

УДК 541.128; +542.952; 541.49+541.64

© 1991 г.

НЕТРАДИЦИОННЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ*Помогайло А. Д., Савостьянов 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 (МСМ) 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 МСМ — 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 МСМ посвящена традиционным методам их полимеризации (в первую очередь, полимеризации в растворах при вещественном, обычно радикальном, иницировании и повышенных температурах). Кроме трудностей в подборе подходящего растворителя и инициатора (которые могут взаимодействовать с МСМ), в этом случае возникают проблемы с выделением полимерного продукта и удаления из него остатков компонентов реакционной системы.

ной скорости связано с достижением предельной концентрации МСМ на поверхности ПЭ-порошка. Изотерма адсорбции акрилата Co(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.

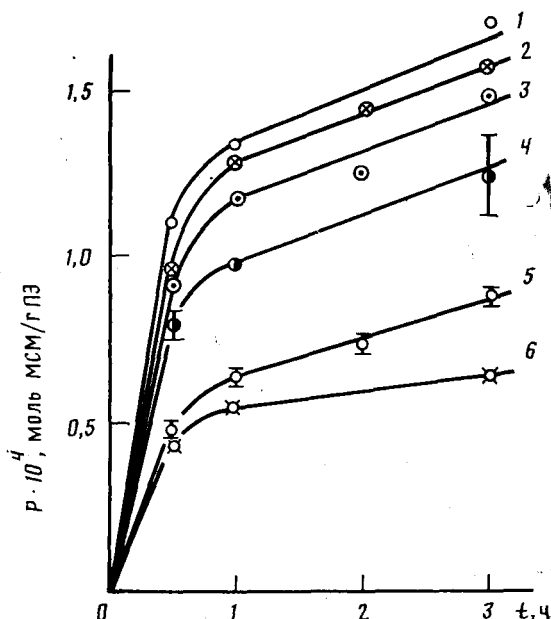


Рис. 1. Кинетические кривые выхода (P) привитых полимеров акрилатов металлов: 1, 3 — Co(II) , 2 — Ni(II) , 4 — Cu(II) , 5 — Cr(III) , Fe(III). Растворитель — спирт, $[\text{МСМ}] = 0,04$ моль/л, $T = 79^\circ\text{C}$; 1, 2, 5, 6 — $D = 200$ кДж/кг, 3, 4 — $D = 100$ кДж/кг, 1, 3, 4 — $I = 2,8$ Дж/(кг·с), 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: $w_0 \sim [\text{ГП}]^\alpha$ при $\alpha = 0,7; 0,6; 0,5; 1,1$ и $1,1$ для прививки акрилатов Co(II) , Ni(II) , Cr(III) , Cu(II) и Fe(III) соответственно. Такие значения α свидетельствуют о преимущественно бимолекулярном обрыве растущих цепей в прививочной полимеризации МСМ на основе Co(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'-дипиридилем 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.

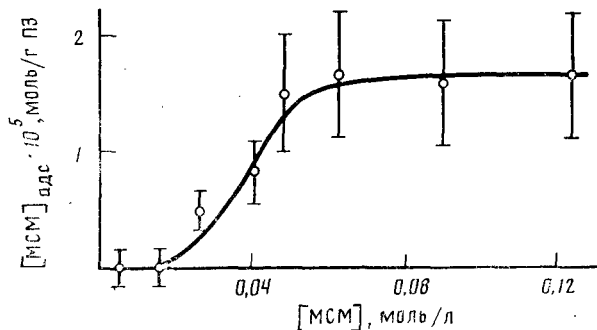


Рис. 2. Изотерма адсорбции акрилата $Co(II)$ на ПЭ-порошке (15 мл спиртового раствора МСМ, 5 г ПЭ, $D=200$ кДж/кг, $I=2,8$ Дж/(кг·с), $T=22^\circ C$)

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 комплексообразователя: 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-комплексы $Cu(II)$ в прививочной полимеризации оказались неактивными.

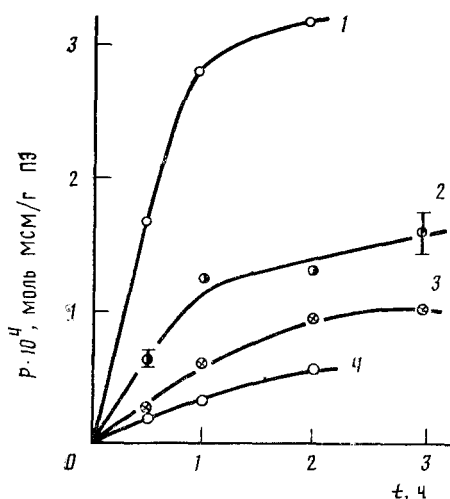


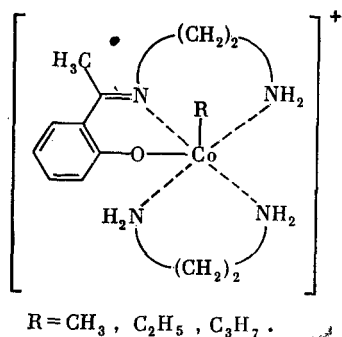
Рис. 3. Кинетические кривые выхода привитых полимеров ААм-комплексов: 1 — $Cr(AAm)_4Cl_3$, 2 — $Co(AAm)_4Cl_2$, 3 — $Ni(AAm)_4Cl_2$, 4 — $Co(AAm)_4(H_2O)_2(NO_3)_2$. Спирт, $[МСМ]=0,1$ моль/л, $T=80^\circ C$, $D=200$ кДж/кг, $I=1,4$ Дж/(кг·с)

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

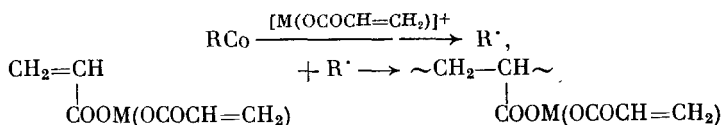
лексов характеризуется мономолекулярным обрывом растущих цепей, величины энергий активации процесса для комплексов $\text{Co}(\text{ААм})_4\text{Cl}_2$ и $\text{Ni}(\text{ААм})_4\text{Cl}_2$ составляют соответственно 51 и 60 кДж/моль. Подобно при-
вочной полимеризации акрилатов на реакцию с участием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

III. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

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



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



Кинетические закономерности полимеризации, а также ее полное ингиби-
рование соединениями, являющимися ловушками радикалов, подтвержда-
ют радикальную природу процесса. Такие инициаторы позволяют прово-
дить полимеризацию при сравнительно низких температурах (от -20
до 10°C) с достаточно высокими скоростями. Следует ожидать, что про-
дукты, получаемые в таких условиях, будут обладать высокими молеку-
лярными массами (возможно также формирование стереотактических
структур).

Другой возможный метод иницирования низкотемпературной ради-
кальной полимеризации — радиационный. В последние годы получил рас-
пространение метод пострадиационной полимеризации при расстекловы-
вании матрицы — переходе системы из стеклообразного состояния в пере-
охлажденную 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	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{кр}, ^\circ\text{C}$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$
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°C 10%-ные спиртовые растворы акрилатов Co(II), Ni(II), Cr(III), Mn(II) и Cu(II) полностью стеклются. При разогреве их наблюдается расстекловывание и, за исключением акрилата Ni(II), кристаллизация и плавление (табл. 1) [11]. При разогреве в калориметре облученного при -196°C стеклообразного раствора акрилата Ni(II) сразу же после «ступеньки» расстекловывания наблюдается тепловыделение, 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 экзотермический пик кристаллизации и эндотермический пик плавления.

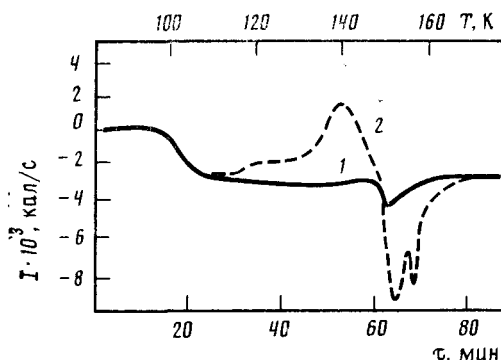


Рис. 4. Калориметрическая кривая разогрева 10%-ного спиртового раствора акрилата Ni(II) до облучения (1) и после облучения (2). $D=100$ кДж/кг, $T=-196^\circ\text{C}$

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 преимущественное 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

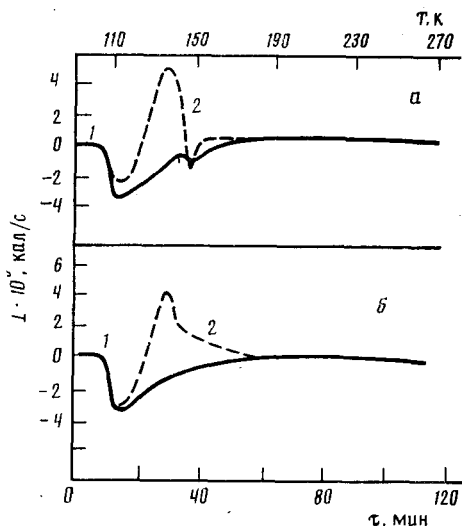
Фракционный состав ПАК, полученной полимеризацией акриловой кислоты, и выделенной из продукта полимеризации акрилата Co(II) [11]

Фракция	Селективный растворитель	Доля фракции, %	
		ПАК	ПАК (Co)
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 наковальен 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 $\text{Fe}(\text{III})$ под давлением 2 ГПа приводит к появлению в мёссбауэровском спектре наряду с изначальным дублетом Fe^{3+} (сдвиг относительно 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 Fe^{3+} и Fe^{2+} показало, что новые линии в спектрах акрилата $\text{Fe}(\text{III})$, появляющиеся после обработки его под давлением, соответствуют акрилату $\text{Fe}(\text{II})$. Это свидетельствует о частичном восстановлении Fe^{3+} до Fe^{2+} .

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

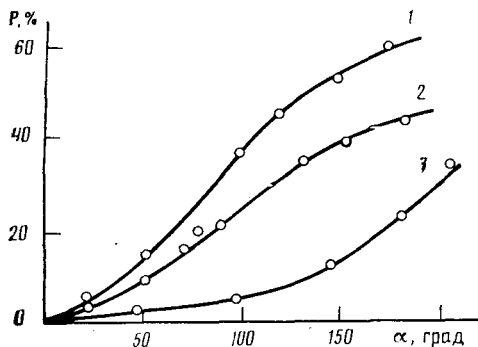


Рис. 6. Выход полимеров как функция угла поворота наковален α в условиях высокого давления в сочетании со сдвиговыми деформациями. Давление — 160 МПа, мономеры — акрилаты металлов: 1 — Ba(II), 2 — Pb(II), 3 — Zn(II)

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 (σ) от величины деформации (угла поворота наковален α) для некоторых ААм-комплексов [16]. Из полученных данных видно, что наиболее сильная динамика присуща для комплекса $\text{Co}(\text{ААм})_4\text{Cl}_2$, а наиболее слабая — для $\text{Cu}(\text{ААм})_4(\text{NO}_3)_2$. Следует отметить совсем необычный характер

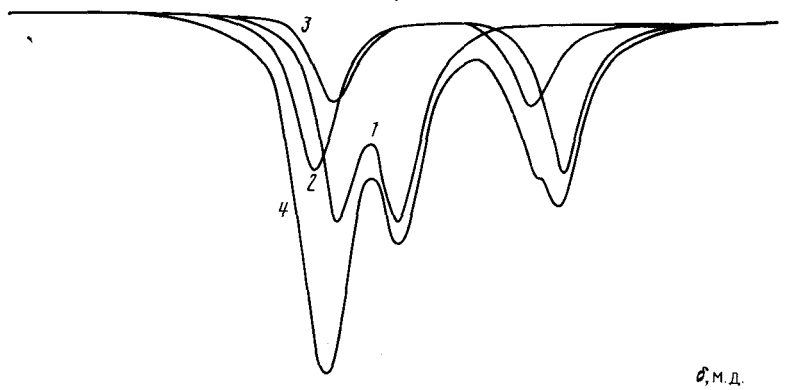
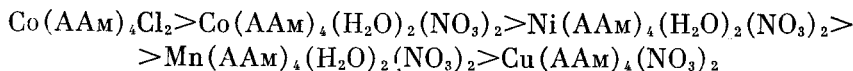


Рис. 7. Мёссбауэровские спектры акрилата Fe(III), 1 — до обработки, 2, 3 — возникающие в результате обработки дублеты, 4 — суммарный спектр после обработки. Давление — 2 ГПа, угол поворота наковален — 600°

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



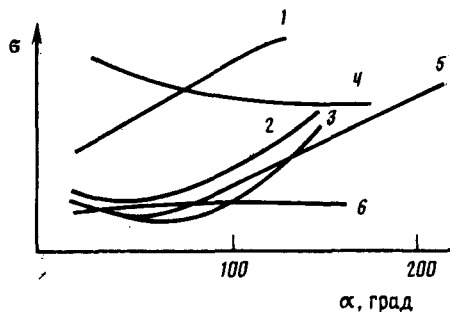
Рассматриваемый метод применим и для проведения сополимеризации МСМ. Так, эффективно протекает сополимеризация акрилатов, а также ААм-комплексов нитратов Y(III), Ba(II) и Cu(II) [17]. Следует отметить, что метод высокого давления в сочетании со сдвиговыми деформациями оказался единственным способом введения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

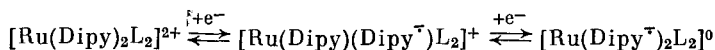
Электрохимическая полимеризация МСМ является уникальным методом получения пленок, содержащих окислительно-восстановительные центры в каждом повторяющемся звене. Окислительно-восстановительная проводимость позволяет расти такой пленке непрерывно, так как ее внешняя граница может реагировать как электронопередаточный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

Рис. 8. Зависимость напряжения течения от величины деформации для ААМ-комплексов: 1 — 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 $\text{Ru}(\text{II})$, $\text{Os}(\text{II})$ и $\text{Fe}(\text{II})$ [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'-дипиридил, 2,2',2''-трипиридил, 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 π^* -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 комплексо-связанного ААМ. Однако большинство работ выполнено пока при использовании в качестве комплексообразователей хлоридов непереходных металлов, таких как ZnCl_2 и 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 $\text{Co}(\text{II})$ [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:

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

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 $\text{Co(NO}_3)_2$ в полимере — 6–10 мас.%. Особенностью данного процесса является возможность получения полиакриламида очень высокой молекулярной массы — свыше 2 500 000. Добавка *n*-бензохинона приводит к ингибированию 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 NO_3^- -группы в иницировании 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

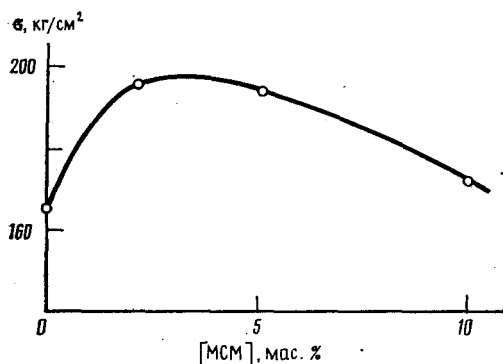
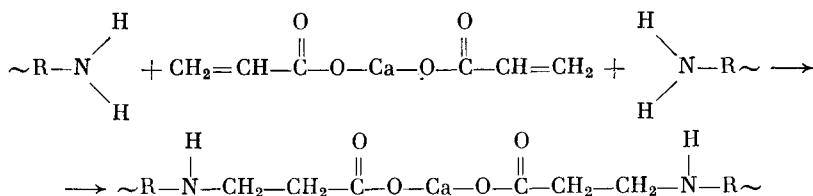


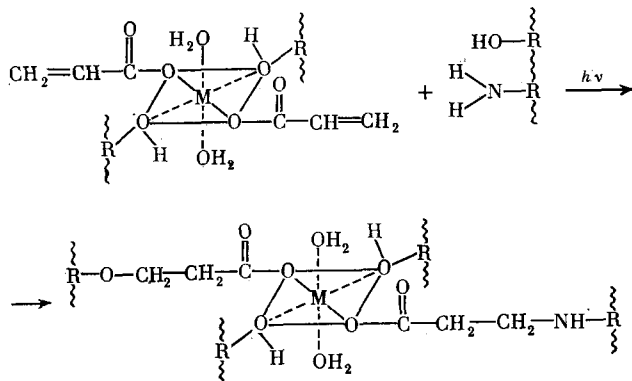
Рис. 9. Зависимость разрывной прочности (σ) продукта полимеризации акрилата Zn(II) в расплаве ПЭ высокой плотности от содержания МСМ

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).

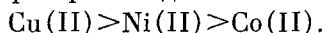
Интересные результаты были получены при исследованиях лазерохимической полимеризации акрилатов Ca(II) , Co(II) , Ni(II) и Cu(II) в матрице желатины [27–29]. Использование добавки акрилата металла в матрицу желатины позволяет регистрировать голографическую информацию с помощью излучения лазера. Полученные 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:



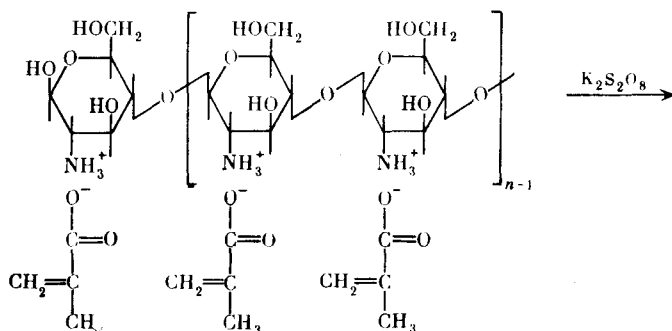
Аналогичный процесс с участием акрилатов переходных металлов протекает более сложно и включает предварительное образование макрокомплексов МСМ и желатины, что подтверждается данными ИК-спектроскопии и электронной спектроскопии. Схема фотохимического структурирования таких комплексов выглядит следующим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

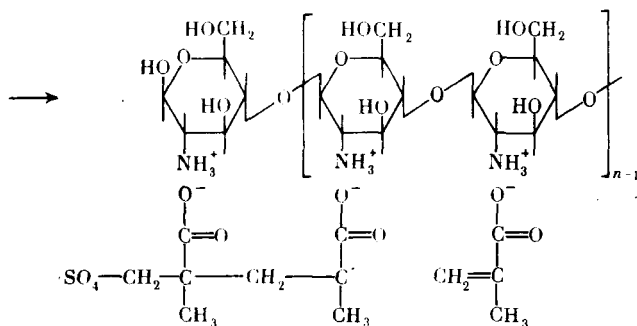


Чувствительность к поглощению излучения макрокомплексами зависит от природы переходного металла, аналогичным образом изменяется и плотность сшивок (числа раскрытых двойных связей):



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 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ [30]. Скорость процесса описывается уравнением: $w_p = K[M]^{0,8}[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]^0$ до $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] < 3,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $w_p = K[M]^{0,8}[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]^{1,8}$ при $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] > 3,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, тогда как в присутствии низкомолекулярного аналога хитозана — гидрохлорида глюкозамина — w_p 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 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 самораспространение 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 неустановившемуся и стационарному режимам распространения фронта полимеризации. В зависимости от температуры зажигания значения скорости процесса в стационарном режиме могут быть выше или ниже, чем стационарная скорость распространения фронта $w_{фр}$.

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

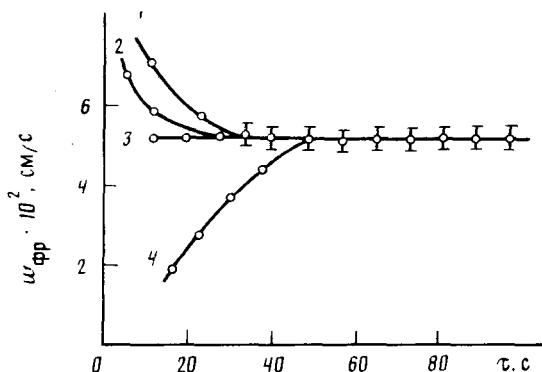


Рис. 10. Зависимость скорости движения фронта при полимеризации $Co(AAm)_4(H_2O)_2(NO_3)_2$ от температуры «зажигания» и времени процесса (диаметр ампулы с образцом $d=4$ мм, $\rho=1,02$ г/см³). Температура зажигания $^\circ C$: 1 — 300, 2 — 250, 3 — 180, 4 — 120

щуюся систему 2,2,4,4-тетраметилпиперидин-1-оксида 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-комплексобразователя показало, что $w_{\text{фр}}$ уменьшается в следующем ряду: $\text{Co(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Mn(II)} > \text{Zn(II)}$.

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-комплексы нитратов Cu(II) и Fe(III) , хлоридов, бромидов, перхлоратов переходных металлов, а также комплекс нитрата Co(II) с 4-винилпиридином 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-

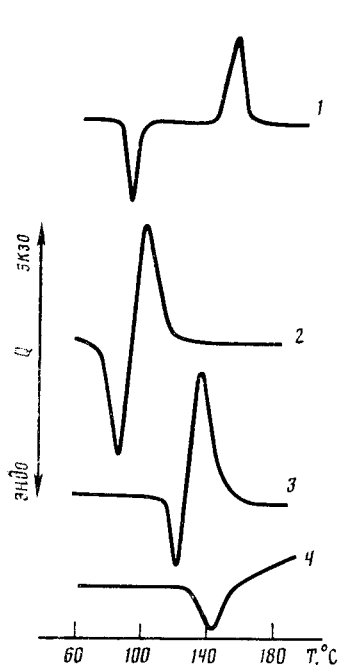


Рис. 11

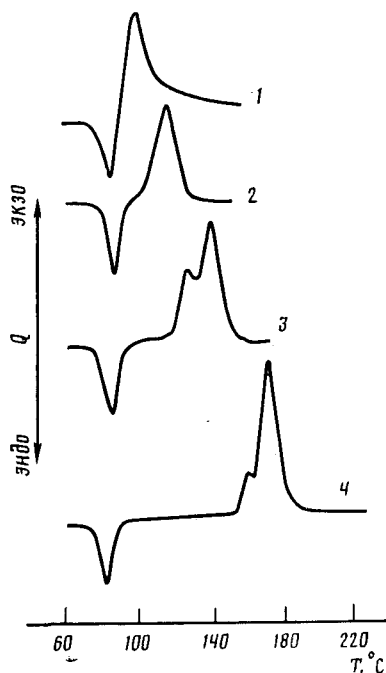


Рис. 12

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-оксида (в мас. %): 1 – 0 (в отсутствие ингибитора), 2 – 0,35, 3 – 0,9, 4 – 8,5

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

Добавление к $\text{Ni}(\text{ААм})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2$ 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°С нитраты $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Fe}(\text{III})$ в составе мономерных ААм-комплексов термически нестойки. Однако эти комплексы, заключенные в результате процесса полимеризации в полимерную матрицу, остаются стабильными вплоть до 200°С, т. е. полимерная матрица в заметной степени препятствует их разложению.

Интересно отметить, что ААм-комплексы нитратов $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Zn}(\text{II})$ 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).

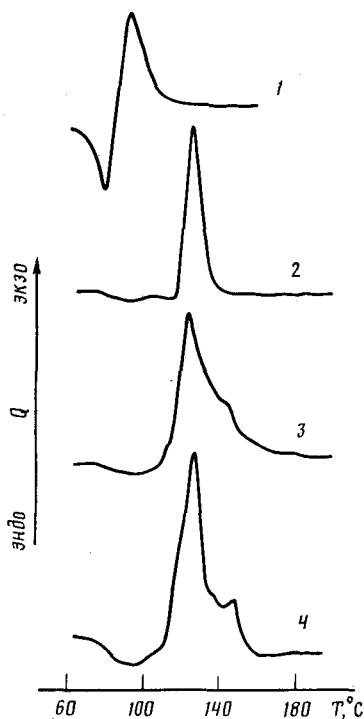
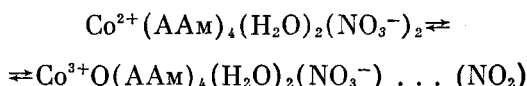


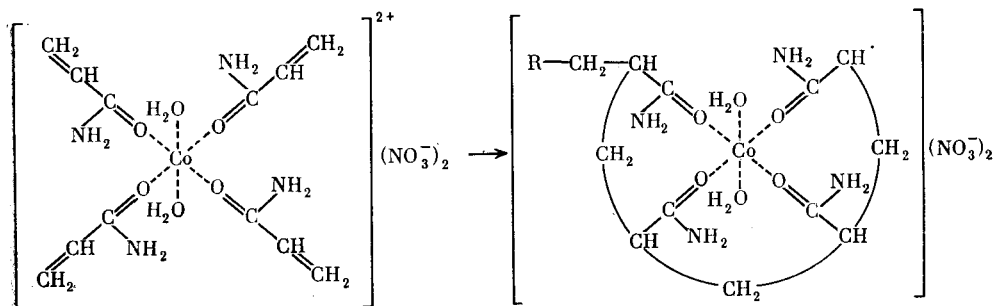
Рис. 13. Кривые ДСК смесей $\text{Ni}(\text{ААм})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2$ и ААм различного состава. Отношение $[\text{ААм}] : [\text{МСМ}]$: 1 – 0, 2 – 2,0, 3 – 4,0, 4 – 7,1

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 $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Ni}(\text{II})$ 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 $\text{Co}(\text{ААм})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2$ в воде.

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



Высокое значение константы скорости роста при полимеризации ААм-комплексов нитратов названных металлов, вероятно, достигается за счет благоприятного стерического расположения молекул ААм вокруг металла-комплексобразователя. 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 ϵ' (действительная часть диэлектрической проницаемости), так и ϵ'' (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°С 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 удастся. Она становится

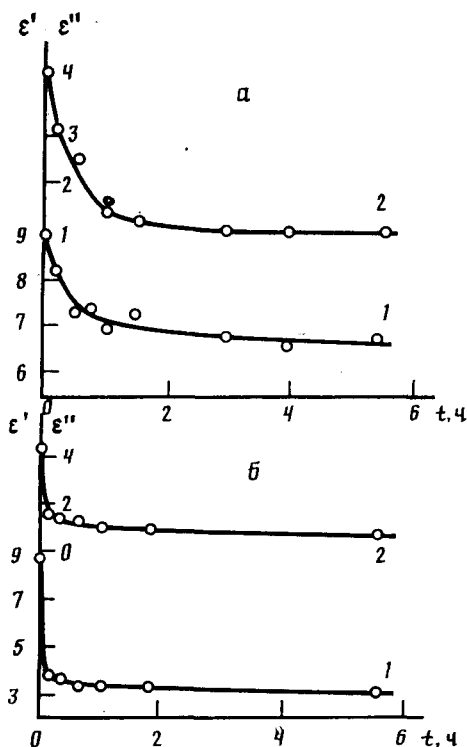


Рис. 14

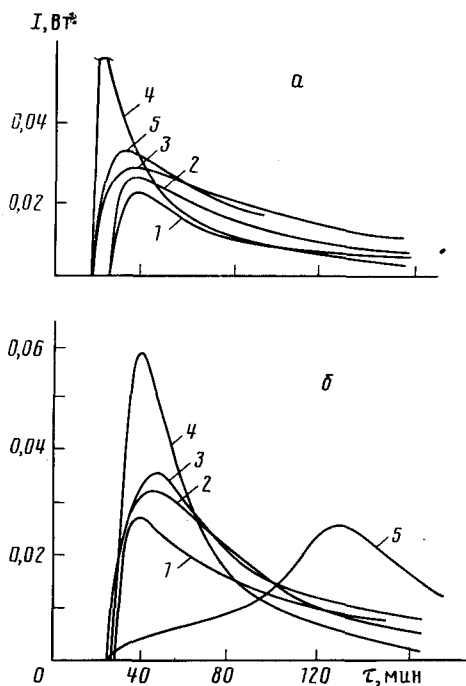


Рис. 15

Рис. 14. Зависимость изменения диэлектрической проницаемости ϵ' (кривая 1) и ϵ'' (кривая 2) от времени при спонтанной полимеризации в системах $[AAM] - [Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ (а) и $[AAM] - [Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$ (б). $T = 20^\circ C$, молярное отношение $[AAM] : [M(NO_3)_3 \cdot nH_2O] = 5 : 1$

Рис. 15. Зависимость скорости тепловыделения от времени процесса спонтанной полимеризации ААм в присутствии $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ при различном составе реакционной смеси а — $20^\circ C$, 0,516 г ААм, $[AAM] : [Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O] : 2,0$ (1), 3,0 (2), 4,0 (3), 5,0 (4), 6,0 (5); б — $20^\circ C$, 0,516 г ААм, 0,10 мл H_2O , $[AAM] : [Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O] : 3,0$ (1), 4,0 (2), 5,0 (3), 6,0 (4), 8,0 (5)

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

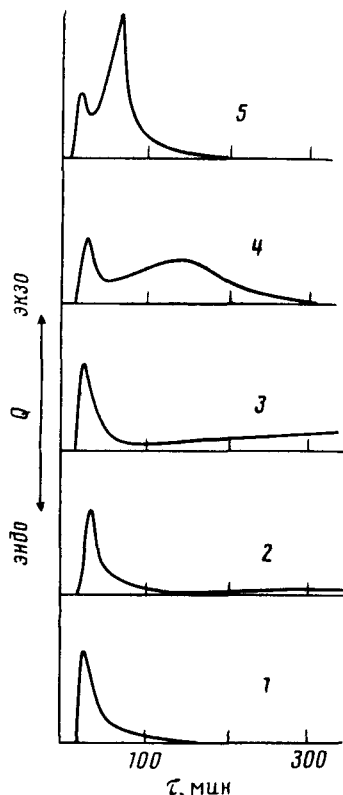
Исследование спонтанной полимеризации ААм-комплексов нитрата $Cr(III)$ в присутствии ингибитора радикальных реакций — 2,2,4,4-тетраметилпиперидин-1-оксида — показало, что данный процесс имеет радикальную природу. Исходя из полученных данных была произведена оценка скорости инициирования реакции, которая 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 — $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 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) полиакриламид. 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 тепло-
выделения от времени процесса
спонтанной полимеризации ААм в
присутствии $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при раз-
личных температурах реакции ($^{\circ}\text{C}$):
1 — 20, 2 — 30, 3 — 40, 4 — 50, 5 — 60.
 $m_{\text{ААм}} = 0,516$ г, $m_{\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 0,574$,
 $[\text{ААм}] : [\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}] = 5 : 1$



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-метилеи-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 иницировании нитратных групп.

В отличие от рассмотренного выше случая процесс спонтанной полимеризации комплексно-связанных с хлоридом $\text{Mn}(\text{II})$ 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 ингибировалась *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 иницировании реакции ионами Mn^{3+} , образующимися в результате частичного окисления Mn^{2+} . Ионы Mn^{3+} , координируемые ДМФА, вероятно, могут восстанавливаться винилазолом, генерируя радикалы, приводящие к иницированию 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 высокоинтенсивного магнитного поля (10 кГс). Оказалось, что процесс протекает 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]. Тепловой 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 металлосодержащих полимеров. В первую очередь это вызвано стремлением ослабить воздействие побочных факторов, имеющих место при традиционном иницировании. 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. Pomogailo 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., Pomogailo 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., Муйдинов 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. Муйдинов М. Р., Джардималиева 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. Джардималиева 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. Джардималиева 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., Джардималиева 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., Pomogailo 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., Пилюгин В. В., Крицкая Д. А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. В печати.
37. Скушников А. И., Даниловцева Е. Н., Домнина Е. С., Вакульская Т. И. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1990. Т. 32. С. 2331.
38. Пат. 2201828 Великобритании (1988) // РЖХим. 1989, 10Л8П.
39. Никонов В. А., Курочкин А. В., Леплянин Г. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. С. 1504.

Отделение института химической физики АН СССР

Филиал института энергетических проблем химической физики
АН СССР