x$  при 80° С и концентрации инициатора 0,025 моль/л. Сплошные линии – рассчитано теоретически; пунктирные – определено экспериментально.

Цифры на кривых соответствуют количеству пероксидных групп ( $n$ ) в пероксиде

Рис. 6. Полулогарифмические аноморфозы кривых разложения пероксидных групп в «активном» полистироле, полученным в присутствии олигопероксида  $[C(O)(CH_2)_7-C(O)OOC(O)-CHBr(CH_2)_6C(O)OO-]_{18}$  при 80° (I) и 75° С (II).  $\Delta D_t$  – изменение оптической плотности раствора ингибитора (иода) в процессе разложения инициатора за время  $t$ ;  $\Delta D_\infty$  – то же при полном разложении инициатора

Естественно, что как и распределение макромолекул по ММ, так и распределение макромолекул по количеству инициирующих функциональных групп является статистическим. В связи с этим и образующийся блоксополимер неоднороден по типу чередования блоков.

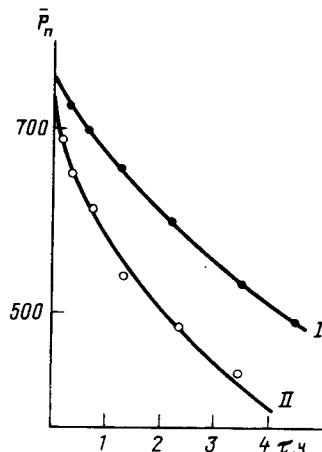
Существенным при синтезе «активных» полимеров на первой стадии является строение ПФИ, наличие в его структуре одинаковых или различающихся по реакционной способности или термоустойчивости инициирующих функциональных групп. При использовании ПФИ с одинаковыми по строению инициирующими группами возникают дополнительные сложности при получении макроинициаторов, а именно, необходимость ограничения процесса во времени (соответственно по глубине кон-

версии) для сохранения хотя бы части инициирующих групп в макроинициаторе.

Полифункциональные инициаторы с различными по термоустойчивости инициирующими группами, особенно при чередовании этих групп в молекуле, более удобны для проведения синтеза макроинициатора. Выбор температурного режима в соответствии с константой термораспада более реакционноспособной инициирующей группы позволяет осуществить первую стадию полимеризации практически до глубоких конверсий и получить сравнительно однородный по составу и ММ макроинициатор.

Блоксополимеры, образующиеся при использовании ПФИ, являются неоднородными как по молекулярной массе (молекулярная неоднородность), так и по составу (композиционная неоднородность).

Рис. 7. Изменение степени полимеризации «активного» (содержащего в макроцепи пероксидные группы) полистирола при термическом разложении пероксидных групп в растворе хлорбензола в присутствии иода при 70 (I) и 80° С (II)



Более подробно синтез блоксополимеров с использованием ПФИ описан в работах [44–52], полифункциональных азоинициаторов или азопероксидов в [49–52].

В работе [46] предложен расчет состава и микроструктуры блоксополимеров, получающихся с использованием ПФИ с двумя типами различающихся по термоустойчивости инициирующих групп, с учетом ММР распределения образующегося на первой стадии полимеризации макроинициатора. Адекватность полученных соотношений проверена экспериментально.

Приведенный краткий анализ показывает, что использование полифункциональных инициаторов полимеризации позволяет существенно улучшить наши возможности при синтезе полимеров за счет увеличения съема полимера с единицы объема реактора и получения реакционноспособных олигомеров, полимеров и блоксополимеров различного состава на их основе.

#### IV. ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

В настоящее время четко выявился интерес исследователей к двум типам полифункциональных ПАВ, — поверхностью-активным мономерам (ПАМ) — соединениям, проявляющим свойства ПАВ и одновременно сохраняющим способность к полимеризации или сополимеризации, и поверхностью-активным инициаторам (эмульгаторам-инициаторам) (ПАИ), сочетающим в себе свойства ПАВ и способность в определенном температурном интервале генерировать свободные радикалы (см. табл. 1).

Поверхностно-активные мономеры известны сравнительно давно [53]. В первых работах, посвященных таким мономерам, основное внимание обращалось на изучение их сополимеризующей способности ПАМ без глубокого анализа кинетического поведения этих соединений в полимеризационных системах. В последние два десятилетия интерес к их изучению значительно возрос и стал предметом обобщения в обзоре [54].

Особенности строения молекул ПАМ и их способность к образованию ассоциатов (мицелл, ламелей и др.), позволяют предсказать их влияние на процесс полимеризации (или сополимеризации). В связи с этим для обоснованного объяснения поведения ПАМ в полимеризационных системах кинетические особенности полимеризации сопоставлялись с коллоидно-химическими характеристиками растворов ПАМ и полимеров, образующихся на их основе.

Обнаружена различная зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации в воде ПАМ на примере винилпиридиневых солей, различающихся длиной алифатической цепи. Для короткоцепочечных ПАМ наблюдается линейный рост скорости полимеризации с увеличением концентрации мономера, в то время, как для длинноцепочечных ПАМ при некоторой концентрации наблюдается излом с изменением наклона прямой в сторону увеличения скорости [54]. Увеличение скорости полимеризации сопровождается возрастанием соотношения константы скорости роста к корню квадратному из константы скорости обрыва цепи и увеличением скорости инициирования [55].

При исследовании водных дисперсий ПАМ-солей метакрилоилэтиламмония и аллиламмония была обнаружена еще более сложная зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации ПАМ. Как показано на рис. 8, в области существования мицеллярных образований имеются три участка на кривой зависимости скорости полимеризации от концентрации мономера [56]. Первый, начальный участок характеризуется линейным ростом скорости, второй — постоянством скорости, третий — новым ростом скорости полимеризации. Три линейных участка изменения скорости полимеризации авторы связали со структурными изменениями мономерных образований в определенных концентрационных интервалах (сферические мицеллы, анизотропные мицеллы, многослойные ламели).

Подводя общий итог работам, выполненным в этой области [53–58], можно отметить следующие основные моменты. Полимеризация ПАМ в водных мицеллярных дисперсиях имеет ряд отличий от растворной гомогенной полимеризации, связанных, в первую очередь, с процессами структурообразования молекул ПАМ и влияющих на кинетику полимеризации и микроструктуру образующегося полимера.

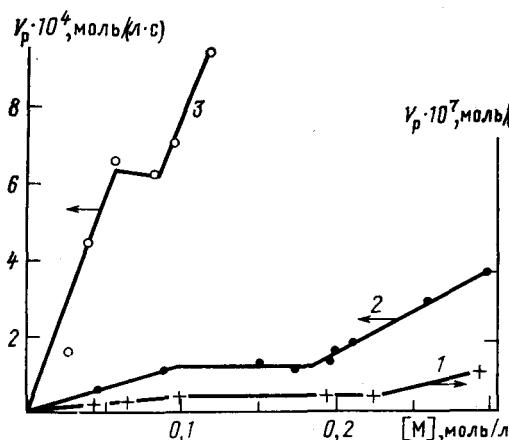
Характер кинетики полимеризации ПАМ может меняться в связи с изменением констант элементарных реакций или с изменением порядка реакции по мономеру и инициатору. Сополимеризация ПАМ с другими мономерами протекает в тех случаях, когда реакционная способность ПАМ близка или выше реакционной способности сомономера.

Поверхностно-активные мономеры могут быть использованы при получения латексов, не содержащих свободного эмульгатора в водной фазе, особо устойчивых монодисперсных латексов, ионообменных смол, полимерных носителей лекарственных и биологических препаратов и др. Особый интерес представляют ПАМ, применяющиеся для получения тонких молекулярных полимерных слоев.

Весьма интересны эффекты, наблюдающиеся в полимеризационных системах другого типа ПАИ — соединений, сочетающих поверхностью-активные свойства и инициирующую способность. Локализация инициирующих центров в зоне адсорбционных слоев или поверхности раздела фаз

в гетерогенных полимеризационных системах приводит к весьма интересным кинетическим эффектам, связанным с изменением скорости протекания элементарных реакций полимеризации, прежде всего реакции инициирования и обрыва. Изменение скорости распада пероксидного инициатора, локализованного в поверхностной зоне латексных частиц доказано нами экспериментально [60].

На рис. 9 представлены логарифмические анаморфозы кривых разложения пероксидных групп, локализованных в поверхностной зоне полимерно-мономерных частиц за счет специального приема-дозировки пероксидного сомономера при затравочной эмульсионной сополимеризации системы бутилакрилат-метакриловый эфир  $\alpha$ -оксиэтил-*трет*-бутилпероксида [59–61]. Из рис. 9 видно, что скорость разложения пероксидных групп в поверхностной зоне значительно выше, чем в объеме частицы. Уменьшение константы скорости разложения приводит к изменению соотношения пероксидных групп, находящихся в поверхностной зоне частиц. Если построить кинетические зависимости с учетом начальной концентрации пероксида, соответствующей количеству в поверхностной зоне латексных частиц, то все кривые будут иметь один и тот же наклон независимо от дисперсности частиц.

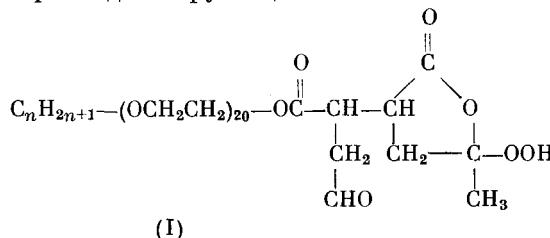


## Параметры термического разложения поверхностно-активных пероксидов (ПАИ) в водных растворах

ПАИ *	T, K	pH	$k_{\text{разл}} \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$	$E, \text{кДж/моль}$
(I)	333	5	1,3	
(I)	363	5	7,0	
(I) с добавкой алкамона OC-2	333	7	3,3	
	363	7	23,5	59,5
(I) с добавкой E-30	333	7	3,3	
(I) с добавкой ДСН	333	7	4,5	
(II)	363	5	3,9	
(II) с добавкой алкамона OC-2	363	7	9,0	
(III) с добавкой алкамона OC-2	363	5	0,9	

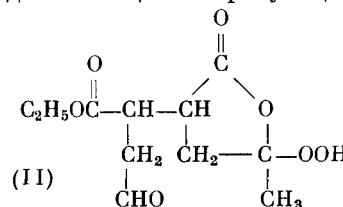
\* Алкамон OC-2 —  $\text{C}_{16-18}\text{H}_{32-33}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2+\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ ; E-30 —  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{SO}_3\text{Na}$ ; ДСН — додецилсульфат натрия.

Видно, что  $k_{\text{разл}}$  для мицеллообразующих ПАИ (I), имеющих одинаковое строение пероксидной группы,

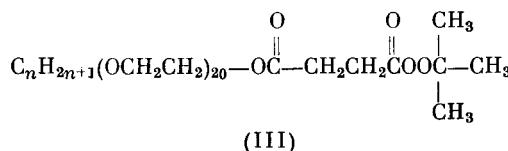


$n = 16-18$

значительно выше, чем для немицеллообразующих (II)



Интересно отметить, что для перэфирного аналога (III)



$n = 16-18$

$k_{\text{разл}}$  не отличается от таковых для обычных перэфиров в углеводородных средах. Это обусловлено тем, что для (III) характерно особое строение мицелл с втягиванием гидрофобного фрагмента с пероксидной группой в углеводородное ядро мицеллы.

Приведенные данные подчеркивают существенную роль не только строения, но и локализации пероксидной группы в гидрофильной зоне мицеллы на константу скорости разложения  $k_{\text{разл}}$ .

Значения эффективности инициирования эмульсионной полимеризации с использованием ПАИ оказались низкими (0,01–0,03) [60, 61]. Это вероятно, обусловлено затруднениями, возникающими при взаимодействии первичных радикалов, закрепленных в адсорбционном слое, с мономером, находящимся в углеводородном ядре мицеллы. Высокая скорость гибели первичных радикалов из-за их локальной концентрации может нивелироваться при уменьшении концентрации ПАИ. С этим связано наблюдаемое повышение эффективности инициирования при снижении концентрации ПАИ.

Изменение эффективности инициирования при уменьшении концентрации ПАИ в адсорбционном слое позволяет объяснить изменение порядка скорости полимеризации в эмульсии по инициатору и эмульгатору. Эти явления обусловлены изменением среднего числа радикалов в полимерно-мономерных частицах.

Выполненные в [61] эксперименты по изучению влияния ПАИ на реакцию роста цепи позволили констатировать, что параметры реакции роста цепи при эмульсионной полимеризации не зависят от характеристик адсорбционного слоя и типа инициирующей группы. Расчет показал, что в этом случае константы скорости обрыва цепи резко снижаются (на 2–4 порядка) по сравнению с таковыми для гомогенных систем и зависят от типа полимеризационной системы, объема полимерно-мономерных частиц и фиксации растущих радикалов в поверхностной зоне. Это связано со снижением в той или иной мере трансляционной и, возможно, конформационной энтропии макрорадикалов (в зависимости от строения ПАИ). Эти данные позволяют констатировать для таких систем влияние реакции инициирования на акты обрыва и, соответственно, на константу обрыва. Отсюда открывается возможность с помощью ПАИ управлять при эмульсионной полимеризации реакцией обрыва и тем самым получать сверхвысокомолекулярные полимеры (с ММ до  $10^7$  и выше).

Полифункциональные инициаторы могут с успехом использоваться в полимеризационных системах при получении сверхвысокомолекулярных полимеров, высокоустойчивых полимерных дисперсий, полимерных дисперсий с узким распределением частиц по размерам и др. [59, 60].

Хотя история исследования полифункциональных ПАВ пока что коротка, возможности их использования для получения устойчивых латексов с заданным размером частиц, для создания полимерных микрогетерогенных систем с регулируемым размером микрогетерогенности, или полимерных молекулярных слоев уникальны. Значение их трудно переоценить, они несомненно получат развитие в скором будущем.

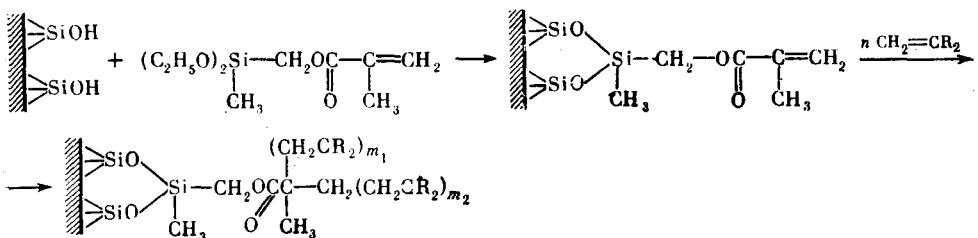
#### V. ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ АКТИВНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ

Наполненные полимерные композиции в последние годы находят все более широкое применение в самых различных областях техники и народного хозяйства. Внедрение в полимерную матрицу различных твердых дисперсных или волокнистых наполнителей позволяет не только сократить полимер (что важно в случае дефицитных полимеров), но также значительно улучшать физико-механические и эксплуатационные свойства получаемых полимерных композиций [62–67].

Одним из основных факторов, определяющих усиливающее действие наполнителей в полимерных композициях, является межфазное взаимодействие полимер-наполнитель, зависящее от природы полимера и характера поверхности наполнителя [64–67]. Частичное или полное связывание полимерной матрицы с поверхностью минеральных наполнителей поз-

золяет широко варьировать физико-механические, реологические, термические, электрические и другие свойства наполненных полимерных композиций. Как было показано сравнительно недавно [65–67], возникновение такого взаимодействия может прогнозироваться заранее при получении наполненных полимерных композиций методом полимеризационного наполнения. Физический смысл полимеризационного наполнения сводится к проведению полимеризации (или сополимеризации) в гетерогенной системе, содержащей наполнитель, предварительно поверхностно модифицированный путем химического привязывания соединений, способных взаимодействовать с полимеризующимся мономером или растущими макрорадикалами. Такие наполнители, способные реагировать своими поверхностными функциональными группами с полимеризующимся мономером, могут быть отнесены к ПФН. В табл. 1 приведены примеры ПФН-инициаторов и ПФН-сомономеров, которые (в соответствии со строением привитых к поверхности соединений) могут или инициировать полимеризацию, или выступить в роли сомономеров. В недавно появившихся обзорах [65, 67] подробно отражены особенности поведения ПНФ в процессах полимеризации, здесь мы лишь остановимся на рассмотрении наиболее важных моментов.

Фиксация на поверхности наполнителя полимеризационно способных групп позволяет за счет реакции сополимеризации получать привитый к поверхности полимер. Закрепление таких соединений на поверхности возможно путем образования прочных химических связей, например при взаимодействии гидроксильных групп аэросила или силикагеля с карбоксильными, галогенидными функциональными группами. Так, описана возможность осуществления сополимеризации ненасыщенных простых эфиров или ацеталей (получающихся при взаимодействии силанольных групп на поверхности силикагеля с аллиловым спиртом или акролеином) с бутадиеном [68]. Широко используются для получения ПНФ аллокси- или хлорсиланы, наносимые на предварительно обработанную минеральной кислотой поверхность силикагеля, аэросилов, кварца, стекла и др. [69, 71]. Схема модификации и прививки (на примере (метакрилоксиметил)метилдиэтоксисилана) выглядит следующим образом:



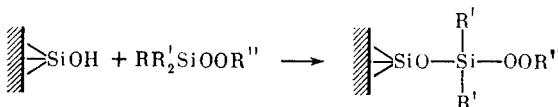
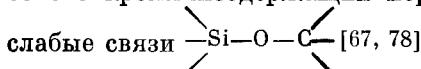
Плотность и соответственно концентрацию связанных с поверхностью мономерных групп можно регулировать изменением удельной поверхности дисперсного наполнителя и условиями обработки поверхности [67]. Для инициирования полимеризации, как правило, используются обычные инициаторы. В процессе полимеризации наряду с привитым сополимером неизбежно образуется непривитый к поверхности полимер. Соотношение привитого и непривитого полимеров зависит от глубины превращения, содержания и поверхности модифицированного наполнителя, а также от способа инициирования [65, 67].

Возможно совмещение стадии модификации поверхности наполнителя со стадией сополимеризации и образования привитого сополимера [73]. Последовательность реакций взаимодействия модификатора-сомономера с поверхностью наполнителя и сополимеризации зависит от относитель-

ной активности сополимеризующихся групп и реакционной способности функциональной группы, реагирующей с поверхностными силанольными группами. Однако при совмещении стадии модификации и полимеризации не удается избежать излишнего расхода полифункционального мономера, как правило более дефицитного.

Другим направлением химической модификации поверхности наполнителя является закрепление на поверхности наполнителя соединений с инициирующими группами. Так, впервые Деккинг [74] осуществил синтез привитого на каолин (или бентонит) полимера путем эмульсионной полимеризации виниловых мономеров инициированной связанным с поверхностью наполнителя 2,2'-азо-бис-изобутирамидиногидрохлоридом. Описаны инициирующие системы для осуществления поверхностно-инициированной полимеризации виниловых мономеров. Одной из таких систем являются частицы карбоната кальция, модифицированные 4-азо-бис-4-цианпентановой кислотой [75-77].

Большой интерес представляют пероксидированные наполнители на основе кремнийсодержащих пероксидов, не содержащие гидролитически



где  $\text{R}=\text{Cl}, \text{OR}', \text{NH}_2$ ;  $\text{R}'$ ,  $\text{R}''=\text{Alk}$ . Предложен удобный способ получения поверхности пероксидированных минеральных наполнителей, исходя из модифицированных винилсодержащими соединениями наполнителей методом озонирования [79, 80]. Следует подчеркнуть, что использование пероксидированных наполнителей с поверхностью фиксированными группами в определенных условиях позволяет синтезировать привитые к поверхности наполнителя полимеры без примеси непривитых полимеров. Показано [81], что при использовании окислительно-восстановительной инициирующей системы привитый к поверхности гидропероксид-стеарат железа-бензоин удаётся реализовать инициирование полимеризации исключительно на радикалах, привитых на поверхность наполнителя.

Кинетические особенности протекания полимеризации с использованием ПФН связаны, во-первых, с микрогетерогенным характером полимеризационной системы, во-вторых, с некоторыми следствиями фиксированного положения мономерной или инициирующей группы ПФН. Фиксация этих групп на твердой поверхности приводит к ограничению подвижности сомономерных групп или первичных инициирующих радикалов и одновременно к концентрационной локализации этих групп на поверхности. Совокупность этих факторов (с учетом влияния поверхности на реакционную способность) приводит к эффектам или ускорения, или замедления разложения инициирующей группы [67]. Общим является снижение эффективности инициирования при использовании ПФН-инициаторов [67, 75, 78], и зависимость эффективности инициирования привитой полимеризации от концентрации мономера в зоне поверхности.

Фиксирование на поверхности кремнийсодержащих наполнителей сомономера приводит к существенному снижению его реакционной способности по отношению к свободным радикалам. Снижение зависит от строения мономера и природы поверхности [82, 83]. Для растущих радикалов, закрепленных на поверхности, характерно увеличение времени жизни и уменьшение вероятности взаимодействия друг с другом [67]. Отмечается, что в этом случае гель-эффект проявляется на более ранних стадиях превращения, чем в обычных системах [67, 84]. Показано увеличение

ние молекулярных масс образующихся полимеров за счет уменьшения  $k_0$  [76, 81, 82].

Перспективы использования ПФН при получении новых полимерных композиционных материалов связаны с возможностью достижения высоких степеней наполнения без нарушения равномерности структуры композиции и сохранением высоких прочностных показателей [85]. Для таких систем характерны повышенная жесткость и термостойкость, они отличаются от других систем по термомеханическому и реологическому поведению [85, 86].

Недавно показана возможность использования привитых на дисперсионную неорганическую фазу полимеров в качестве сорбентов для хроматографии [87, 88].

Полифункциональные компоненты, используемые при получении полимерных композиций, нами уже были затронуты в той или иной степени в предыдущих разделах. Широкие возможности ПФН при получении наполненных полимерных композиций довольно подробно рассмотрены ранее. Перспективы использования ПФН в сшивающихся полиолефинах композициях также рассмотрены довольно подробно [89, 90].

В общем случае можно отметить, что реакционноспособные олигомеры и полимеры, легко получающиеся с помощью полифункциональных компонентов полимеризационных систем исключительно удобны для формирования полимерных композиций самого различного типа. Меняя соотношение компонентов в рецептуре, можно в широких пределах изменять структуру и микрогетерогенность таких композиций и соответственно их эксплуатационные характеристики.

## VI. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ СИСТЕМ

Приведенный выше анализ исследований по возможности применения ПФК в полимеризационных системах позволяет предпринять первую попытку классификации таких компонентов.

Компоненты полимеризационных систем с точки зрения полифункциональности удобнее всего классифицировать в зависимости от природы и числа реакционноспособных функциональных групп, входящих в молекулу с учетом основного назначения компонента. В соответствии с этим мы можем различать 1) полифункциональные мономеры (ПФМ), 2) полифункциональные инициаторы (ПФИ), 3) полифункциональные поверхности-активные вещества или полифункциональные эмульгаторы (ПФЭ), 4) полифункциональные наполнители (ПФН), 5) полифункциональные модификаторы и др.

Основное назначение компонентов определяется природой той реакционноспособной группы, которая реагирует в данных условиях (мономерная, инициирующая и др.) и определяет основную реакцию в процессе. В зависимости от условий проведения реакции (температура, среда, добавки) в полифункциональном компоненте взаимодействие может идти по различным функциональным группам. Таким образом, в зависимости от условий полимеризации возможна трансформация функций ПФК, например, из мономера в инициатор и наоборот. Естественно, что предлагаемая классификация с накоплением новых данных может расширяться и трансформироваться.

Завершая рассмотрение полифункциональных компонентов полимеризационных систем следует подчеркнуть исключительную динамичность развития этой области полимерной химии. На конференциях последних лет интенсивно обсуждаются подходы к получению реакционноспособных

полимеров, функционализации полимерной матрицы для самых различных целей. Материал, представленный в обзоре, в какой-то степени помогает систематизировать имеющиеся подходы в этой области.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В. А., Зубов В. П., Семчиков Ю. Д. Комплексорадикальная полимеризация. М.: Химия, 1987. 254 с.
2. Зубов В. П., Кабанов В. А. // Химия и технология высокомолекулярных соединений. Т. 9. М.: ВИНИТИ, 1977. С. 55–128. (Итоги науки и техники).
3. Hill D. J. T., O'Donnell J. J., O'Sullivan P. N. // Progr. Polym. Sci. 1982. V. 8. P. 215.
4. Иванчев С. С. // Высокомолекулярные соединения. 1978. Т. 20А. С. 1923.
5. Реакции в полимерных системах/Под ред. С. С. Иванчева. Л.: Химия, 1987.
6. Иванчев С. С., Дмитренко А. В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. С. 1178, 1182.
7. Simionescu Cr. J., Comanita E., Pastravanu M., Dimitru S. // Progr. Polym. Sci. 1986. № 2. Р. 1–109.
8. Sneller J. A. // Mod. Plast. Int. 1985. № 8. Р. 42–46.
9. Баранцевич Е. Н., Иванчев С. С. // Высокомолекулярные соединения. 1983. Т. 25А. С. 2019.
10. Пучин В. А., Виленская М. Р., Петровская Г. А. и др. // Химия органических пероксидов. Волгоград: Волгоград. политехн. ин-т. 1982. С. 148.
11. Угбай Г. С. Синтетический каучук. Л.: Госхимиздат, 1957. 988 с.
12. Butler G. B., Angelo B. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. Р. 3128.
13. Коттер Р., Матцнер М. Полициклизация. М.: Мир, 1972.
14. Топчев Д. А., Нежметдинова Г. П., Крапивин А. М. и др. // Высокомолекулярные соединения. 1982. Т. 24Б. С. 473.
15. Юрженко Т. И., Пучин В. А., Воронов С. А., Британ М. С. // Успехи химии органических пероксидных соединений и аутоокисления. М.: Химия, 1969. 484 с.
16. Пучин В. А., Воронов С. А., Ластухин Ю. А., Прокончук С. П. // Высокомолекулярные соединения. 1978. Т. 18А. С. 107.
17. Воронов С. А., Пучин В. А., Токарев В. С., Ластухин Ю. А. // Там же. 1980. Т. 22А. С. 575.
18. Токарев В. С., Минько С. С. и др. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. С. 1434.
19. Иванчев С. С., Романцова О. М., Романова О. С. // Высокомолекулярные соединения. 1975. Т. 17А. С. 2401.
20. Иванчев С. С., Будгов В. П., Романцова О. Н. и др. // Там же. 1976. Т. 18А. С. 1005.
21. Будгов В. П., Иванчев С. С., Беляев В. М. и др. // Там же. 1976. Т. 18А. С. 2328.
22. Ivantschev S. S., Pavljucenko V. N. // Acta Polym. 1983. V. 34. Р. 521.
23. Ivantschev S. S., Pavljucenko V. N. // Plaste und Kautschuk. 1979. № 6. Р. 314–316.
24. Пучин В. А., Воронов С. А., Достян М. С., Токарев В. С. // Каучук и резина. 1980. № 6. С. 29; № 10. С. 34.
25. Воронов С. А., Пучин В. П., Токарев Ю. А. и др. Каталитические и инициирующие системы для синтеза и модификации полимеров. Л.: ОНПО «Пластполимер». 1984. 128 с.
26. Еригова С. Г., Иванчев С. С. // Высокомолекулярные соединения. 1969. Т. 11А. С. 2082.
27. Иванчев С. С., Присяжнюк А. И. // Высокомолекулярные соединения. 1970. Т. 12А. С. 450.
28. Иванчев С. С., Жеребин Ю. Л. // Высокомолекулярные соединения. 1974. Т. 16А. С. 829.
29. Толпигина Т. А., Галибей В. И., Иванчев С. С. // Высокомолекулярные соединения. 1972. Т. 14А. С. 1027.
30. Иванчев С. С., Уварова Л. Р., Матвеенцева М. С., Зятьков И. П. // Там же. 1983. Т. 25А. С. 1838.
31. Цветков Н. С. // Там же. 1961. Т. 3А. С. 408.
32. Цветков Н. С., Белецкая Е. // Укр. хим. журн. 1967. Т. 33. С. 380.
33. Цветков Н. С., Марковская Р. Ф. // Высокомолекулярные соединения. 1965. Т. 7А. С. 169.
34. Цветков Н. С., Марковская Р. Ф., Сапрыкин Ю. А., Жуковский В. Я. // Там же. 1972. Т. 14А. С. 2072.
35. Choi K. J., Liang W. R., Lei G. D. // J. Appl. Polym. Sci. 1988. V. 35. Р. 1547.
36. Кузнецов В. И., Иванчев С. С. // Журн. орг. химии. 1976. Т. 12. С. 2085.
37. Иванчев С. С., Коноваленко В. С., Артым И. И., Коббуз М. А. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 250. С. 1148.
38. Иванчев С. С., Жеребин Ю. Л. // Высокомол. соед. 1974. Т. 16А. С. 829.
39. А. с. 598887 СССР; Б. И. 1981. № 29. С. 276; А. с. 883026 СССР; Б. И. 1981. № 43. С. 100.
40. Schulz M., West G., Ourk S. // J. Prakt. Chem. 1975. В. 317. S. 463.
41. Walz R., Bomer H., Heitz W. // Makromol. Chem. 1977. V. 178. Р. 2527.
42. Кучанов С. И., Иванова Н. Г., Иванчев С. С. // Высокомолекулярные соединения. 1976. Т. 18А. С. 1870.

43. Иванчев С. С., Подосенова Н. Г. и др. // Там же. 1981. Т. 23А. С. 1453.
44. Жеребин Ю. Л., Иванчев С. С., Домарева Н. М. // Там же. 1974. Т. 16А. С. 893.
45. Иванова Н. Г., Иванчев С. С., Домарева А. М. // Там же. 1976. Т. 18А. С. 2788.
46. Иванов В. А., Кучанов С. И., Иванчев С. С. // Там же. 1977. Т. 19А. С. 1684.
47. Weinand G., Smets G. // J. Polym. Sci. 1978. V. 16. P. 3091.
48. Overbergher N., Weinand G., Smets G. // Ibid. 1978. V. 16. P. 3109.
49. Пат. 987024 СССР.
50. Nuyken O., Dorn M., Kerrer K. // Makromol. Chem. 1979. V. 180. P. 1651.
51. Walz R., Heitz W. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1978. P. 1807.
52. Piirma J., Pei L., Chou U. // J. Appl. Polymer. 1979. V. 24. P. 2051.
53. Bistlin R. G., Stirton A. Y., Weil Y. K., Port W. S. // J. Amer. Oil. Chem. Soc. 1956. Т. 33. С. 44.
54. Егоров В. В., Зубов В. П. // Успехи химии. 1987. Т. 56. С. 2076.
55. Егоров В. В., Зубов В. П., Голубев В. Б. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1981. Т. 23Б. С. 803.
56. Егоров В. В., Батракова Е. В., Орлов Ю. Н. и др. // Там же. 1985. Т. 27Б. С. 87.
57. Martin W., Ringsdorf H., Thunig D. // Polymerization of Organised Systems. Midl. Maer. M. 1977. V. 3. P. 175.
58. Salamone J. C. // J. Polym. Sci. Sympos. Ser. 1974. № 45. P. 65; J. Polymer Sci. Polym. Chem. Ed. 1974. № 13. P. 161.
59. Ivantschev S. S., Pavlyuchenko V. N. // Acta Polym. 1981. В. 32. S. 407.
60. Павлюченко В. Н., Иванчев С. С. // Успехи химии. 1981. Т. 50. С. 705.
61. Ivantschev S. S., Pavlyuchenko V. N., Byrdina N. A. // J. Polym. Sci. 1987. V. 25. P. 47-62.
62. Wolff S. // Kautsch. und Gummi Kunst. 1979. В. 32. P. 290. 312, 324.
63. Mod. Plast. Int. 1980. V. 10. № 2. P. 22; 1979. V. 9. № 6. P. 8.
64. Липатов Ю. С. Коллоидная химия полимеров. Киев: Наук. думка, 1984. 843 с.
65. Иванчев С. С., Дмитренко А. В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. С. 1178.
66. Поверхности раздела в полимерах/Под ред. Э. М. Плюдемана. М.: Мир, 1978.
67. Дмитренко А. В., Иванчев С. С. // Реакции в полимерных системах/Под ред. С. С. Иванчева. Л.: Химия, 1987. С. 201-241.
68. Sanchez M. F., Gonzales H. L., Royo M. Y. // Rev. Plast. Mod. 1975. V. 26. P. 664.
69. Grobel G., Starnick J. // Angew. Macromol. Chem. 1978. В. 71. S. 167.
70. Иванчев С. С., Дмитренко А. В., Демидова В. А., Дабагова А. К. // Высокомолекуляр. соединения. 1985. Т. 27А. С. 1086.
71. Nakatsuka T., Kawasaki H., Itadani K. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1977. V. 50. P. 2829.
72. Иванчев С. С., Дмитренко А. В., Демидова В. А., Шадрина Н. Е. // Высокомолекуляр. соединения. 1986. Т. 8А. С. 2096.
73. Kijoshi H. // J. Appl. Polym. Sci. 1977. V. 21. P. 2921.
74. Dekking H. // J. Appl. Polym. Sci. 1965. V. 9. P. 1644 (1967). V. 11. P. 23.
75. Зверева Ю. А., Попова В. А., Гузев В. В. и др. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 252. С. 1174.
76. Попов В. А., Гришин А. Н., Зверева Ю. А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. 25А. С. 760.
77. Попов В. А., Зверева Ю. А., Клинов Е. и др. // Там же. 1982. Т. 24А. С. 729.
78. Иванчев С. С., Ениколопян Н. С., Дмитренко А. В. и др. // Там же. 1981. Т. 23А. С. 2064.
79. А. с. 787411 СССР (1977); Б. И. 1980. № 46. С. 97.
80. А. с. 765271 СССР (1977); Б. И. 1980. № 35. С. 144.
81. Иванчев С. С., Дмитренко А. В., Крупник А. М. // Высокомолекуляр. соединения. 1988. Т. 30А. С. 1951.
82. Павлова Л. В., Павлов С. А., Изюмников А. А., Брук М. А. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 301. С. 142.
83. Дмитренко А. В., Демидова В. А., Сасс В. П., Иванчев С. С. // Высокомолекуляр. соединения. 1988. Т. 30Б. С. 172.
84. Ivantschev S. S., Dmitrenko A. V. // Plaste und Kautschuk. 1985. № 2. S. 41.
85. Дмитренко А. В., Иванчев С. С., Гольдман А. Я. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1988. Т. 30А. С. 72.
86. Дмитренко А. В., Демидова В. А., Иванчев С. С. и др. // Механика композиционных материалов. 1985. № 5. С. 497.
87. Иванчев С. С., Дмитренко А. В., Шадрина Е. Е. и др. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 297. С. 402.
88. Shadrina N. E., Dmitrenko A. R., Pavlova V. F., Ivantschev S. S. // J. Chromatogr. 1987. V. 404. P. 183.
89. Иванчев С. С., Иванова Н. Г., Евдокимов Е. И. // Пластмассы. 1978. № 7. С. 16.
90. Коновал И. В., Коноваленко Н. Г., Иванчев С. С. // Успехи химии. 1988. Т. 55. С. 134.

Научно-производственное объединение  
«Пластполимер», Ленинград