

УДК 541.128; +542.952; 541.49+541.64

© 1991 г.

## НЕТРАДИЦИОННЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

*Помогайло А. Д., Савостыянов В. С.*

На примере (мет)акрилатов и акриламидных комплексов металлов рассмотрены особенности применения нетрадиционных методов инициирования полимеризации металлосодержащих мономеров: прививочной, низкотемпературной, электрохимической, матричной, твердофазной (в условиях высокого давления в сочетании со сдвиговыми деформациями), фронтальной и спонтанной. Показано, что подобные подходы весьма эффективны для получения металлосодержащих полимеров с широким спектром молекулярных масс, с различной растворимостью и стереотактичностью.

Библиография – 39 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |      |
|--|------|
| I. Введение . . . . .  | 1513 |
| II. Прививочная полимеризация металлосодержащих мономеров . . . . .                                    | 1514 |
| III. Низкотемпературная радикальная полимеризация . . . . .  | 1517 |
| IV. Твердофазная полимеризация в условиях высокого давления в сочетании с деформацией сдвига . . . . . | 1519 |
| V. Электрохимическая полимеризация . . . . .   | 1521 |
| VI. Матричная полимеризация . . . . .  | 1522 |
| VII. Фронтальная полимеризация в расплаве . . . . .  | 1524 |
| VIII. Спонтанная полимеризация . . . . .   | 1527 |
| IX. Фотополимеризация с одновременным воздействием магнитного поля . . . . .                           | 1530 |
| X. Заключение . . . . .  | 1530 |

### I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы благодаря интенсивным исследованиям ученых многих стран синтез и полимеризационные превращения металлосодержащих мономеров (MCM) развивались столь быстрыми темпами, что сформировалось новое научное направление, которое характеризуется своими оригинальными объектами, методами их полимеризационных превращений и особыми подходами к изучению структуры образующихся продуктов — металлосодержащих полимеров [1–3]. Значительный, все возрастающий интерес к таким полимерам обусловлен их необычными свойствами, которые определяются не только природой входящих в них металлов, но и природой полимерной матрицы. Продукты полимеризации MCM — это композиционные материалы с новыми физико-механическими и эксплуатационными свойствами, каталитически и биологически активные макрокомплексы и т. д.

Вместе с тем, значительная часть работ в области полимеризационных превращений MCM посвящена традиционным методам их полимеризации (в первую очередь, полимеризации в растворах при вещественном, обычно радикальном, инициировании и повышенных температурах). Кроме трудностей в подборе подходящего растворителя и инициатора (которые могут взаимодействовать с MCM), в этом случае возникают проблемы с выделением полимерного продукта и удаления из него остатков компонентов реакционной системы.

Это привело к появлению значительного числа исследований по нетрадиционным методам полимеризации МСМ. Можно было ожидать, что особенности строения и свойств МСМ будут способствовать успешному применению таких методов. Действительно, анализ полученных данных свидетельствует о том, что нетрадиционным мономерам (какими, безусловно, являются МСМ) в значительной степени соответствуют и нетрадиционные методы их полимеризации.

Напомним, что МСМ – это соединения, содержащие органическую часть с реакционноспособной кратной связью, способной к раскрытию, а также прикрепленную к ней посредством химической связи металло-содержащую группировку [1–3]. Все МСМ можно разделить на 4 группы: мономеры с ковалентной, ионной, донорно-акцепторной и π-связью металла с органической частью молекулы. Однако основные достижения последних лет по применению нетрадиционных методов инициирования концентрируются главным образом вокруг двух групп МСМ: ионного типа – (мет)акрилатов металлов  $M(OCOCH=CH_2)_n$  ( $R=H$  или  $CH_3$ ,  $n$  – валентность металла) и донорно-акцепторного – акриламидных ( $AAm$ ) комплексов металлов  $M(H_2NCOCH=CH_2)_4X_n(H_2O)_p$  ( $p=0$  или 2).

Рассмотрим основные нетрадиционные методы инициирования полимеризации таких МСМ.

## II. ПРИВИВОЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАЛЛОСДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ

Прививочная полимеризация является эффективным методом получения металлосодержащих полимеров, совмещающих в себе свойства исходной полимерной подложки (пленка, волокно, порошок и т. п.) и прививаемого полимера. Наиболее эффективной является радиационная прививка МСМ с предварительным облучением полимера-подложки в присутствии кислорода воздуха. При этом на поверхности полимера образуются гидропероксидные (ГП) группы, способные далее в соответствующих условиях инициировать прививку:



Так, кипячением суспензии облученного ПЭ-порошка в спиртовом растворе МСМ осуществлена прививочная полимеризация акрилатов переходных металлов – Cr(III), Fe(III), Co(II), Ni(II) и Cu(II) [4, 5]. Отличительной особенностью прививки данных МСМ является практически полное отсутствие в продуктах реакции гомополимера. В случае же прививочной полимеризации акрилата калия содержание гомополимера достигало 30%. Очевидно, ион металла переменной валентности заметно затрудняет стадию инициирования гомополимеризации. Для всех исследованных акрилатов характер кинетических зависимостей процесса одинаков: в течение первых 0,5 ч скорость максимальная, далее она быстро падает (рис. 1). Обращает на себя внимание тот факт, что акрилаты двухвалентных металлов прививаются с большими скоростями, чем трехвалентных. При этом наблюдается следующий порядок изменения активности акрилатов:  $Co(II) > Cu(II) > Ni(II) > Cr(III) > Fe(III)$ . Характерно, что прививка акрилата Cu(II) протекает довольно эффективно в отличие от полимеризации этого МСМ в растворе. Очевидно, это связано с особенностями адсорбции акрилата металла на поверхности гидрофобной полимерной подложки.

В интервале концентраций МСМ в спиртовом растворе 0,04–0,40 моль/л начальная скорость прививочной полимеризации  $w_0$  для всех исследованных акрилатов практически постоянна. Вероятно, существование предель-

ной скорости связано с достижением предельной концентрации МСМ на поверхности ПЭ-порошка. Изотерма адсорбции акрилата Со(II) подтверждает это предположение (рис. 2). При этом количество адсорбированного мономера растет с увеличением концентрации акрилата в растворе и достигает предельного значения, соответствующего заполнению монослоя.

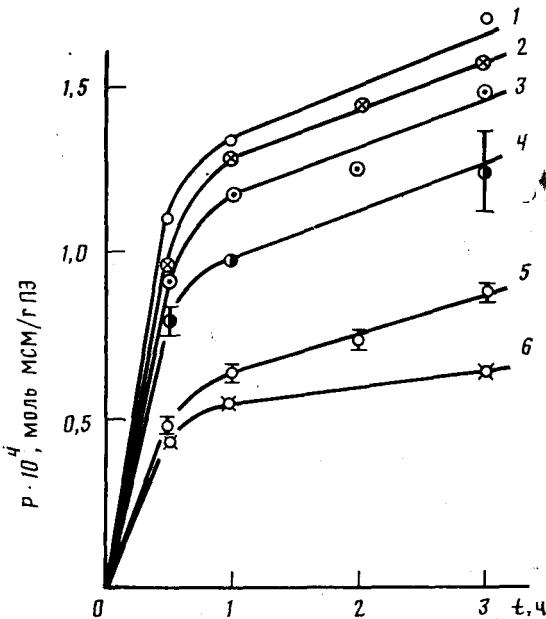


Рис. 1. Кинетические кривые выхода ( $P$ ) привитых полимеров акрилатов металлов: 1, 3 – Со(II), 2 – Ni(II), 4 – Cu(II), 5 – Cr(III), Fe(III). Растворитель – спирт,  $[MCM]=0,04$  моль/л,  $T=79^\circ C$ ; 1, 2, 5, 6 –  $D=200$  кДж/кг, 3, 4 –  $D=100$  кДж/кг, 1, 3, 4 –  $I=2,8$  Дж/(кг·с), 2, 5, 6 –  $I=1,4$  Дж/(кг·с)

На процесс прививки акрилатов существенное влияние оказывает природа переходного металла. Зависимость начальной скорости прививки от концентрации ГП в облученном ПЭ может быть представлена в следующем виде:  $w_0 \sim [ГП]^\alpha$  при  $\alpha=0,7; 0,6; 0,5; 1,1$  и  $1,1$  для прививки акрилатов Со(II), Ni(II), Cr(III), Cu(II) и Fe(III) соответственно. Такие значения  $\alpha$  свидетельствуют о преимущественно бимолекулярном обрыве растущих цепей в прививочной полимеризации МСМ на основе Со(II), Ni(II) и Cr(III) и мономолекулярном – в случае Cu(II) и Fe(III). Особый характер поведения МСМ различных типов на основе Cu(II) и Fe(III) отмечается и во многих других случаях [3] и объясняется повышенной вероятностью мономолекулярного обрыва при участии Cu(II) и Fe(III).

Процесс прививки акрилатов металлов характеризуется невысокими значениями  $E_a$  – от 42 до 55 кДж/моль, а также слабой зависимостью скорости полимеризации от наличия ингибиторов радикальных реакций.

Вероятно, обнаруженные зависимости носят более общий характер и могут быть применимы при рассмотрении прививочной полимеризации других МСМ. Действительно, показано, что кинетические кривые прививки металлохелатных мономеров – комплексов акрилатов металлов с 2,2'-дипиридилилом и 1,10-фенантролином – аналогичны [6]. При этом в основном сохраняется и порядок изменения активности металлов в прививочной полимеризации.

В условиях, аналогичных условиям прививочной полимеризации акрилатов, исследована и пострадиационная прививочная полимеризация ААм-комплексов хлоридов и нитратов металлов [5, 7]. Как и в случае акрилатов, содержание гомополимера этих МСМ в продуктах полимеризации было незначительным: в 4–8 раз меньше, чем при прививке «безметалльного» аналога – ААм. Исключение составил лишь комплекс  $MnCl_2$ , скорость термической гомополимеризации которого превышает скорость прививки.

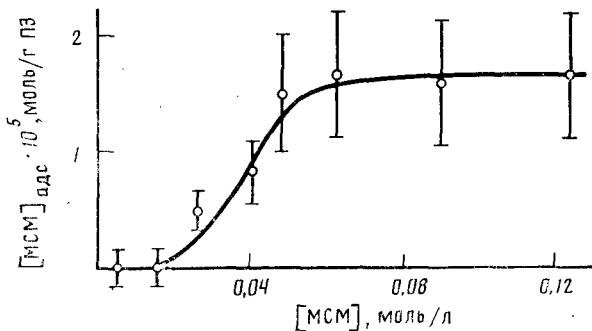


Рис. 2. Изотерма адсорбции акрилата Co(II) на ПЭ-порошке (15 мл спиртового раствора МСМ, 5 г ПЭ,  $D=200$  кДж/кг,  $I=2,8$  Дж/(кг·с),  $T=22^\circ C$ )

В отличие от прививочной полимеризации акрилатов металлов скорость прививки ААм-комплексов хлоридов металлов изменялась в следующем порядке:  $Cr(III) > Co(II) > Ni(II)$  (рис. 3). Такой порядок противоположен ряду электроотрицательностей ионов металлов. При этом значительное влияние оказывает и природа аниона комплексообразования: прививочная полимеризация  $Co(AAm)_4(H_2O)_2(NO_3)_2$  протекает со скоростью, почти в 3 раза меньшей скорости прививки комплекса  $Co(AAm)_4Cl_2$ . Характерно, что ААм-комpleксы  $Cu(II)$  в прививочной полимеризации оказались неактивными.

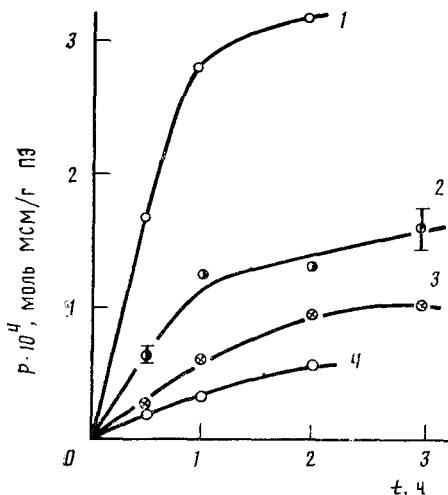


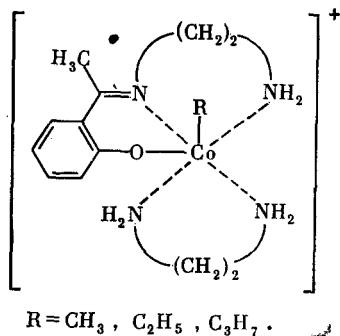
Рис. 3. Кинетические кривые вытеснения полимеров ААм-комплексов: 1 –  $Cr(AAm)_4Cl_3$ , 2 –  $Co(AAm)_4Cl_2$ , 3 –  $Ni(AAm)_4Cl_2$ , 4 –  $Co(AAm)_4(H_2O)_2(NO_3)_2$ . Спирт,  $[MCM]=0,1$  моль/л,  $T=80^\circ C$ ,  $D=200$  кДж/кг,  $I=1,4$  Дж/(кг·с)

Скорость прививки ААм-комплексов металлов пропорциональна концентрации МСМ в растворе, в то время как при прививке некоординированного ААм  $w_0 \sim [AAm]^{1,7}$ . Прививочная полимеризация ААм и его компл-

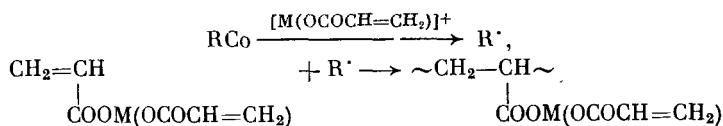
лексов характеризуется мономолекулярным обрывом растущих цепей, величины энергий активации процесса для комплексов  $\text{Co}(\text{AAm})_4\text{Cl}_2$  и  $\text{Ni}(\text{AAm})_4\text{Cl}_2$  составляют соответственно 51 и 60 кДж/моль. Подобно прививочной полимеризации акрилатов на реакцию с участием ААм-комплексов слабое влияние оказывали ингибиторы радикальных реакций. Вероятно, это связано с образованием комплексов ингибиторов с МСМ.

### III. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Проведение свободно-радикальной полимеризации МСМ при пониженных температурах затруднено из-за сложности выбора подходящего инициатора. Это связано с тем, что традиционные инициаторы используются, как правило, при повышенных температурах, а обычно применяемые при пониженных температурах окислительно-восстановительные системы могут приводить к побочным процессам. По этой причине значительный интерес представляют собой металлоорганические соединения, способные служить низкотемпературными радикальными инициаторами. Так, катионные комплексы  $\text{Co}(\text{III})$ , такие как



подвержены гомолитическому распаду по связи  $\text{Co}-\text{R}$  [8]. Это свойство было использовано для инициирования низкотемпературной полимеризации акрилатов  $M[\text{OCOCH}=\text{CH}_2]_2$ , где  $M=\text{Zn}(\text{II}), \text{Mg}(\text{II}), \text{Pb}(\text{II}), \text{Ba}(\text{II})$  в метаноле [9]. Общую схему процесса с учетом частичной диссоциации мономера и участия образовавшихся катионов  $(\text{MOCOCH}=\text{CH}_2)^+$  в распаде комплекса можно представить следующим образом:



Кинетические закономерности полимеризации, а также ее полное ингибирование соединениями, являющимися ловушками радикалов, подтверждают радикальную природу процесса. Такие инициаторы позволяют проводить полимеризацию при сравнительно низких температурах (от  $-20$  до  $10^\circ\text{C}$ ) с достаточно высокими скоростями. Следует ожидать, что продукты, получаемые в таких условиях, будут обладать высокими молекулярными массами (возможно также формирование стереоактических структур).

Другой возможный метод инициирования низкотемпературной радикальной полимеризации — радиационный. В последние годы получил распространение метод пострадиационной полимеризации при расстекловывании матрицы — переходе системы из стеклообразного состояния в переохлажденную жидкость [10]. В ряде случаев такой процесс происходит

Таблица 1

Температуры фазовых переходов 10%-ных растворов солей акриловой кислоты в этиловом спирте [11]

| Акрилат металла | $T_c$ , °C | $T_{kp}$ , °C | $T_{пл.}$ , °C |
|-----------------|------------|---------------|----------------|
| Ni(II)          | -173       | -             | -              |
| Co(II)          | -173       | -138          | -118           |
| Cu(II)          | -171       | -143          | -118           |
| Mn(II)          | -171       | -138          | -118           |
| Cr(II)          | -171       | -138          | -118           |

с высокими скоростями, выход полимеров при этом количественный. Это обусловлено резким изменением молекулярной подвижности реагентов при фазовых превращениях.

При охлаждении до  $-196^{\circ}\text{C}$  10%-ные спиртовые растворы акрилатов Co(II), Ni(II), Cr(III), Mn(II) и Cu(II) полностью стекаются. При разогреве их наблюдается расстекловывание и, за исключением акрилата Ni(II), кристаллизация и плавление (табл. 1) [11]. При разогреве в калориметре облученного при  $-196^{\circ}\text{C}$  стеклообразного раствора акрилата Ni(II) сразу же после «ступеньки» расстекловывания наблюдается теплоизделие, связанное с полимеризацией МСМ (рис. 4). Полимер выделяется в собственную фазу, в результате чего концентрация мономера уменьшается, а на калориметрической кривой разогрева наряду с экзотермическим пиком полимеризации наблюдается эндотермический пик кристаллизации и эндотермический пик плавления.

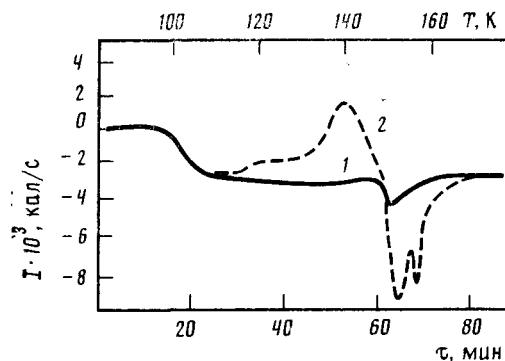


Рис. 4. Калориметрическая кривая разогрева 10%-ного спиртового раствора акрилата Ni(II) до облучения (1) и после облучения (2).  $D=100$  кДж/кг,  $T=-196^{\circ}\text{C}$

Пострадиационная полимеризация ААм-комплексов хлоридов и нитратов Co(II) и Ni(II) протекает аналогично (рис. 5). Следует при этом отметить, что калориметрические кривые разогрева нерадиолизованных МСМ отличаются от классических кривых для стеклообразного состояния, что может быть связано с образованием и перестройкой различных комплексов этого МСМ с этанолом. Выход полимера в данном случае достигает 45%, молекулярная масса оказалась низкой —  $\bar{M}_n=5600$  (для сравнения, для полиакриламида, полученного полимеризацией ААм в аналогичных условиях,  $\bar{M}_n=8700$ ).

Исследование полимеров, полученных в условиях расстекловывания радиолизованных спиртовых матриц, показало преобладающее формирование синдиотактических структур. Так, полиакриловая кислота, полученная гидролизом продукта полимеризации акрилата Co(II), содержит до 60% синдиотактической фракции (табл. 2), в то же время соответствующая фракция полиакриловой кислоты, полученной полимеризацией АК в тех же условиях, составляла всего 25–30%.

Таблица 2

**Фракционный состав ПАК, полученной полимеризацией акриловой кислоты, и выделенной из продукта полимеризации акрилата Со(II) [11]**

| Фракция            | Селективный растворитель     | Доля фракции, % |          |
|--------------------|------------------------------|-----------------|----------|
|                    |                              | ПАК             | ПАК (Со) |
| Синдиотактическая  | Диоксан—вода (80 : 20 об. %) | 25–30           | 45–60    |
| Атактическая       | Диоксан                      | 60–65           | 10–20    |
| Нерастворимый гель | —                            | 10–15           | 20–30    |

#### IV. ТВЕРДОФАЗНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ В СОЧЕТАНИИ С ДЕФОРМАЦИЕЙ СДВИГА

Полимеризация в условиях высокого давления и деформации сдвига, реализуемая в аппарате типа наковальни Бриджмена, весьма эффективна для осуществления превращения твердых мономеров [12], среди которых МСМ — один из самых интересных. Реакционная способность акрилатов металлов в этом процессе такова, что высокие степени превращения достигаются уже при давлениях от 500 до 1000 МПа и углах поворота наковален от 100 до 200° [13, 14] (рис. 6).

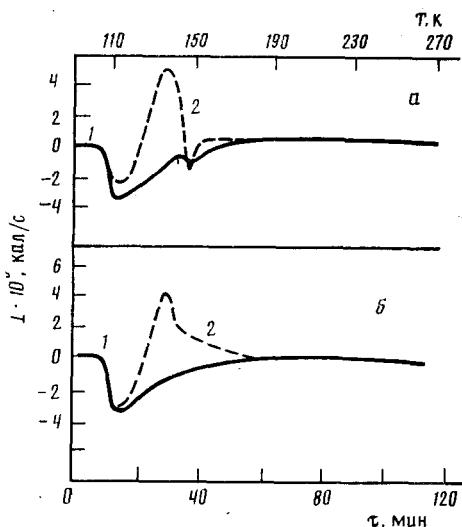


Рис. 5. Калориметрические кривые разогрева 10%-ных спиртовых растворов  $\text{Ni}(\text{AAm})_4\text{Cl}_2$  (а) и  $\text{Co}(\text{AAm})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{NO}_3)_2$  (б) до облучения (1) и после облучения (2)  $D=100$  кДж/кг,  $I=100$  кДж/(кг·ч),  $T=-196^\circ\text{C}$

Исследование полимеризации акрилатов переходных металлов в аналогичных условиях позволило предположить участие в этом процессе иона металла. Так, обработка акрилата Fe(III) под давлением 2 ГПа приводит к появлению в мёссбауэровском спектре наряду с изначальным дублетом  $\text{Fe}^{3+}$  (сдвиг относительно  $\text{SnO}_2$ )  $\delta=0,76$  мм/с и расщеплением  $\Delta=0,65$  мм/с (рис. 7, кривая 1) двух дополнительных дублетов с  $\delta=-1,35$  мм/с,  $\Delta=2,22$  мм/с и  $\delta=1,44$  мм/с,  $\Delta=2,62$  мм/с (рис. 7, кривые 3, 4) [15]. Сравнение мёссбауэровских спектров  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  показало, что новые линии в спектрах акрилата Fe(III), появляющиеся после обработки его под давлением, соответствуют акрилату Fe(II). Это свидетельствует о частичном восстановлении  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$ .

Полимеризация ряда виниловых мономеров, протекающая при пластическом течении под давлением, сопровождается возрастанием напряжения

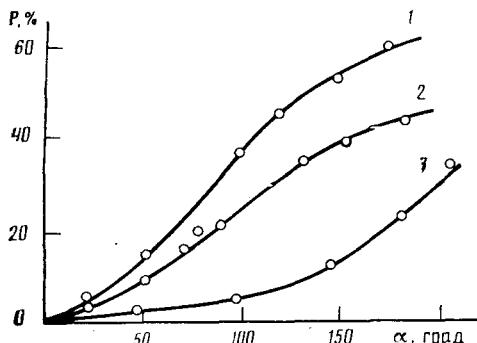


Рис. 6. Выход полимеров как функция угла поворота наковален  $\alpha$  в условиях высокого давления в сочетании со сдвиговыми деформациями. Давление – 160 МПа, мономеры – акрилаты металлов: 1 – Ba(II), 2 – Pb(II), 3 – Zn(II)

течения по мере накопления полимера [12]. Этот эффект может быть использован для опосредованной оценки реакционной способности однотипных мономеров. На рис. 8 приведены зависимости напряжения течения ( $\sigma$ ) от величины деформации (угла поворота наковален  $\alpha$ ) для некоторых ААм-комплексов [16]. Из полученных данных видно, что наиболее сильная динамика присуща для комплекса  $\text{Co}(\text{AAm})_4\text{Cl}_2$ , а наиболее слабая – для  $\text{Cu}(\text{AAm})_4(\text{NO}_3)_2$ . Следует отметить совсем необычный характер

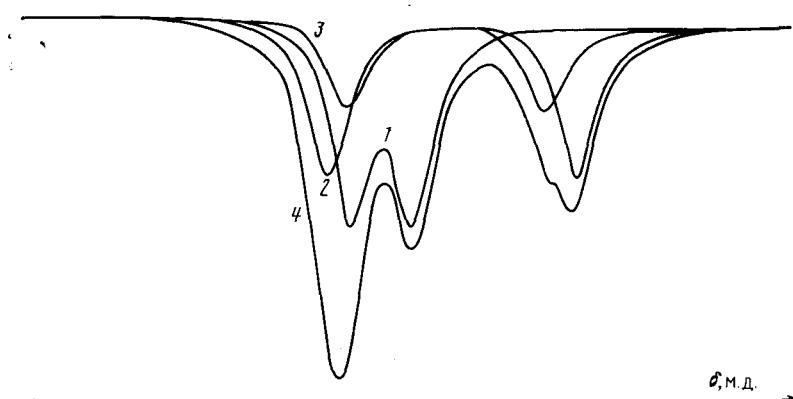
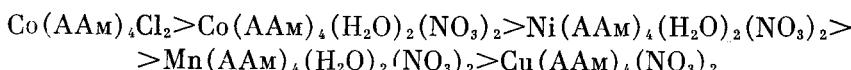


Рис. 7. Мёссбауэрские спектры акрилата Fe(III), 1 – до обработки, 2, 3 – возникающие в результате обработки дублеты, 4 – суммарный спектр после обработки. Давление – 2 ГПа, угол поворота наковален –  $600^\circ$

зависимости, найденной для  $\text{Fe}(\text{AAm})_4(\text{NO}_3)_3$ . На основе полученных зависимостей можно выстроить гипотетический ряд активности ААм-комплексов:



Рассматриваемый метод применим и для проведения сополимеризации МСМ. Так, эффективно протекает сополимеризация акрилатов, а также ААм-комплексов нитратов Y(III), Ba(II) и Cu(II) [17]. Следует отметить, что метод высокого давления в сочетании со сдвиговыми деформациями оказался единственным способом введения в состав сополимера МСМ на основе Cu(II), обычно малоактивного в полимеризационных превраще-

ниях. Синтезированные терсополимеры были использованы как полимерные основы для получения высокотемпературной сверхпроводящей керамики с хорошими характеристиками.

## V. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Электрохимическая полимеризация МСМ является уникальным методом получения пленок, содержащих окислительно-восстановительные центры в каждом повторяющемся звене. Окислительно-восстановительная проводимость позволяет расти такой пленке непрерывно, так как ее внешняя граница может реагировать как электронопередаточный посредник на границе пленка—раствор.

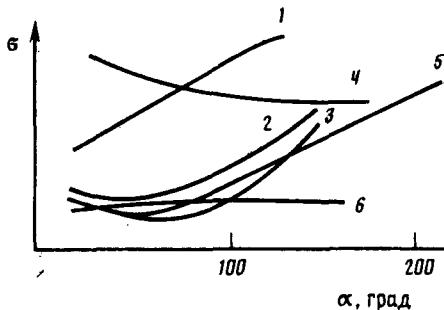
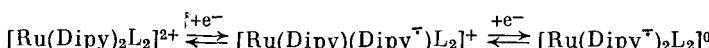


Рис. 8. Зависимость напряжения течения от величины деформации для ААм-комплексов: 1 —  $\text{CoCl}_2$ , 2 —  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , 3 —  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , 4 —  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , 5 —  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ , 6 —  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Особенности электрохимической полимеризации наиболее подробно рассмотрены на примере довольно многочисленной группы перхлоратных и гексафторфосфатных смешанно-лигандных комплексов Ru(II), Os(II) и Fe(II) [18–21]. В качестве лигандов были применены 4-винилпиридин и другие более сложные пиридинсодержащие мономеры — производные циннаматов, стильбазола и т. п., а также полипиридиновые насыщенные лиганды (2,2'-дипиридилил, 2,2',2''-трипиридилил, 1,10-фенантролин и др.).

Полимеризацию проводили в 0,1 М растворе тетраэтиламмоний перхлората в ацетонитриле многократным циклическим изменением потенциала Pt-электрода вблизи значения, соответствующего восстановлению лиганда. При этом образуются однородные ровные пленки полимера. Для большинства исследованных МСМ первым этапом электрохимической полимеризации является образование анион-радикала за счет перехода электрона на  $\pi^*$ -орбиталь насыщенного лиганда.



Далее происходит передача электрона на ненасыщенный лиганд по внутримолекулярному механизму либо по реакции диспропорционирования. Многократное повторение этих реакций приводит к получению полимера.

Значительный интерес представляет исследование электрохимической полимеризации комплексно-связанного ААм. Однако большинство работ выполнено пока при использовании в качестве комплексообразователей хлоридов непереходных металлов, таких как  $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{AlCl}_3$  [22–24]. При этом отмечается, что процесс полимеризации ААм в водных растворах в присутствии нитратов, перхлоратов и сульфатов невозможен. Однако недавно появилось сообщение об эффективном протекании электрохимической полимеризации ААм в неводных средах в присутствии нитрата, а также перхлората Co(II) [25]. Реакцию проводили в ДМФА, в котором полимер осаждался, и в ДМСО, в котором реакционная система оставалась гомогенной. Оказалось, что в ДМСО скорость процесса на порядок выше, чем в ДМФА. Кинетическое уравнение процесса выглядит следующим образом:

$$w_n = K [\text{AAm}]^{1,5} [\text{Co}(\text{NO}_3)_2] I^{0,5}$$

Для объяснения такой зависимости было предположено, что в реакции роста цепи участвуют сразу два вида мономеров: свободный ААм и ААм в составе комплекса с нитратом Co(II). Подтверждением этому служит сравнительно небольшое содержание  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  в полимере — 6–10 мас. %. Особенностью данного процесса является возможность получения поликариламида очень высокой молекулярной массы — свыше 2 500 000. Добавка *n*-бензохинона приводит к ингибираванию реакции, что указывает на радикальный характер процесса. Интересно отметить, что реакция полимеризации не идет в присутствии хлорида Co(II). Вероятнее всего, это свидетельствует о неучтенной авторами работы [25] возможности участия  $\text{NO}_3^-$ -группы в инициировании процесса.

## VI. МАТРИЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Полимеризация МСМ в матрице инородного полимера или другого соединения открывает значительные возможности для модификации свойств различных материалов. Возможны различные варианты такого процесса, среди которых полимеризация в расплаве полимера как в реакционной среде представляется одной из самых эффективных. Так, исследована полимеризация акрилатов и акриламидных комплексов нитратов Zn(II) и Ni(II) в расплаве ПЭ высокой плотности [26]. Металлосодержащие мономеры вводили в полимер из раствора в метаноле, полимеризацию осуществляли в пресс-форме при 190° С, давлении 15 МПа и времени выдержки 5 мин. Было установлено, что введение в ПЭ уже 0,5 мас. % акрилата Zn(II) приводит к полному исчезновению его текучести при 190° С. Однако введение в систему даже 10 мас. % МСМ приводило лишь

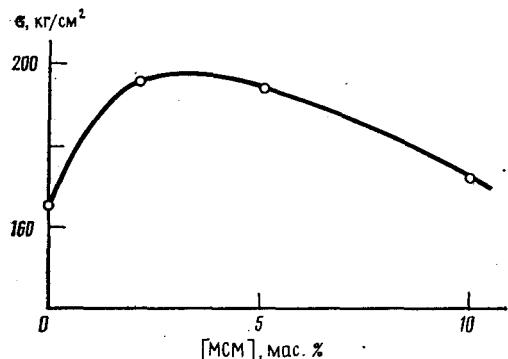
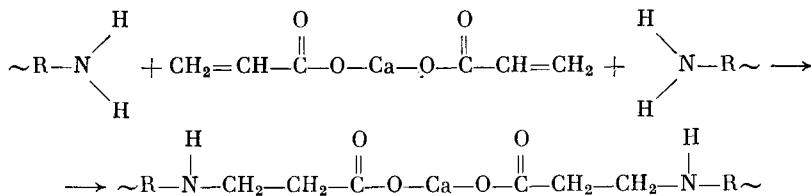


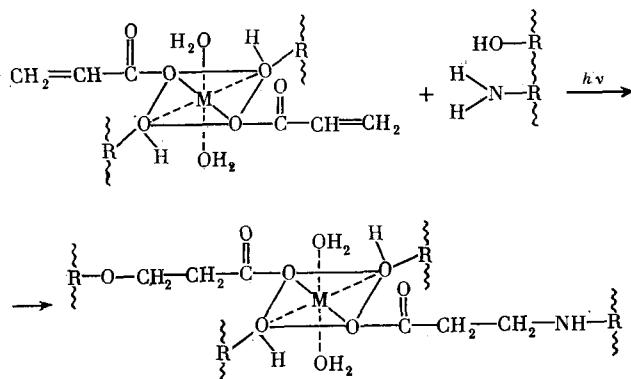
Рис. 9. Зависимость разрывной прочности ( $\sigma$ ) продукта полимеризации акрилата Zn(II) в расплаве ПЭ высокой плотности от содержания МСМ

к незначительному увеличению температуры плавления — от 131 до 135° С, кристалличность полимера при этом не изменялась. Это свидетельствует о сшивании в ходе полимеризации акрилата аморфной фазы ПЭ. Сшивание полимера характеризуется резким снижением относительного удлинения (при содержании 0; 2; 5 и 10 мас. % акрилата Zn(II) его значение составляет 790, 20, 10 и 2 % соответственно), разрывная прочность модифицированного полимера достигает максимального значения при добавлении 2–5 мас. % МСМ (рис. 9).

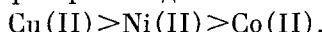
Интересные результаты были получены при исследованиях лазерохимической полимеризации акрилатов Ca(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) в матрице желатины [27–29]. Использование добавки акрилата металла в матрицу желатины позволяет регистрировать голографическую информацию с помощью излучения лазера. Полученные таким образом голограммы обладают более высокой дифракционной эффективностью и разрешающей способностью по сравнению с традиционными голограммами. Процесс сшивки желатины акрилатом Ca(II) можно представить следующим образом:



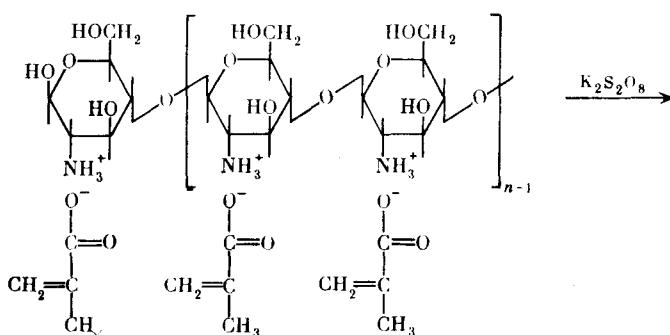
Аналогичный процесс с участием акрилатов переходных металлов протекает более сложно и включает предварительное образование макрокомплексов МСМ и желатины, что подтверждается данными ИК-спектроскопии и электронной спектроскопии. Схема фотохимического структурирования таких комплексов выглядит следующим образом:

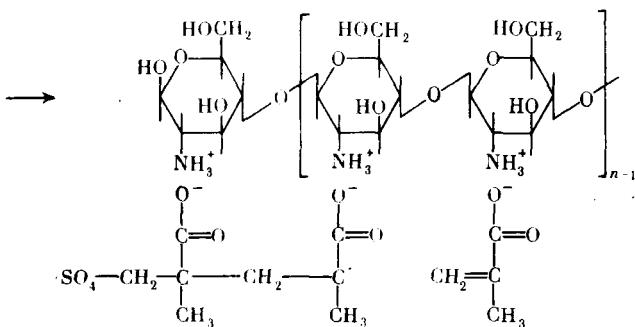


Чувствительность к поглощению излучения макрокомплексами зависит от природы переходного металла, аналогичным образом изменяется и плотность шивок (числа раскрытых двойных связей):



Матричные эффекты были обнаружены при исследовании полимеризации метакрилата натрия в водном растворе в присутствии ацетата хитозана (мольное соотношение звеньев хитозана и МСМ равно 1 : 1), инициированной  $K_2S_2O_8$  [30]. Скорость процесса описывается уравнением:  $w_n = K[M]^{0.8}[K_2S_2O_8]^0$  до  $[K_2S_2O_8] < 3.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л и  $w_n = K[M]^{1.8}[K_2S_2O_8]^{1.8}$  при  $[K_2S_2O_8] > 3.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, тогда как в присутствии низкомолекулярного аналога хитозана — гидрохлорида глюкозамина —  $w_n$  изменяется линейно с концентрацией инициатора. Молекулярная масса полиметакрилата натрия линейно возрастает с конверсией, полимеризация отличается быстрым инициированием и имеет безобрывный характер, а полимер содержит одну группу  $SO_4^2-$  на цепь. Все это свидетельствует о матричном характере полимеризации МСМ, происходящей путем включения в полимерную цепь молекул акрилата, связанных со звеньями хитозана ионными и гидрофобными связями по схеме:





## VII. ФРОНТАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В РАСПЛАВЕ

При исследовании свойств комплексов состава  $M(AAm)_4(H_2O)_2(NO_3)_2$ , где  $M=Mn(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$  и  $Zn(II)$ , было неожиданно обнаружено, что термическая полимеризация этих мономеров легко осуществляется в самораспространяющемся (фронтальном) режиме без введения каких-либо инициаторов или активаторов [31]. Методика проведения фронтальной полимеризации заключается в кратковременном нагреве дна ампулы с образцом МСМ. После прекращения «зажигания» наблюдается само-распространение границы изменения окрашивания вещества — фронта полимеризации. Обнаруженное явление — первый описанный случай термически инициированной фронтальной полимеризации. При этом реакция протекает в наиболее мягких из известных для процессов такого рода условиях: спрессованные при небольших давлениях порошки мономера, отсутствие специально вводимого инициатора или активатора, сравнительно невысокие температуры «зажигания» ( $120$ — $180^\circ C$ ), проведение реакции при нормальном давлении. На рис. 10 приведены зависимости скорости распространения фронта при полимеризации  $Co(AAm)_4(H_2O)_2 \cdot (NO_3)_2$  от времени процесса с момента «зажигания» при различных температурах зажигания. Как видно из рисунка, кинетические зависимости состоят из двух участков, соответствующих неуставновившемуся и стационарному режимам распространения фронта полимеризации. В зависимости от температуры зажигания значения скорости процесса в предста-ционарном режиме могут быть выше или ниже, чем стационарная скопость распространения фронта  $w_{fr}$ .

Значительное воздействие на процесс фронтальной полимеризации оказывают добавки радикальных ингибиторов. Так, введение в полимеризую-

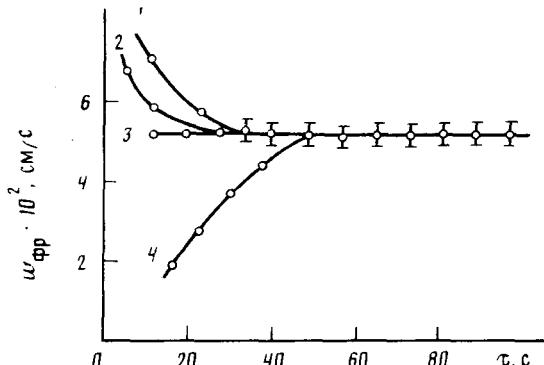


Рис. 10. Зависимость скорости движения фронта при полимеризации  $Co(AAm)_4(H_2O)_2 \cdot (NO_3)_2$  от температуры «зажигания» и времени процесса (диаметр ампулы с образцом  $d=4$  мм,  $\rho=1,02$  г/см $^3$ ). Температура зажигания  $^\circ C$ : 1 — 300, 2 — 250, 3 — 180, 4 — 120

щуюся систему 2,2,4,4-тетраметилпиперидин-1-оксила приводит практически к линейному снижению скорости  $w_{\text{фр}}$ , а при значениях концентраций этого ингибитора  $\geq 0,1$  мас.% фронтальный процесс полностью прекращается. Эффективное ингибирование процесса свидетельствует о радикальном механизме термически инициированной фронтальной полимеризации. Оценка числа активных центров, ведущих процесс, дает величину, не превышающую  $3,0 \cdot 10^{-3}$  моль/моль МСМ.

Исследование влияния на скорость фронтальной полимеризации  $M(\text{ААм})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2$  природы металла-комплексообразователя показало, что  $w_{\text{фр}}$  уменьшается в следующем ряду:  $\text{Co}(\text{II}) > \text{Ni}(\text{II}) > \text{Mn}(\text{II}) > \text{Zn}(\text{II})$ .

Следует подчеркнуть, что протекание полимеризации во фронтальном режиме в настоящее время обнаружено только для ААм-комплексов нитратов Mn(II), Co(II), Ni(II) и Zn(II). Некоординированный ААм, ААм-комpleксы нитратов Cu(II) и Fe(III), хлоридов, бромидов, перхлоратов переходных металлов, а также комплекс нитрата Co(II) с 4-винилпиперидином в аналогичных условиях не полимеризуются несмотря на широкое варьирование параметров процесса. Таким образом, обнаруженное свойство ААм-комплексов нитратов Mn(II), Co(II), Ni(II) и Zn(II) является уникальным, аналогов которому пока не найдено.

Исследование термической полимеризации данных МСМ методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показало, что процесс протекает с высокой скоростью с участием всех четырех ненасыщен-

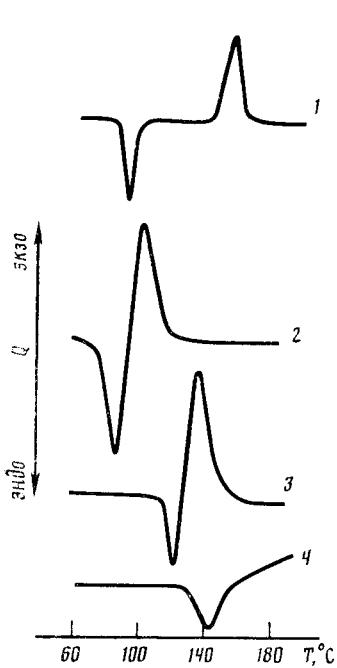


Рис. 11

Рис. 11. Кривые ДСК акриламида и его комплексов: 1 – ААм, 2 –  $\text{Co}(\text{ААм})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2$ , 3 –  $\text{Cu}(\text{ААм})_4(\text{NO}_3)_2$ , 4 –  $\text{Ni}(\text{ААм})_4\text{Cl}_2$

Рис. 12. Кривые ДСК комплекса  $\text{Ni}(\text{ААм})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2$  при различных содержаниях 2,2,4,4-тетраметилпиперидин-1-оксила (в мас. %): 1 – 0 (в отсутствие ингибитора), 2 – 0,35, 3 – 0,9, 4 – 8,5

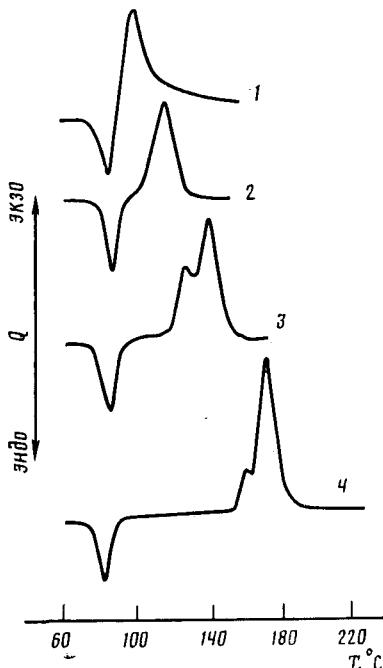


Рис. 12

ных лигандов ААм, при этом выход полимера достигает 100% [32]. Реакция протекает при неожиданно низких температурах (80–100°C) и характеризуется тем, что происходит непосредственно в области плавления комплекса (рис. 11, кривая 2). В то же время нагревание комплексов  $\text{Cu}(\text{AAm})_4(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Fe}(\text{AAm})_4(\text{NO}_3)_3$  сопровождается эффективным окислением органической части ААм-комплекса, инициируемым, очевидно, разложением нитратных групп (рис. 11, кривая 3).

Добавление к  $\text{Ni}(\text{AAm})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2$  ингибитора радикальных реакций предотвращает полимеризацию непосредственно в области плавления МСМ (рис. 12), а при определенных концентрациях ингибитора ( $\geq 0,9$  мас.%) приводит к интенсивному разложению нитрата с окислением органической части комплекса. Два пика на кривой тепловыделения (рис. 12, кривые 3 и 4) можно, вероятно, объяснить наличием двух процессов: частичной полимеризации (низкотемпературный пик) и разложения нитрата с окислением органической части комплекса (высокотемпературный пик).

Был сделан вывод о том, что в области температур больше 130°C нитраты Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) и Fe(III) в составе мономерных ААм-комплексов термически нестабильны. Однако эти комплексы, заключенные в результате процесса полимеризации в полимерную матрицу, остаются стабильными вплоть до 200°C, т. е. полимерная матрица в заметной степени препятствует их разложению.

Интересно отметить, что ААм-комpleксы нитратов Mn(II), Co(II), Ni(II) и Zn(II) способны вовлекать в термическую сополимеризацию другие мономеры. Так, эффективно протекает сополимеризация ААм-комплексов с некоординированным ААм (рис. 13). При этом при соотношениях  $[\text{ААм}]:[\text{МСМ}] < 4$  термическая сополимеризация регистрируется на термограмме в виде одного пика (рис. 13, кривая 2), как и в случае исходного комплекса (кривая 1). При соотношениях  $[\text{ААм}]:[\text{МСМ}] > 4$  на термограммах в области полимеризации появляется высокотемпературное плечо, относящееся, очевидно, к полимеризации некоординированного ААм (кривая 4).

На термограммах смесей ААм и МСМ в области полимеризации появляется высокотемпературное плечо, относящееся, очевидно, к полимеризации некоординированного ААм (кривая 4).

Элементный анализ продуктов фронтальной полимеризации показал, что полученные полимеры по своему составу практически идентичны исходным МСМ. Среднемассовая молекулярная масса полиакриламида, выделенного из полимерных ААм-комплексов нитратов Co(II) и Ni(II) после удаления соединения металла, составила  $9,88 \cdot 10^5$  и  $4,14 \cdot 10^5$  соответственно, что в 100 и 200 раз выше молекулярной массы полимера, полученного в случае радикально-инициированной полимеризации  $\text{Co}(\text{AAm})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2$  в воде.

Предложена следующая схема инициирования процесса с участием продуктов частичного разложения нитратов:

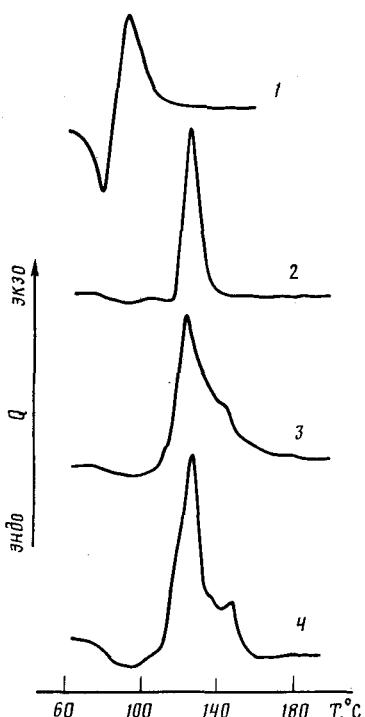
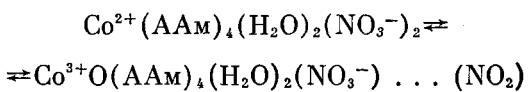
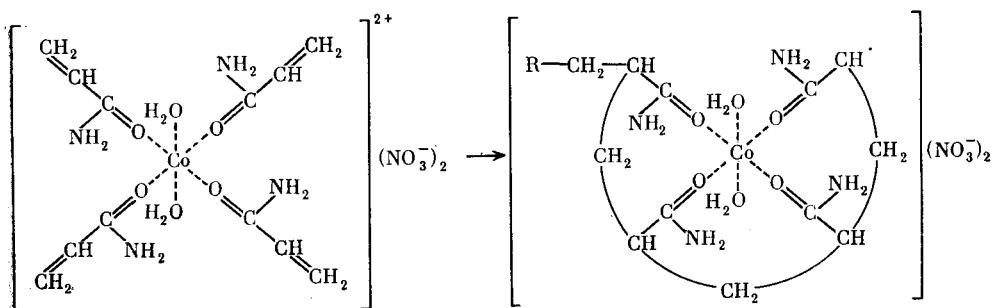


Рис. 13. Кривые ДСК смесей  $\text{Ni}(\text{AAm})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2$  и ААм различного состава. Отношение  $[\text{ААм}]:[\text{МСМ}]$ : 1 – 0, 2 – 2,0, 3 – 4,0, 4 – 7,1



Высокое значение константы скорости роста при полимеризации ААм-комплексов нитратов названных металлов, вероятно, достигается за счет благоприятного стерического расположения молекул ААм вокруг металла-комплексообразователя. Рост полимерной цепи в этом случае можно представить следующим образом [33]:



Полимерная цепь как бы закручивается по четырем ААм-группам комплекса. Далее, очевидно, происходит передача цепи следующей «заготовке».

### VIII. СПОНТАННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Способностью к термической полимеризации не исчерпываются особенности свойств ААм-комплексов нитратов металлов. Как оказалось. ААм-комплексы нитратов таких металлов, как Cr(III), Bi(III), Pb(II), Ca(II), Er(III), Nd(III) спонтанно полимеризуются в концентрированных водных растворах уже при комнатной температуре на стадии их синтеза и в мономерном состоянии не выделяются [34, 35]. Содержащаяся в исходной смеси вода удерживается в образующемся полимере, что позволяет исследовать процесс полимеризации с помощью измерения диэлектрических свойств системы. Как видно из рис. 14, диэлектрическая проницаемость реакционных систем на основе ААм и нитратов Cr(III) и Bi(III) резко снижается в первые 10–30 мин после образования комплекса, после чего как  $\epsilon'$  (действительная часть диэлектрической проницаемости), так и  $\epsilon''$  (мнимая часть) изменяются медленно.

Кинетика процесса спонтанной полимеризации была исследована калориметрическим методом [36]. Было обнаружено, что на его протекание существенное влияние оказывает состав реакционной смеси. Как видно из рис. 15, кинетические кривые, описывающие полимеризацию ААм в присутствии  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  при различных соотношениях  $[\text{ААм}] : [\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$  в большинстве случаев аналогичны, за исключением соотношения 5 : 1. В последнем случае процесс протекает со значительно большей начальной скоростью и характеризуется более быстрым замедлением. Похожий ход кривых (хотя и менее ярко выраженный) наблюдается и при добавлении в систему небольшого количества воды (рис. 15, б). Можно предположить, что в этом случае состав полимеризующегося комплекса отвечает соотношению  $[\text{ААм}] : [\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}] = 5 : 1$ .

Интересно отметить, что количество тепла, выделившегося в процессе полимеризации при  $20^\circ\text{C}$  через 3–6 ч после его начала, составляет лишь 20–25 % от расчетного значения. Это может свидетельствовать о том, что на начальной стадии процесса в реакции задействована лишь сравнительно небольшая часть молекул ААм. При комнатной температуре процесс окончательно завершается лишь через 1–2 суток и уже в твердой фазе, поэтому вторую его стадию зарегистрировать не удается. Она становится

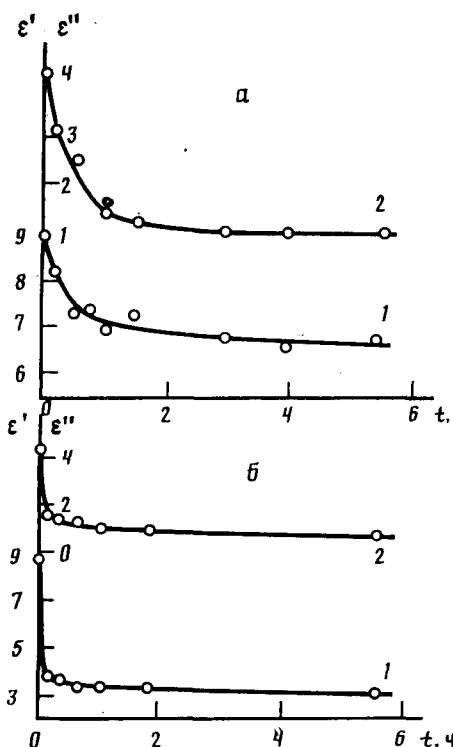


Рис. 14

Рис. 14. Зависимость изменения диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  (кривая 1) и  $\epsilon''$  (кривая 2) от времени при спонтанной полимеризации в системах [ААм] –  $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$  (*a*) и [ААм] –  $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$  (*b*).  $T = 20^\circ\text{C}$ , мольное отношение [ААм] :  $[\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}] = 5 : 1$

Рис. 15. Зависимость скорости тепловыделения от времени процесса спонтанной полимеризации ААм в присутствии  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  при различном составе реакционной смеси *a* –  $20^\circ\text{C}$ , 0,516 г ААм, [ААм] :  $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ : 2,0 (1), 3,0 (2), 4,0 (3), 5,0 (4), 6,0 (5); *б* –  $20^\circ\text{C}$ , 0,516 г ААм, 0,10 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , [ААм] :  $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ : 3,0 (1), 4,0 (2), 5,0 (3), 6,0 (4), 8,0 (5)

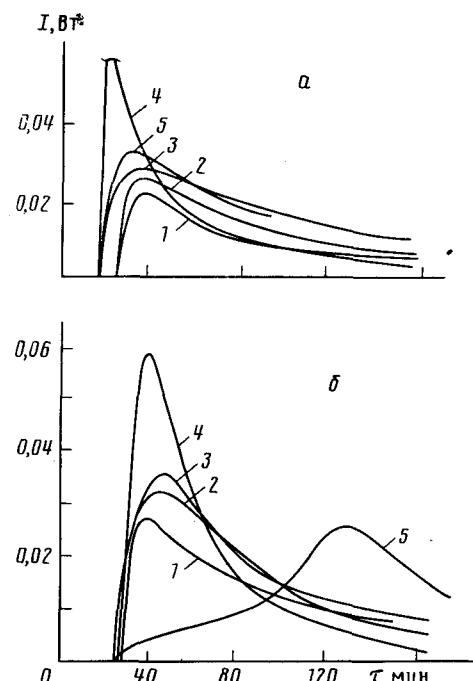


Рис. 15

заметной при повышении температуры, когда скорость процесса увеличивается (рис. 16). Так, при  $60^\circ\text{C}$  реакция полностью заканчивается практически за 2 ч. Дальнейшее повышение температуры до  $70^\circ\text{C}$  вызывает разложение нитратной группы соли металла с последующим окислением органической части комплекса.

Исследование спонтанной полимеризации ААм-комплексов нитрата  $\text{Cr(III)}$  в присутствии ингибитора радикальных реакций – 2,2,4,4-тетраметилпиперидин-1-оксила – показало, что данный процесс имеет радикальную природу. Исходя из полученных данных была произведена оценка скорости инициирования реакции, которая оказалась равной  $4 \cdot 10^{-9}$  моль/с. Довольно неожиданной является зависимость скорости процесса от количества добавленной в систему воды: наблюдается практически тот же эффект, что и при введении в систему ингибитора – сдвиг во времени начала реакции, а также снижение его начальной скорости. Очевидно, для протекания процесса спонтанной полимеризации существенное значение имеет стерическая близость полимеризующихся комплексов.

При исследовании свойств продукта, образующегося при спонтанной полимеризации системы ААм –  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , было установлено, что он содержит две фракции, одна из которых растворяется в воде при комнат-

ной температуре, другая — нет. При этом нерастворимая часть продукта представляет собой практически чистый (без соединения металлов) поликариламид. Можно предположить, что при спонтанной полимеризации имеет место образование сверхвысокомолекулярного полимера.

При спонтанной полимеризации комплексно-связанного ААм имеются широкие возможности для регулирования свойств получаемого продукта

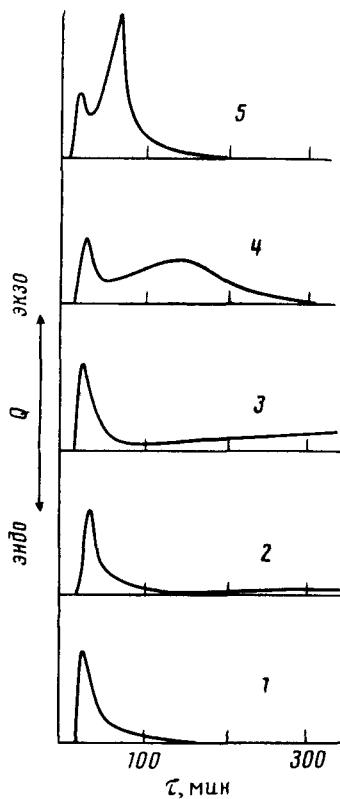


Рис. 16. Зависимость скорости тепловыделения от времени процесса спонтанной полимеризации ААм в присутствии  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  при различных температурах реакции ( $^{\circ}\text{C}$ ): 1 — 20, 2 — 30, 3 — 40, 4 — 50, 5 — 60.  $m_{\text{AAm}} = 0,516$  г,  $m_{\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 0,574$ ,  $[\text{AAm}] : [\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}] = 5 : 1$

за счет вовлечения в процесс других сомономеров. Эта возможность была продемонстрирована на примере системы ААм —  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_2 = -\text{CH}-\text{COOH}$ . Процесс спонтанной сополимеризации является более медленным, чем гомополимеризации — реакция заканчивается лишь через 5—7 суток. При этом продукт обладает лучшими прочностными свойствами. Показана также возможность получения в аналогичном процессе сополимеров ААм-комплекса нитратов металлов с N,N-метилен-бис-акриламидом, метакриловой кислотой и N-винилпирролидоном.

Механизм спонтанной полимеризации ААм, комплексно-связанного с нитратами металлов, во многом пока неясен. Однако тот факт, что реакция протекает только при применении нитратных солей, позволяет предположить участие в инициировании нитратных групп.

В отличие от рассмотренного выше случая процесс спонтанной полимеризации комплексно-связанных с хлоридом Mn(II) винилазолов —  $\text{Mn}(\text{винилбензимидазол})_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Mn}(\text{винилбензтриазол})\text{Cl}_2$  — в ДМФА прекращался уже при 15%-ной конверсии МСМ [37]. Реакция ингибиравалась *n*-бензохиноном, ее протекание сильно зависело от наличия в системе кислорода воздуха: скорость реакции значительно возрастала при насыщении реакционной смеси кислородом, а в отсутствие кислорода процесс спонтанной полимеризации не наблюдался вообще. Высказано пред-

положение об инициировании реакции ионами  $Mn^{3+}$ , образующимися в результате частичного окисления  $Mn^{2+}$ . Ионы  $Mn^{3+}$ , координируемые ДМФА, вероятно, могут восстанавливаться винилазолом, генерируя радикалы, приводящие к инициированию спонтанной полимеризации.

## IX. ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С ОДНОВРЕМЕННЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Чрезвычайно интересной следует признать недавнюю патентную публикацию [38], согласно которой фотополимеризация акрилата  $UO_2(II)$  в спиртовой среде осуществлялась при одновременном воздействии высокointенсивного магнитного поля (10 кГс). Оказалось, что процесс проходит с несоизмеримо большей скоростью в случае изотопа  $^{235}U$ , чем  $^{238}U$ . Полученный таким образом нерастворимый полимер содержит до 50% этого изотопа урана (природное содержание изотопов  $^{238}U$  — 99,3%,  $^{235}U$  — 0,7%). Характерно, что в отсутствие магнитного поля фотополимеризация не идет, что связывают с особенностями магнитных свойств изотопов урана, в том числе наличия магнитного диполя у  $^{235}U$ . Таким образом, реакция полимеризации акрилата  $UO_2(II)$  может быть использована для разделения изотопов урана. Следует отметить, что это пока единственный пример влияния изотопного состава входящего в мономер иона металла на полимеризационные свойства МСМ.

## X. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как видно из приведенного материала, для полимеризации МСМ ионного и донорно-акцепторного типов используются самые различные нетрадиционные методы. Следует отметить, что полимеризационные свойства (мет)акрилатов металлов изучены довольно хорошо. Тем не менее вовлечение таких мономеров в полимеризацию нетрадиционными методами позволяет более полно представить их полимеризационные свойства. Что же касается акриламидных комплексов нитратов металлов, то они до недавнего времени практически не исследовались. В настоящее время отмечается всплеск исследований в области полимеризационных превращений комплексов традиционных виниловых мономеров с нитратами металлов. Этот класс МСМ оказался весьма интересным ввиду совместного присутствия в одной молекуле катиона металла, нитрат-аниона и реакционноспособной двойной связи. Такой «симбиоз» может приводить, как видно из изложенного выше материала, к самым неожиданным эффектам. Так, в процессах фронтальной и спонтанной полимеризации принимают участие исключительно МСМ на основе нитратов металлов. Следует отметить также, что при синтезе, хранении или полимеризации комплексов  $M(NO_3)_3L_3$ , где  $M=Fe(III)$ ,  $Cr(III)$ ,  $Co(III)$ ,  $L$  — винилсульфоксид, происходит их спонтанное взрывное разложение с образованием оксидов азота, серы, металлов и коксообразных продуктов [39]. Термовой взрыв обусловлен спонтанной полимеризацией пространственно-организованных мономерных заготовок, образующихся в результате самоассоциации МСМ за счет ван-дер-ваальсовых и координационных взаимодействий.

В последние годы интенсивно развиваются нетрадиционные подходы к синтезу металлокомплексных полимеров. В первую очередь это вызвано стремлением ослабить воздействие побочных факторов, имеющих место при традиционном инициировании. Однако следует помнить, что необходим дифференцированный подход к выбору метода полимеризации МСМ с учетом специфики их строения и свойств.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Помогайло А. Д., Савостьянов В. С. // Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 1698.
2. Ponomailo A. D., Savostyanov V. S. // J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys. 1985. V. 25C. P. 375.

3. Помогайло А. Д., Савостьянов В. С. Металлсодержащие мономеры и полимеры на их основе. М.: Химия, 1988. 384 с.
4. Савостьянов В. С., Помогайло А. Д., Крицкая Д. А., Пономарев А. Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 45.
5. Savostyanov V. S., Ponomogailo A. D., Kritskaya D. A., Ponomarev A. N. // J. Polymer. Sci. Polym. Chem. 1989. V. 27. P. 1935.
6. Уфлянд И. Е., Ильченко И. А., Кокорева И. В. и др. // Тез. докл. XVII Всесоюз. Чугаевского совещ. по химии комплексных соединений. Минск, 1990. Ч. 1. С. 64.
7. Савостьянов В. С., Помогайло А. Д., Крицкая Д. А., Пономарев А. Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 353.
8. Levitin I. Ya., Vol'pin M. E. // J. Mol. Catal. 1984. V. 23. P. 315.
9. Селенова Б. С., Майдинов М. Р., Помогайло А. Д. и др. // Тез. докл. XVI Всесоюз. Чугаевского совещ. по химии комплексных соединений. Красноярск, 1987. Ч. 2. С. 641.
10. Баркалов И. М. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 2. С. 362.
11. Майдинов М. Р., Джардимилиева Г. И., Селенова Б. С. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 11. С. 2507.
12. Жаров А. А. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 236.
13. Джардимилиева Г. И., Жорин В. А., Ивлева И. Н. и др. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287. № 3. С. 654.
14. Арутюнян Х. А., Селенова Б. С., Ушаков Е. Н. // IX Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. Алма-Ата, 1986. Программа. С. 8.
15. Джардимилиева Г. И., Жорин В. А., Помогайло А. Д. // Изв. АН СССР. Сер. хим. В печати.
16. Савостьянов В. С., Жорин В. А., Помогайло А. Д. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. В печати.
17. Савостьянов В. С., Жорин В. А., Джардимилиева Г. И. и др. // Докл. АН СССР. В печати.
18. Ikeda T., Schmehl R., Denisevich P. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 2683.
19. Calvert I. M., Schmehl R. H., Schma Sullivan B. P. // Inogr. Chem. 1983. V. 22. P. 2151.
20. Abruna H. D., Denisevich P., Umana M. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 1.
21. Denisevich P., Abruna H. D., Leidner C. R. et al. // Inogr. Chem. 1982. V. 21. P. 3153.
22. Тихонова Л. С., Макаров К. А., Зытнер Я. Д., Соколова Л. А. // Электрохимия. 1982. Т. 18. С. 1656.
23. Collins C. L., Thomas N. W. // J. Polymer. Sci. Polym. Chem. Ed. 1977. V. 15. P. 1819.
24. Пат. 3464960 США // С. А. 1969. V. 71. 103294.
25. Balasubramanian T. R., Mahadevan V. // J. Polymer. Sci. Polym. Chem. 1989. V. 27. P. 2685.
26. Селенова Б. С., Распопов Л. Н., Савостьянов В. С., Помогайло А. Д. // Металлополимерные катализаторы. Т. 11. Черноголовка. ИХФ АН СССР. 1991. С. 115.
27. Боцман А. В., Марченко Л. В. // Укр. хим. журн. 1986. Т. 52. С. 952.
28. Волков С. В., Боцман А. В., Лутошкин В. И., Помогайло А. Д. // Там же. 1988. Т. 54. С. 899.
29. Боцман А. В., Волков С. В., Лутошкин В. И., Помогайло А. Д. // Там же. 1989. Т. 55. С. 341.
30. Kataoka S., Ando T. // Kobunshi Ronbunshu. 1981. V. 38. P. 821.
31. Савостьянов В. С., Помогайло А. Д., Селенова Б. С. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. С. 768.
32. Савостьянов В. С., Белов Г. П., Крицкая Д. А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. С. 1068.
33. Savostyanov V. S., Ponomogailo A. D., Kritskaya D. A., Ponomarev A. N. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. In press.
34. Савостьянов В. С., Помогайло А. Д., Крицкая Д. А., Пономарев А. Н. // Тез. докл. XVII Всесоюз. Чугаевского совещ. по химии комплексных соединений. Минск, 1990. Ч. 1. С. 110.
35. Савостьянов В. С., Василец В. Н., Ермаков О. В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. В печати.
36. Савостьянов В. С., Пилигин В. В., Крицкая Д. А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. В печати.
37. Скушникова А. И., Даниловцева Е. Н., Домнина Е. С., Вакульская Т. И. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1990. Т. 32. С. 2331.
38. Пат. 2201828 Великобритания (1988) // РЖХим. 1989, 10Л1П.
39. Никонов В. А., Курочкин А. В., Леплягин Г. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. С. 1504.

Отделение института химической физики АН СССР

Филиал института энергетических проблем химической физики  
АН СССР