

Молекулярные полимер-полимерные композиции. Синтетические аспекты

А.Д.Помогайло

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черногловка Московской области, факс (096) 515–3588

Рассмотрены основные способы повышения совместимости полимер-полимерных композиций, одним из ингредиентов которых является полиолефин. Значительное внимание уделено получению полиолефинов в присутствии ингредиента, связанного с катализатором, в ходе каталитической, в том числе последовательной, полимеризации олефинов. Описаны так называемые реакторные смеси, а также синтез и структура диблочных и электропроводящих композитов. Отмечена важная роль компатибилизации полимеров различной природы. Обсуждены механизм формирования молекулярных композиций, структура и свойства образующегося в них промежуточного слоя, а также основные направления использования синтетических полиолефин-полимерных композиций. Библиография — 335 ссылок.

Оглавление

I. Введение	5
II. Некоторые подходы к описанию свойств полимер-полимерных композиций	6
III. Получение полимер-полимерных композиций <i>in situ</i> на стадии каталитической полимеризации олефинов	9
IV. Синтез полярных ингредиентов в присутствии полиолефинов	14
V. О некоторых путях получения композиций полиолефин–полиолефин	14
VI. Повышение совместимости ингредиентов путем введения компатибилизаторов	18
VII. Реакторные смеси на основе полиолефинов	22
VIII. Формирование <i>in situ</i> диблочных химических гибридов	23
IX. Применение принципа полимеризационного совмещения для получения электропроводящих композиций	26
X. Механизм формирования полимер-полимерных композиций <i>in situ</i> и их структура	29
XI. Некоторые области применения полимер-полимерных композиций, полученных <i>in situ</i>	32
XII. Заключение	33

I. Введение

В последние десятилетия ассортимент композиционных материалов, изготавливаемых из смесей или сплавов промышленно важных (базовых) полимеров, значительно расширился. Эффективным способом получения новых материалов, обладающих необходимыми свойствами, является смешение двух и более термопластов — сложный физико-химический процесс, протекающий под действием механических и температурных полей. Большинство полимеров несовместимы друг с другом, однако, направленно изменяя их морфологию можно, приготовить смеси с удовлетворительными эксплуатационными характеристиками.

А.Д.Помогайло. Доктор химических наук, заведующий лабораторией металлополимеров ИПХФ РАН. Телефон: (096) 524–5020, e-mail: adpomog@icp.ac.ru
Область научных интересов: химия металломономеров, физико-химия наноразмерных частиц и кластеров, гибридные наноструктурные композиции, катализ с использованием металлополимерных систем.

Дата поступления 23 мая 2001 г.

Молекулярный дизайн многокомпонентных полимерных систем достаточно сложен, и лишь сравнительно недавно появились публикации, в которых освещены многообразные физико-химические, структурные и другие аспекты этой проблемы.^{1–13} Одной из причин, затрудняющих прямое смешение полиолефинов (ПО) с инженерными пластиками, является неполярный характер ПО. В связи с этим при создании многокомпонентных термопластичных композиционных материалов значительное внимание уделяют структурно-химической модификации ингредиентов (компаундов). Для достижения совместимости необходимо минимизировать межфазное напряжение и усилить адгезию между фазами. Это позволяет, существенно не меняя строения фаз, получать материалы, которые обладают хорошими деформационно-прочностными характеристиками, ударной вязкостью, термостабильностью, легко поддаются переработке и т.д. В частности, чтобы улучшить эксплуатационные качества ПО, в первую очередь полиэтилена (ПЭ) низкой плотности (ПЭНП) и полипропилена (ПП) (например, повысить их механическую прочность, устойчивость к растрескиванию, стабильность под действием света, понизить электризуемость, улучшить окрашиваемость, восприимчивость к печати, незапотеваемость и т.п.), их модифицируют различными добавками, в том числе высокомолекулярными. Модификацию ПО, входящих в состав полимер-полимерных ком-

позиций (ППК), осуществляют на стадии их образования (сополимеризации) путем постмодификации (прививочной полимеризации, модифицирования поверхности и др.), а также непосредственно в ходе формирования ППК (так называемые реакторные смеси или получение ППК *in situ*). Такие модифицированные ПО выступают в роли компатибилизаторов (межфазных агентов), повышая совместимость ингредиентов.

Другой причиной повышенного внимания к ППК является то обстоятельство, что полимерные смеси подобного типа часто образуются в качестве отходов производства, и дешевые деградировавшие полимерные продукты могут быть использованы повторно.^{14–16} В силу как экономических, так и экологических причин с начала 1980-х годов объем утилизации полимерных смесей и сплавов термопластичных материалов значительно вырос. Ужесточение требований к экологической чистоте производства и потребления полимерных продуктов заставляет исследователей сконцентрировать свои усилия на проблемах повторного использования таких материалов, как ПО (60% от общего количества полимерных отходов), полистирол (ПС), поливинилхлорид (ПВХ), полиметилметакрилат (ПММА), полиэтилентерефталат (ПЭТФ), политетрафторэтилен (ПТФЭ), полиуретан (ПУ), полиамид (ПА), резина, сшитые полиэферы, целлюлозосодержащее сырье, многослойные материалы. При условии надлежащего разделения, обработки и/или модификации этих материалов они могут стать доступным и дешевым источником полимерного сырья, поскольку на их долю в экономически развитых странах приходится 20 об.% (или 8 мас.%) из ~200 млн т твердых бытовых отходов в год. Однако ввиду разнородного состава такого сложного сырья в ходе его повторного использования происходит образование ряда несовместимых ингредиентов, физические свойства конечного продукта ухудшаются, материалы становятся хрупкими. Более того, одни экологически опасные ингредиенты смеси способствуют деструкции других (в частности, ПВХ вызывает разложение ПЭТФ и иных полимеров). Расходы, связанные с развитием техники рециклинга и сортировкой сырья, т.е. с разделением его на отдельные совместимые типы полимеров, существенно увеличивают соотношение цена : свойства по сравнению с таким соотношением в производстве, основанном на использовании смесей первичных полимеров. Разные типы пластиков — термопласты, реактопласты, смесевые композиционные многослойные материалы и т.п. — требуют разного подхода к переработке.

Пары полимеров считаются хорошо совместимыми, если они обладают близкой полярностью, включают сходные функциональные группы или же способны взаимодействовать в условиях смешения с образованием донорно-акцепторных, водородных и других связей, а также если они соответствуют друг другу по строению и растворимости. Однако даже выполнения этих требований не всегда достаточно, поэтому число совместимых полимеров невелико. Особенно это относится к таким неполярным полимерам, как ПО: плохо совмещаются ПЭНП и полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП) и ПЭНП при совместной кристаллизации образуют на микрометровом уровне отдельные популяции кристаллов,¹⁷ на молекулярном уровне не смешиваются ПЭ и ПП. Более того, на молекулярном уровне несовместимы даже изо- и синдиотактический ПП.

Таким образом, анализируя совместимость полимеров, необходимо учитывать не только термодинамические, но и химические аспекты, а именно взаимодействие между макромолекулами. Существуют два подхода к конструированию совместимых полимер-полимерных систем:⁴ путем соединения макромолекул химическими связями (синтез блок-сополимеров, взаимопроникающих сеток, сшивание компонен-

тов смеси) и путем такого изменения химического строения полимеров, которое приводит к отрицательному значению свободной энергии смешения (если полимеры имеют функциональные группы, способные к сильному взаимодействию, то некоторые из ингредиентов либо модифицируют, изменяя химическое строение мономерных звеньев, либо осуществляют сополимеризацию). При термодинамической несовместимости компонентов общая кристаллическая решетка не формируется (т.е. совместные кристаллы не образуются). Тем не менее при этом возможно существование промежуточного (переходного) граничного слоя между ингредиентами ППК благодаря наличию совместных надмолекулярных структур, особой укладке цепей и отсутствию четких границ раздела между элементами надмолекулярного порядка (даже в случае кристаллических полимеров). Этим в значительной степени определяется уровень и природа сил адгезионного взаимодействия в системе, которое сильно влияет на площадь истинного контакта фаз, микроэологические процессы и контактные реакции на межфазной границе. Специфика адгезионных взаимодействий зависит и от условий приготовления ППК: например, при механическом смешении компонентов промежуточные слои образуются только в результате физического взаимодействия их частиц.

Один из путей получения новых материалов с улучшенными свойствами — создание микрогетерогенных композиций с регулируемой неоднородностью структуры. К таким материалам относят композиты, одним из ингредиентов которых является ПО. Экономико-экологический анализ¹⁶ «жизненного цикла» полимеров (включающего их синтез, переработку и модифицирование, применение, сепарацию отходов, вторичную переработку, повторное применение и, наконец, окончательную утилизацию отходов) позволил поставить на первое место среди пластиков общего назначения именно ПО, а из их числа — ПП. Этот выбор определяется также разнообразием смесей, сплавов и композитов (в том числе формируемых *in situ*) на основе ПО.

В обзоре рассмотрены основные подходы к созданию ППК с участием ПО. Особое внимание уделено синтетическим аспектам проблемы. Во многих случаях, хотя далеко не всегда, в таких системах действительно достигается совмещение ингредиентов на молекулярном уровне. Вынесенное в заголовок обзора определение подобных композиций как молекулярных следует воспринимать с известной долей условности, поскольку в процессе получения ППК смешение ингредиентов происходит не только на молекулярном уровне, но и на уровне микрофазовых образований, включающих большое число однотипных макромолекул. Кроме того, в ряде случаев нет возможности четко разграничить способы получения ППК — многие из них могут образовываться по различным механизмам. В силу этих причин затруднена и формальная классификация ППК.

II. Некоторые подходы к описанию свойств полимер-полимерных композиций

Для понимания специфики систем, включающих ППК, необходимо кратко рассмотреть способы анализа их термодинамических и физико-механических свойств.

Использование простых физических смесей полимеров, состоящих из ингредиентов со взаимодействующими нужными свойствами, не всегда приводит к желаемым результатам из-за термодинамической несовместимости большинства пар полимеров, которая вызвана малой энтропией смешения таких пар. Поэтому композиции в той или иной мере распадаются на отдельные фазы, характеризующиеся слабой адгезией, что и обуславливает ухудшение свойств композиций. Обычно под «совместимостью» понимают взаимную растворимость полимеров, хотя применительно к

смесям чаще используют термин «смешиваемость». Необходимым, но недостаточным условием термодинамической совместимости полимеров является отрицательное значение изменения свободной энергии смешения G_m :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m.$$

Ввиду большой молекулярной массы полимеров изменение энтропии смешения ΔS_m мало; следовательно, чтобы полимеры были совместимыми, изменение энтальпии смешения ΔH_m должно быть или отрицательным, или равным нулю, или иметь очень малое положительное значение. Кроме того, как уже отмечалось, для этого необходимо существование специфических взаимодействий между смешиваемыми полимерами.

Методы исследования и повышения термодинамической совместимости полимеров рассмотрены в обзоре¹⁸. Согласно развиваемым представлениям лучше всего смешиваются не подобные по строению (составу) ингредиенты, а ингредиенты, в состав которых входят группы, противоположные по функциональности, способные образовывать водородные, донорно-акцепторные, ионные, π - и другие связи. Удобное уравнение для вычисления свободной энергии смешения полимеров предложено в работе¹⁹

$$-\Delta g_x = \Delta G_{III} - (\omega_I \Delta G_I + \omega_{II} \Delta G_{II}),$$

где Δg_x — средняя свободная энергия смешения полимеров друг с другом, отнесенная к 1 г смеси; ΔG_I , ΔG_{II} , ΔG_{III} — энергии Гиббса смешения полимеров I, II и их смеси с общим растворителем соответственно; ω_I и ω_{II} — массовые доли полимеров I и II в ППК. Существенное влияние на совместимость оказывают не только молекулярная природа и молекулярные массы ингредиентов, но и их молекулярно-массовое распределение.²⁰ Часто, однако, говоря о «совместимости», имеют в виду достижение удовлетворительных механических свойств, а не совместимость на термодинамическом уровне. Отметим, что в этом смысле даже совместимые полимеры на практике могут оказаться несмешиваемыми из-за трудностей, возникающих в ходе приготовления ППК.

Существуют три основных метода смешения полимеров: механическое смешение, отливка пленок из общего растворителя и смешение *in situ* — полимеризация мономера в присутствии другого полимера, чаще всего предварительно набухшего. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки. Так, наиболее простое механическое смешение не всегда может быть реализовано из-за ограниченной термостабильности одного из ингредиентов в заданном интервале температур и времен гомогенизации. Другие полимеры, совместимые при комнатной температуре, могут оказаться несовместимыми при более высокой температуре. Отливка из общего растворителя также не всегда может быть осуществлена как из-за проблем, связанных с растворимостью, так и из-за того, что в присутствии некоторых растворителей определенные полимеры становятся несмешиваемыми. Только полимеризация *in situ* во многих случаях позволяет преодолеть эти трудности. Однако и это происходит не всегда, поскольку в ходе полимеризации один из мономеров может стать растворителем для другого полимера, а это, в свою очередь, может вызвать фазовое разделение ингредиентов. Например, при полимеризации винилхлорида в присутствии хлорированного ПЭ формируются одно- или двухфазных продуктов определяется соотношением исходных реагентов.²¹ Тем не менее полимеризацию *in situ* рассматривают как потенциально перспективный промышленный способ синтеза полимерных смесей; запатентованы различные ППК, получаемые этим методом. Таким способом можно создавать термодинамически устойчивые ППК, однако их устойчивость может теряться при нагревании, т.е. композиции обладают нижними критическими тем-

пературами растворения, поэтому получать их следует при температурах ниже последних.

Созданию ППК из ингредиентов с дополняющими свойствами уделяется значительное внимание, однако до сих пор не существует общих уравнений, с помощью которых можно было бы описать зависимость определенного свойства композиции от ее состава. Например, до конца не решена проблема расчета модуля упругости $E_{ППК}$ полимерных смесей по известным значениям модулей упругости отдельных компонентов или фаз.^{22,23} Для оценки модуля двухфазных смесей часто используют подход Корана — Пателя,²⁴ основанный на том, что значения модулей упругости двухфазной смеси (модуль Юнга или модуль сдвига) должны находиться в интервале значений эффективных модулей, вычисленных из моделей параллельного (E_u) и последовательного (E_l) соединения компонентов. Модули же E_u и E_l вычисляют следующим стандартным способом:

$$E_u = \varphi_1 E_1 + \varphi_2 E_2,$$

$$E_l = \left(\frac{\varphi_1}{E_1} + \frac{\varphi_2}{E_2} \right)^{-1},$$

где E_1 и E_2 — модули исходных компонентов, а φ_1 и φ_2 — их объемные доли ($\varphi_1 + \varphi_2 = 1$). Модуль E двухфазной смеси можно представить в виде

$$E = f E_u + (1-f) E_l,$$

где $0 < f < 1$. Максимальное значение модуля упругости соответствует $f = 1$, а минимальное — $f = 0$.

Если считать ППК своеобразными наполненными системами, то можно использовать подход, известный как приближение среднего поля для случая сферических частиц в матрице:²⁵

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{(1-\varphi)E'_m + (\nu^* + \varphi)E_r}{(1 + \nu^*\varphi)E'_m + \nu^*(1-\varphi)E_r},$$

где E_c , E_m , E_r — соответственно модули композита, матрицы и упругого включения с объемной долей φ , E'_m — действительная часть модуля матрицы, $\nu^* = 2(4 - \nu_m)/(7 - 5\nu_m)$, ν_m — коэффициент Пуассона матрицы. Это соотношение не имеет ограничений ни по величинам объемных долей ингредиентов, ни по отношению модуля упругости матрицы к модулю включений. Если же модули упругости матрицы (E_m) и включений сильно различаются, то используют упрощенное соотношение Гута, в котором учитывается парное взаимодействие жестких частиц:²⁶

$$E_{ППК} = E_m(1 + 2.5\varphi + 14\varphi^2).$$

Расчет по этому соотношению при $\varphi < 0.4$ дает результаты, совпадающие с экспериментальными данными.

Существует множество различных уравнений, построенных на основе модельных представлений о матричных композитах, но их используют не столь часто (например, уравнения Смолвуда, Такаянаги и др.). Во всех этих соотношениях единственным параметром структуры композита является объемная доля ингредиента φ , хотя экспериментальные данные свидетельствуют, что на механические свойства ППК влияют и особенности их морфологии. Так, свойства сверхвысокомолекулярного ПЭ (СВМПЭ) зависят не только от объемной доли кристаллитов, но и от соотношения долей кристаллитов со сложными и выпрямленными цепями, а также от расположения этих кристаллитов друг относительно друга.²⁷

Таким образом, при описании ППК должны быть использованы молекулярные модели, учитывающие дополни-

тельные морфологические параметры. Например, если предполагается наличие какого-либо взаимодействия между ингредиентами 1 и 2,²⁸ то

$$E_{\text{ППК}} = \varphi_1 E_1 + E_2(1 - \varphi_1) + \Delta E.$$

Знак перед ΔE указывает на наличие либо отсутствие взаимодействия. В частности, при определенном соотношении компонентов и при быстром охлаждении расплава модуль упругости композиции ПП–ПЭВП превосходит соответствующие модули индивидуальных ингредиентов, т.е. наблюдается эффект, когда добавление одного компонента усиливает какое-либо свойство другого.

В последние годы появились работы, в которых на основе скейлинговой концепции с высокой точностью описаны упругие свойства частично кристаллического материала (см., например,²⁹).

Если температура стеклования (T_g) одного из ингредиентов в ППК приближается к T_g другого, то это свидетельствует об их частичной совместимости.³⁰ Степень совместимости (D) определяется отношением разности T_g компонентов смеси к разности T_g чистых полимеров³¹

$$D = \frac{T_{g1}^b - T_{g2}^b}{T_{g1}^p - T_{g2}^p}, \quad 0 < D < 1,$$

где T_g^b и T_g^p — температуры стеклования компонента в смеси и в чистом виде соответственно. Температура стеклования ППК совместимых полимеров имеет промежуточное значение между температурами стеклования ингредиентов и определяется по уравнению Фокса (правилу смеси)³²

$$\frac{1}{T_g} = \frac{\varphi_1}{T_{g1}} + \frac{\varphi_2}{T_{g2}}.$$

Значительные отклонения от уравнения Фокса часто рассматривают как признак сильного взаимодействия между полимерами.³³

Температура расплава ППК (T_m) при неизотермической кристаллизации линейно увеличивается по мере возрастания температуры кристаллизации ингредиентов (T_c) в соответствии с уравнением Гоффмана³⁴

$$T_m = \frac{1}{\delta} T_c + \left(1 - \frac{1}{\delta}\right) T_m^\circ,$$

где δ — морфологический фактор кристаллитов, T_m° — равновесная температура расплава. Например, для ППК, состоящей из полибутена (ПБ) и гидрированного олиго(циклопентадиена) (ГОЦП), значение $1/\delta$ составляет ~ 0.34 , для тройной смеси ПП–ПБ–ГОЦП (50 : 30 : 20)[†] $T_m^\circ = 456$ К.³⁵

В работе³⁶ показано, что для оценки взаимодействия таких ингредиентов композиции, как полиизобутилен (ПИБ) (компонент 1) и линейный ПЭНП (компонент 2), полученный сополимеризацией этилена с α -олефинами, можно использовать модифицированное уравнение Флори–Хаггинса³⁷

$$\frac{1}{\varphi_1} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^\circ} \right) = - \frac{RV_2}{\Delta H_2 V_1} \chi_{12} (1 - \varphi_2)^2,$$

где φ_1 и φ_2 — объемные доли ингредиентов, V_1 и V_2 — молярные объемы повторяющихся единиц ингредиентов, ΔH_2 — энтальпия плавления ПЭ, χ_{12} — параметр взаимодействия Флори–Хаггинса. Значение ΔH_2 составляет 4.1 кДж·моль⁻¹, параметр χ_{12} равен -0.022 при 393 К, и

[†] Концентрация ингредиентов везде выражены в мас. %.

Таблица 1. Поверхностное натяжение и его составляющие (дин·см⁻¹) для ПП и ПА-6.³⁸

Полимер	γ_d	γ_p	γ
ПП	28.3	12.5	40.8
ПА-6	32.1	20.9	53.0
ПП ^a	26.3	9.5	35.8
ПА-6 ^a	30.1	10.7	40.8

^a Модифицирован прививкой 1% малеинового ангидрида (МА).

это доказывает, что даже относительно слабые дисперсионные силы могут обеспечить совместимость двух полимеров.

Интересную информацию для оценки взаимодействия ингредиентов ППК может дать измерение поверхностного (γ) и межфазного натяжения

$$\gamma = \gamma_d + \gamma_p,$$

где γ_d и γ_p — компоненты поверхностного натяжения полимера, обусловленные соответственно дисперсионным и дипольным взаимодействием. Эти характеристики межмолекулярного взаимодействия непосредственно связаны с энергией когезии системы. Поверхностное натяжение (и его составляющие) зависит от природы ингредиентов и уменьшается при их модифицировании (табл. 1).³⁸ Кроме того, величины γ тем меньше, чем выше температура (табл. 2). Межфазное натяжение на границе раздела двух несмешивающихся полимеров в ППК (γ_{12}) может быть вычислено с помощью следующего уравнения:⁴⁰

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \frac{4\gamma_{d1}\gamma_{d2}}{\gamma_{d1} + \gamma_{d2}} - \frac{4\gamma_{p1}\gamma_{p2}}{\gamma_{p1} + \gamma_{p2}},$$

где индексы 1 и 2 относятся соответственно к первому и второму ингредиентам.

Таблица 2. Значения γ (дин·см⁻¹) для некоторых полимеров при разных температурах.³⁹

T , К	ПЭНП	ПЭВП	ПВА ^a	ПММА
293	35.3	35.3	36.5	41.1
413	27.3	28.8	28.6	32.0
453	24.6	26.5	25.9	28.9

^a ПВА — поливинилацетат.

Ниже приведены значения межфазного натяжения γ_{12} на границе раздела между ПЭНП (первый полимер) и некоторыми другими (вторыми) полимерами при 423 К.⁴¹

Второй полимер γ_{12} , дин·см ⁻¹	ПВА	ПВА ^a	СЭВА ^b	ПП
	9.8	11.0	1.3	1.3

^a Система ПЭВП–ПВА. ^b Сополимер этилена и винилацетата, содержащий 25% ВА.

Приближенно межфазное натяжение можно оценить по уравнению Вендта–Оуэнса⁴²

$$\gamma_{12} = (\gamma_1^{1/2} - \gamma_2^{1/2})^2.$$

Таким образом, в настоящее время существует ряд методов, позволяющих во многих случаях удовлетворительно описать свойства реальных ППК. Однако многие аспекты этой проблемы еще не достаточно изучены.

III. Получение полимер-полимерных композиций *in situ* на стадии каталитической полимеризации олефинов

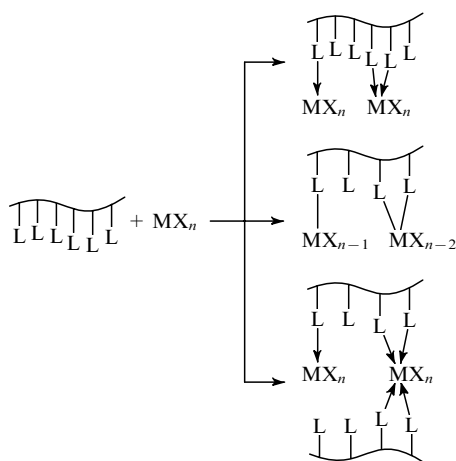
Метод получения молекулярных ППК (будем называть их ППК *in situ*) в ходе каталитической полимеризации или сополимеризации α -олефинов (этилена, пропилена, бутена), диеновых мономеров (бутадиена, изопрена), а также мономеров ацетиленового типа (ацетилен, фенилацетилен, бромистый пропаргил и др.) на металлокомплексных катализаторах состоит в следующем.⁴³ Сначала на «полярном» ингредиенте будущей ППК химическим или физическим способом закрепляют компоненты катализаторов. В качестве ингредиентов-катализаторов используют макромолекулярные металлокомплексы на основе ПММА, ПВХ, ПТФЭ, поливинилиденхлорида (ПВДХ), полиформальдегида (ПФА), ПВА, поливинилового спирта (ПВС), поли-4-винилпиридина (П4ВП), целлюлозы и других полимеров. Затем путем жидкофазной или газофазной полимеризации или сополимеризации соответствующего мономера формируют ППК.

Ниже рассмотрены основные подходы к получению ингредиентов-катализаторов (типа Циглера–Натта), некоторые особенности полимеризации под влиянием таких (по сути, полимер-иммобилизованных⁴⁴) катализаторов, а также некоторые экспериментальные данные о структуре конкретных систем.

1. Синтез катализаторов-ингредиентов

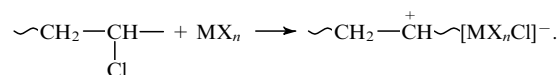
Полимеры, включающие функциональные группы (L), являются макролигандами, которые способны связывать компоненты каталитической системы — соединение переходного металла MX_n (TiCl_4 , VCl_4 , VOCl_3 , VCl_3 , TiCl_3 , $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, CoCl_2 , MoCl_5 и др.), металлоорганическое (алюминий-, литий-, магний- или цинкорганическое) соединение и др.

Общую схему иммобилизации комплексов металлов с учетом образования химических связей можно представить следующим образом:

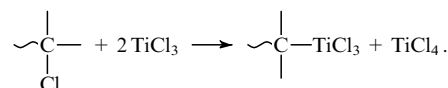


В зависимости от условий реакции глубина проникновения активного катализатора в приповерхностный слой ингредиента может изменяться, при этом может происходить как моно-, так и полидентатное связывание MX_n (по внутри- или по межмолекулярному механизму).⁴⁴ Оптимальными вариантами иммобилизации являются использование суспензии ингредиента либо связывание комплексов из газовой фазы. Галогениды многих переходных металлов представляют собой относительно сильные кислоты Льюиса, которые

способны образовывать комплексы ионного типа. Именно по этому принципу строится связь MX_n с ПВХ, ПВДХ, ПТФЭ, поли- α -бромстиролом. Например,



В случае кристаллических соединений MX_n (типа TiCl_3 , VCl_3) применим также подход, основанный на образовании солей карбониевых кислот. Например, механизм связывания TiCl_3 хлорированными полимерами, такими как ПВХ, хлорированные ПП, натуральный каучук, следующий:⁴⁵

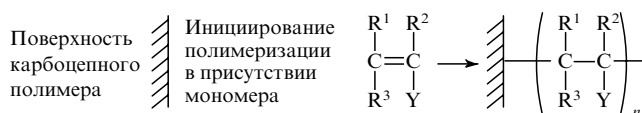


Совместное дробление образцов TiCl_3 и ПВХ приводит к полному разрушению кристаллической фазы. О глубоких превращениях в системе TiCl_3 –ПВХ свидетельствует практически полное окисление Ti^{3+} до Ti^{4+} .

Разработаны специальные методы закрепления на полимерах соединений типа MCl_3 , позволяющие сохранить их субмикроструктуру. Наиболее эффективный среди таких методов — твердофазный механохимический синтез в присутствии ингредиентов ППК (чаще всего ПО). Экспериментально этот синтез осуществляют путем активации реагирующих компонентов в вибро-, планетарной или дифференциальной агатовых мельницах, как правило, в инертной атмосфере.^{46, 47}

Для модифицирования поверхности полимеров применяют также метод катионной полимеризации.⁴⁸ Образующиеся продукты представляют собой высокомолекулярные аналоги стабильных карбониевых солей.

Для закрепления металлокомплексов на поверхности ПО (толщина привитого слоя 10–30 Å) прибегают к функционализации поверхности полимера путем проведения прививочной полимеризации полярных мономеров.⁴⁶ В частности, к поверхности ПЭ, ПП или сополимера этилена с пропиленом прививают акриловую кислоту, 4-винилпиридин, акрилонитрил, аллиловый спирт, винилпирролидон и др.



$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}; \text{R}^2 = \text{R}^1, \text{C}_6\text{H}_5; \text{Y} = \text{OH}, \text{NHR}, \text{CH}_2\text{NH}_2, \text{SR}^2, \text{CH}_2\text{OH}, \text{CH}_2\text{SR}^2, -\text{CO}_2\text{H}, -\text{OCOMe}; \text{R}^3 = \text{H}, \text{Me}, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_5.$

Как будет показано ниже, продукты прививочной полимеризации можно использовать и самостоятельно в качестве третьего компонента (компатибилизатора) бинарных ППК, повышающего совместимость ингредиентов.

В табл. 3 приведены некоторые характеристики ингредиентов-катализаторов MX_n , применяемых для получения ППК *in situ*.

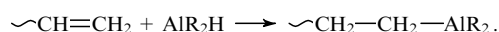
Для получения ППК *in situ* в ходе анионно-координационной или ионной полимеризации может быть использован и альтернативный подход — иммобилизация металлоорганического соединения на полярном ингредиенте. В этой связи представляет интерес модифицирование поверхности ПЭТФ или ПА-66 посредством 1,2-полиприсоединения компонента LiR к карбонильным группам.⁴⁹ Магнийорганические соединения иммобилизуют на полимеры с привитым функциональным покровом.⁵⁰ Известны реакции присоединения AlR_3 или AlR_2H к кратным связям полимеров с образова-

Таблица 3. Характеристики ингредиентов-катализаторов, применяемых для получения ППК *in situ*.⁴⁶

Полимер	Ингредиент MX_n	Условия закрепления MX_n на полимере			Содержание связанного металла, $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$
		растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	время, ч	
ПВХ	VCl_4	CCl_4	20–40	2.0	0.8
	TiCl_4	Гептан	50–70	2.0	1.1
ПВДХ	VCl_4	CCl_4	30–35	2.0	1.5
ПММА	VCl_4	CCl_4	20–25	1.5	0.5
	TiCl_4	Гептан	60	2.0	0.8
ПФА	VCl_4	CCl_4	20–25	1.5	1.0
Целлюлоза	VCl_4	CCl_4	20–25	1.5	1.2
ПТФЭ	VCl_4	CCl_4	20–25	1.5	0.6
ПЭВП	VCl_3	См. ^d	20–40	0.5	10.0
	TiCl_3	»	20–40	1.0	10.0
ПП	VCl_3	»	20–40	1.0	10.0
	TiCl_3	»	20–40	1.0	10.0
ПЭ-пр-П4ВП	TiCl_3	»	20–40	0.5	10.0
	VCl_3	»	20–40	0.5	10.0
ПЭ-пр-ПАС ^a	$\text{Ti}(\text{OBu})_4$	Гептан	60	1.0	0.5
ПЭ-пр-ПАК ^b	$\text{Ti}(\text{OBu})_4$	»	60	1.0	1.0
	$\text{Ni}(\text{acac})_2$	Толуол	40	1.0	8.0
	VCl_4	CCl_4	25	1.0	7.5
	CoCl_2	Метанол	40	1.0	8.0
ПЭ-пр-ПВПр ^c	VCl_4	CCl_4	25	1.0	6.0

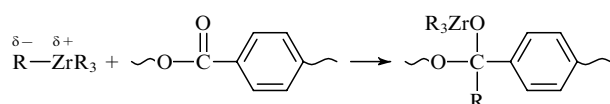
^a ПАС — полиаллиловый спирт. ^b ПАК — полиакриловая кислота. ^c ПВПр — поливинилпирролидон. ^d Закрепление осуществляется в отсутствие растворителя путем совместного измельчения компонентов в планетарной мельнице.

нием реакционноспособных металлоорганических центров. В частности, подробно исследованы продукты присоединения диалкилалюминийгидридов к статистическим сополимерам стирола (25%) с бутадиеном.^{51, 52}



Алюминийорганические соединения способны встраиваться и по кратным связям функциональных групп ингредиентов ППК.⁴⁴ Скорее всего так же происходит и иммобилизация алюминийоксидов. Возможна ситуация, когда оба компонента металлокомплексной системы иммобилизованы на одном ингредиенте.

Значительно проще протекает связывание полимеров с металлоорганическими соединениями переходных металлов — однокомпонентными катализаторами полимеризации олефинов. Так, благодаря 1,2-полиприсоединению к карбонильным группам ПЭТФ или в результате взаимодействия с амидогруппами ПА-66 происходит закрепление таких компонентов как ZrR_4 (R — бензил, π -аллил) и CrR_3 (R — π -аллил) на поверхности полимерных волокон.⁴⁹



Вероятно, по такому же механизму закрепляются на полимерах и металлоорганические производные циркононов — наиболее эффективные катализаторы полимеризации олефинов.

В настоящее время развивается новый метод иммобилизации двух различных активных центров на одном ингредиенте ППК, который позволяет осуществлять бифункцио-

нальный катализ — одновременную полимеризацию мономеров различной природы либо превращение одного мономера в продукты различного строения. Данный метод будет рассмотрен ниже.

2. Общие кинетические закономерности получения полимер-полимерных композиций *in situ*

Состав ППК *in situ*, получаемых в присутствии ингредиентов-катализаторов, можно регулировать, меняя условия полимеризации, в первую очередь ее время и количество израсходованного мономера.

Скорость полимеризации этилена (ППК *in situ* на основе ПЭ) в значительной степени зависит от природы полярного ингредиента и типа связи с ним компонентов катализатора. Оптимальным считается закрепление MX_n или $\text{AlR}_x\text{Cl}_{3-x}$ посредством ковалентных связей. Ингредиент, играющий роль макролиганда, оказывает стабилизирующее действие на процесс,⁵³ что находит отражение в стационарном (за исключением начальной стадии) протекании полимеризации. В присутствии традиционной каталитической системы $\text{VCl}_4-\text{AlR}_2\text{Cl}$ режим полимеризации при 313 К является резко нестационарным: максимальная скорость полимеризации этилена достигается сразу же после смешения компонентов, однако через 30 мин она уменьшается в 45 раз.⁵⁴ Активность же систем на основе макрокомплексов уменьшается за тот же период не более чем в 3–8 раз. Системы, в которых осуществляется ковалентное связывание VCl_4 , например с ПВС, активнее макрокомплексов с ПВА (рис. 1). Стабилизирующее действие оказывают и ингредиенты-катализаторы, представляющие собой продукты взаимодействия TiCl_4 или VCl_4 с ПВХ или с ПВДХ.

Специальными кинетическими исследованиями установлено,⁵⁵ что константы скорости стадий роста и обрыва цепи мономером или алюминийорганическим соединением, а также энергии активации стадий роста полиэтиленовой цепи в присутствии как рассматриваемых систем на основе макрокомплексов, так и традиционных катализаторов Циглера–Натта имеют близкие значения. Однако характер формирования активных центров в этих случаях различен, чем и объясняется стабилизирующее действие полимерных катализаторов.

Молекулярная масса образующегося ПЭ зависит от природы ингредиента-катализатора и от условий полимеризации; для регулирования молекулярной массы применяют стандартные приемы, в том числе введение водорода. Выделение и обработку ППК *in situ* осуществляют такими же методами, как при полимеризации олефинов по методу низкого давления. Полимер-полимерные композиции *in situ*

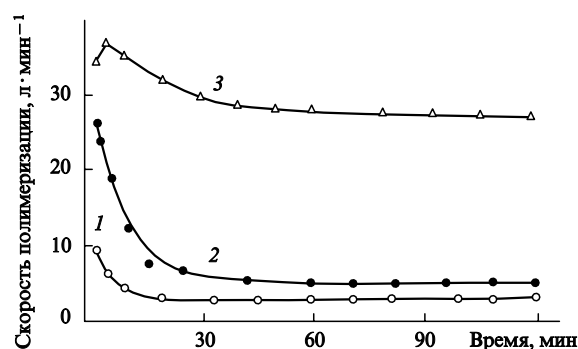


Рис. 1. Влияние типа иммобилизации на активность каталитических систем $\text{VCl}_4 \cdot \text{L} - \text{AlBu}_2\text{Cl}$ в процессе полимеризации этилена. Лиганд (L): 1 — винилацетат, 2 — ПВА, 3 — ПВС.

получают и в условиях газофазной полимеризации этилена, при этом ингредиент-катализатор диспергируется во взвешенном слое.⁵⁶ Используя ингредиенты заданной формы, можно получить и гранулированные ППК.

Композиции, оба компонента которых представляют собой полиолефины (например, ПЭ–ПП), можно синтезировать с помощью ингредиентов-катализаторов, полученных совместным дроблением ПО с MCl_3 (к примеру, при совместном дроблении TiCl_3 и ПЭ размер субмикроструктуров TiCl_3 на ПЭ составляет ~ 1 нм).⁵⁷ Стереорегулярный состав формирующегося на таких катализаторах ПП определяется обычными факторами. Таким же путем могут быть получены ППК *in situ* состава ПЭ–ПБ, ПЭ–полициклопексен, ПЭ–ПС и др. Композиции ПЭ–полибутиден (ПБ) и ПЭ–полиизопрен (ПИ) получают полимеризацией диенового мономера на системе ПЭ-пр-П4ВП· CoCl_2 – AlEt_2Cl .⁵⁷ Каждый атом кобальта в таких катализаторах продуцирует цепь полидиена, молекулярная масса ПИ составляет 370 000–1 300 000, содержание фракции 1,4-*цис* превышает 80%.

Для получения электропроводящих композиций ПЭ–полиацетилен (ПАц) *in situ* на поверхности модифицированных пленок ПЭ закрепляют каталитическую систему $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ – AlR_3 , после чего осуществляют газо- или жидкофазную полимеризацию ацетилена.⁵⁸ Образующийся ПАц имеет, как и в гомогенных системах, *транс*-структуру.

Таким образом, использование ингредиентов-катализаторов позволяет получать в ходе анионно-координационной полимеризации ППК на основе полиолефинов и различных полимеров. Рассмотрим более подробно структуру некоторых ППК.

3. Композиции ПЭВП–ПММА

Данные об основных свойствах ППК *in situ* состава ПЭВП–ПММА и смесевых композиций (с близкими молекулярно-массовыми характеристиками) приведены в табл. 4.

Увеличение объемной доли ПММА (ϕ) в синтетических ППК сопровождается уменьшением относительного удлинения (ϵ) и увеличением предела текучести (σ), причем для смесевых ППК величина ϵ в 3–4, а σ в 1.5–2 раза ниже, чем для соответствующих по составу ППК *in situ*. Температура стеклования ингредиентов почти не зависит от способа получения ППК, и это свидетельствует о невысокой степени их

термодинамической совместимости. Оба компонента таких ППК представляют собой линейные полимеры, их состав и структуру можно исследовать методом селективной экстракции. Этот прием часто используют для анализа полимерных композиций, в частности взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС).⁵⁹ Смесевые композиции (т.е. композиции, полученные без связывания VCl_4 в комплекс на стадии полимеризации этилена с использованием системы VCl_4 – AlEt_2Cl) сравнительно легко и полно разделяются на исходные компоненты. В то же время из ППК *in situ* этим методом не удается извлечь от 4.4 до 6.7 мас.% ПММА ($\phi = 0.007$ – 0.14).⁶⁰ Скорее всего, это свидетельствует о химической прививке части ПММА к ПЭ. Такое предположение подтверждается и различными физико-химическими исследованиями. Так, в ИК-спектрах не экстрагирующихся продуктов наряду с основными полосами поглощения, характерными для ПЭ, появляются дополнительные полосы, соответствующие валентным колебаниям карбонильной и сложноэфирной групп с максимумами при 1740 и 1300 см^{-1} .

Как и ко всякой смеси полимеров, состоящей из аморфной и кристаллической фаз, к смесевым ППК на основе кристаллического ПЭ и аморфного ПММА применимо допущение о пропорциональности интегральной интенсивности дифракционных рентгеновских рефлексов содержанию кристаллического ингредиента. Отсюда следует, что высота наиболее интенсивного пика ПЭ, отвечающего отражению (110), может служить количественной характеристикой состава ППК при условии, что структура ПЭ, входящего в композицию, не зависит от ее состава. В механических смесях такая корреляция отвечает кривой 1 на рис. 2, тогда как для ППК *in situ* данная зависимость сдвигается влево. Это выглядит как кажущееся уменьшение объемного содержания ПЭ, что не соответствует истинному составу ППК *in situ*, установленному другими независимыми методами (по плотности, материальному балансу полимеризации и др.). Противоречие легко устраняется, если допустить, что некоторая часть формирующегося ПЭ имеет структуру, не вносящую вклада в интенсивность пика (110).

Действительно, на рентгенограммах ППК *in situ*, в отличие от смесевых композиций, имеется заметный пик (отмечен стрелкой на рис. 3), который указывает на наличие в их структуре нового межплоскостного расстояния, равного ~ 3 Å. Это свидетельствует о взаимодействии ПЭ и ПММА на молекулярном уровне, а также о локальном искажении фазовых границ, вызванным тем, что в процессе роста макромолекул ПЭ наряду с их кристаллизацией происходит

Таблица 4. Плотность (ρ), предел текучести (σ), удлинение при разрыве (ϵ) и температура стеклования ППК состава ПЭВП–ПММА.⁶⁰

Показатель	Исходные ингредиенты ^a	Композиция с содержанием ПММА, ^b об. доля			
		0.04	0.07	0.14	0.29
ρ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$	1.190	0.959	0.968	0.983	1.019
	0.948	0.962	0.965	0.965	1.017
σ , МПа	5000	3200	3155	3500	—
	2500	2700	1200	1150	—
ϵ , %	2–3	250	210	180	—
	370	80	70	45	—
T_g , К	225	217	221	221	221
	221	203	—	221	221

^a Над чертой приведены данные для ПММА, под чертой — для ПЭВП.

^b Над чертой приведены данные для молекулярных (*in situ*), под чертой — для смесевых композиций.

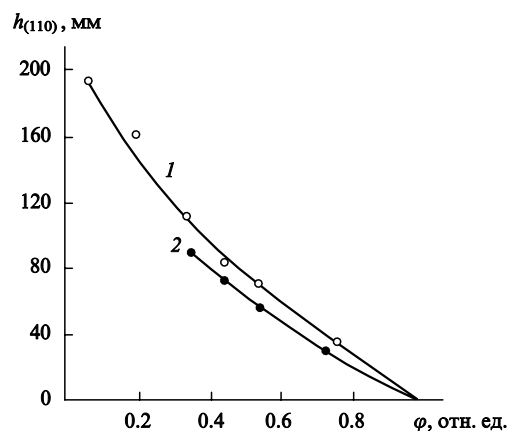


Рис. 2. Эмпирическая корреляция между высотой пика (110) ПЭВП и составом смесевых (1) и молекулярных (2) композиций ПЭВП–ПММА.⁶⁰

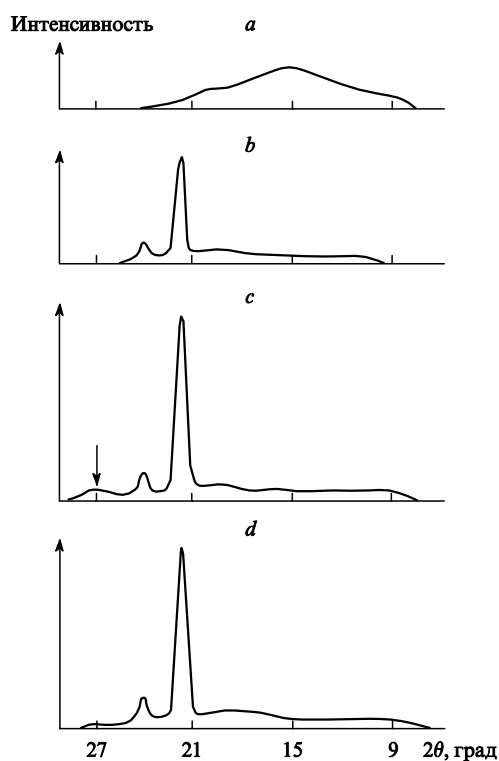


Рис. 3. Рентгенограммы ПММА (a), ПЭВП (b), композиции ПЭВП–ПММА *in situ* (c) и смеси композиции ПЭВП–ПММА (d) ($\phi = 0.19$).⁶⁵

взаимопроникновение (за счет диффузии макромолекул или их сегментов) одного ингредиента в объем другого. По мере удаления от поверхности ПММА степень такого взаимодействия, определяющего размеры промежуточного слоя, убывает. Если толщина промежуточного слоя достаточна, переходная область может представлять собой самостоятельную фазу. Кроме того, рост полиэтиленовых цепей в такой системе сопровождается перемешиванием ингредиентов, что также повышает их совместимость и способствует улучшению физико-механических свойств ППК *in situ* (эксплуатационная совместимость) по сравнению со свойствами смесевых композиций (см. табл. 4). Предполагается,⁶¹ что ППК подобного типа, состоящие из полимера, полученного альтернативной сополимеризацией пропилена с СО на фосфиновых комплексах палладия, и ПММА являются совместимыми. По некоторым сведениям⁶² в смесевых ППК, которые содержат ПЭНП и небольшие (2–6%) добавки гидрофильных полимеров — поливинилацетата, поливинилацетата (как правило, в присутствии поверхностно-активных веществ), — происходит внедрение клубков макромолекул последних в аморфную и промежуточную области ПЭНП.

4. Композиции ПЭВП–ПВХ

Материалы на основе ПВХ обладают рядом ценных свойств, однако они характеризуются низкой термостойкостью и термопластичностью при переработке, невысокой сопротивляемостью ударным нагрузкам при отрицательных температурах. В некоторых случаях эти недостатки удается устранить за счет модифицирования ПВХ термопластичными полимерами или сополимерами, благодаря чему в ППК сочетаются преимущества исходных ингредиентов. Этому способствует совместимость ПВХ с широким кругом

полимеров, содержащих подходящие группы. Из таких композиционных материалов могут быть изготовлены, например, пленки для парников.⁶³

Применительно к системам ПЭВП–ПВХ рассматриваемый метод получения ППК *in situ* сводится к закреплению VCl_4 , VOCl_3 или TiCl_4 на поверхности латексного либо суспензионного ПВХ ($M_n = 5.5 \cdot 10^4$, удельная поверхность $6 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, диаметр частиц 50–100 мкм) посредством образования макромолекулярной карбониевой соли (по описанному выше механизму).^{49, 64–66} Состав ППК, как и в случае систем ПЭВП–ПММА, контролируют, изменяя расход этилена на полимеризацию. С помощью метода селективной экстракции кипящим тетрагидрофураном (ТГФ) в аппарате Сокслета в течение 24 ч была оценена доля привитого ПВХ (табл. 5). По мере увеличения объемной доли ПЭ в синтетических ППК содержание неэкстрагируемого ПВХ повышается вследствие возрастания числа вступающих во взаимодействие цепей или их сегментов. В ИК-спектрах таких привитых полимеров наряду с основными полосами поглощения, характерными для ПЭ, появляются полосы, относящиеся к ПВХ: 615, 640, 833, 968 и 1260 см^{-1} . Возможные механизмы прививки будут рассмотрены ниже.

В системах ПЭВП–ПВХ, как и в композициях ПЭВП–ПММА, обнаружено существование «нерентгеновской» структуры ПЭ. График эмпирической зависимости высоты пика (110) от состава композиции ПЭВП–ПВХ *in situ* оказывается сдвинутым по отношению к графику аналогичной зависимости для смеси композиции влево. Доля ПЭ со структурой, не вносящей вклада в интенсивность пика (110) (ее оценивали по уменьшению величины ϕ с учетом неэкстрагируемой части ПВХ *in situ*, а также оптическими методами), составляет ~20%, что удовлетворительно совпадает с уменьшением доли «рентгеновского» ПЭ. В структуре ППК *in situ*, в отличие от смесевых композиций, появляется новое межплоскостное расстояние, равное ~4 Å. Следовательно, в промежуточном рыхлом приповерхностном слое происходит прививка цепей или сегментов ПЭ к макромолекулам ПВХ.

В механике двухкомпонентных систем такие ППК рассматривают как композиции со скелетной или взаимопроникающей структурой, для которых в широком диапазоне соотношений ингредиентов характерно наличие адгезии. Согласно «кубической» модели, не предусматривающей каких-либо полимер-полимерных взаимодействий,⁶⁷ между пределами текучести ПЭ (σ_0) и ППК (σ) должно выполняться простое соотношение:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 - \phi^{2/3}.$$

Таблица 5. Доля ПВХ, привитого к ПЭ в ходе суспензионной полимеризации этилена с использованием системы $\text{ПВХ} \cdot \text{VCl}_4 - \text{AlEt}_2\text{Cl}$.

Содержание ПВХ в композиции		Доля привитого ПВХ, ^a мас. %
мас. %	об. доля	
17	0.12	3.3
25	0.19	3.0
32	0.25	2.3
46	0.38	2.4
60	0.52	1.8
80	0.76	1.0
56 ^b	0.25	5.6

^a Доля ПВХ, не экстрагируемого кипящим ТГФ в аппарате Сокслета в течение 24 ч. ^b Полимер-полимерная композиция, полученная методом газовой полимеризации этилена.

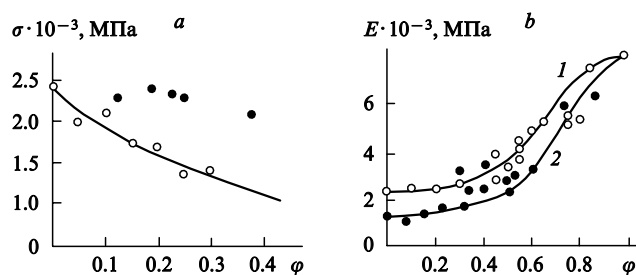


Рис. 4. Теоретические (кривые) и экспериментальные зависимости предела текучести (а) и модуля Юнга (б) смесевых композитов ПЭВП–ПВХ (светлые точки) и соответствующих ППК, полученных *in situ* (темные точки), от объемной доли ПВХ.

Скорость деформации 0.03 с^{-1} , скорость охлаждения 1.0 (1) и $20-30 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ (2).⁶⁵

Действительно, в случае смесевых ППК наблюдается удовлетворительное совпадение экспериментальных и теоретических данных (рис. 4,а), что указывает на отсутствие взаимодействий между матрицей ПЭВП и частицами ПВХ. В случае же ППК *in situ* такого совпадения нет, что служит дополнительным подтверждением наличия полимер-полимерных взаимодействий, благодаря которым предел текучести этих композиций повышается в среднем на 60%. Полимерные композиции, в состав которых входит компонент, подвергнутый термической обработке (кристаллический ПЭВП), становятся чувствительными к условиям приготовления образцов: точки на рис. 4,б, отвечающие образцам, полученным при низкой и высокой скоростях охлаждения расплавов, группируются вокруг разных теоретических кривых.

В табл. 6 приведены данные об основных физико-механических свойствах различных ППК состава ПЭВП–ПВХ. Как видно, для ППК *in situ* характерны более высокие значения разрушающего напряжения, относительного удлинения и сопротивления раздиранию. Ударопрочность полученных пленочных образцов оценивали по морозостойкости при ударе в условиях падения стандартного груза (шарика массой

0.5 кг) с высоты 0.5 м .⁶⁸ Смесевые ППК аналогичного состава имеют более низкие физико-механические характеристики во всем диапазоне соотношений ПЭВП и ПВХ.

Отметим еще одну важную особенность ППК *in situ* ПЭВП–ПВХ, а именно способность подвергаться сварке в поле ТВЧ. Это достигается, очевидно, благодаря повышенной совместимости ингредиентов и более высокой однородности ППК. При увеличении содержания ПВХ от 23 до 55 мас.% продолжительность процесса сварки сокращается с 70 до 18 с, однако при высоком содержании ПВХ ударная прочность ППК уменьшается. Если содержание ПВХ ниже 20%, сварка молекулярных композитов становится невозможной. Смесевые ППК не свариваются ТВЧ во всем диапазоне составов, что свидетельствует об их высокой неоднородности.

Сопоставление диаграмм растяжения смесевых и синтетических ППК показало, что последние проявляют пластичность и не подвержены хрупкому разрушению как при комнатной температуре, так и при 203 К. Это позволяет эксплуатировать ППК *in situ* и при низких температурах. Оптимальное содержание ПВХ в таких композитах $\sim 45 \text{ мас.}\%$.

Отметим, что образование привитого слоя из формирующегося полимера было обнаружено в ходе катионной полимеризации стирола или изобутилена в суспензии ПВХ с закрепленным на нем AlEt_2Cl (в смеси гептан–1,2-дихлорэтан при 253 К).⁴⁸ В зависимости от условий проведения процесса степень гетерофазной прививки ПС составляла от 2 до 13 об.%, а ПИБ — от 7 до 15 об.% (в качестве селективного растворителя для экстракции ПИБ был выбран *n*-пентан). В последнем случае на частицах ПВХ размером 250 мкм образовывался отделяющийся слой ПИБ толщиной 50 мкм. Возможно, отслоение привитого слоя от ПВХ, обусловлено большими различиями поверхностных энергий (несмешиваемостью) и механических свойств ПИБ и ПВХ. Концентрация хлора в наружной части слоя намного ниже, чем во внутренней, и резко уменьшается по мере его утолщения.

Таким образом, синтетические методы позволяют получать ППК с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками. Простым смешением соответствующих ингредиентов улучшения этих характеристик достичь нельзя.

Таблица 6. Некоторые физико-механические свойства ППК состава ПЭВП–ПВХ.⁶⁶

Свойство	Исходные компоненты		ППК <i>in situ</i> с содержанием ПВХ, мас. %					Механические смеси с содержанием ПВХ, мас. %				
	ПЭВП	ПВХ	17	23	30	44	55	17	23	30	44.5	55
Предел прочности при растяжении, МПа	30.1	42.0	24	23.8	21.3	20.4	16.8	24.2	14.4	5.0	—	—
Относительное удлинение, %	40	23	80	30	20	62.5	13	8.5	5	—	—	—
Жесткость, Н	0.7	1.0	0.7	0.6	0.7	0.7	0.7	0.6	0.75	0.7	0.75	0.6
Сопротивление раздиранию, $\text{кН} \cdot \text{м}^{-1}$	52	30	19	30	17	25	31	3.0	3.5	3.5	—	—
Морозостойкость при ударе, °С	—	0	–80	–80	–80	–80	–60	См. ^с	См. ^с	См. ^с	См. ^с	См. ^с
Сварка в поле ТВЧ ^а												
время, с	—	9	См. ^б	70	56	30	18	См. ^д	См. ^д	См. ^д	См. ^д	См. ^д
прочность сварного шва, %	—	28		98	98	65	55					
морозостойкость сварного шва, °С	—	0		–70	–70	–70	–30					

^а Токи высокой частоты. ^б Не свариваются. ^с Трещат при комнатной температуре. ^д Не свариваются, происходит поверхностное горение.

IV. Синтез полярных ингредиентов в присутствии полиолефинов

Альтернативный рассмотренному выше вариант получения ППК *in situ* предусматривает синтез второго (назовем его «полярным») ингредиента в присутствии ПО. В реакционном объеме ПО существенно не влияет на полимеризацию (как радикальную, так и ионную) или поликонденсацию прекурсоров ингредиентов.

Для модифицирования ПО можно использовать их механохимическую обработку мономером в присутствии кислот Льюиса.⁶⁹ Например, слоистый материал на основе ПЭ-волокна (стекловолокна) получают так: укладывают слои однонаправленных и предварительно пропитанных метилметакрилатом (ММА) соответствующих волокон в листовую форму и осуществляют полимеризацию ММА в блоке при комнатной температуре.^{70,71} Для инициирования используют систему амин – пероксид.⁷² Полимеризацию продолжают до загустевания материала; для контроля за усадкой в форму-шаблон добавляют избыток мономера. Чтобы окончательно сформировать композит, его нагревают до 328 К; при такой температуре происходит полное превращение ММА.

Повысить совместимость некоторых пар полимеров, например, ПО и ПС, можно, если проводить катионную полимеризацию стирола *in situ* в присутствии соответствующих полиолефинов (катализаторы — кислоты Льюиса типа $AlCl_3$).⁷³ Механизм реакции напоминает алкилирование бензольного кольца по Фриделю – Крафтсу



Степень прививки зависит от природы кислоты Льюиса и является максимальной (15.7%) при использовании $AlCl_3$.

Смеси на основе кристаллических полимеров (ПЭВП, ПП, ПА-12), деформированных в мономере (стироле, ММА и др.) по механизму делокализованного крейзинга, получают при растяжении полимерной пленки, например ПП, в ММА, содержащем необходимое количество инициатора и сшивающего агента.^{74–76} По достижении необходимого растяжения проводят полимеризацию мономера *in situ* в ПП-матрице. По мере деформации формирующаяся пористая структура полимера непрерывно заполняется полимеризуемой смесью. В общем случае делокализованный крейзинг позволяет существенно увеличить набухаемость полимера (набухание ПП или ПЭ в обычных мономерах не превышает 10–15 об.%, поскольку низкомолекулярный компонент способен проникать лишь в аморфные области полимера и не затрагивает кристаллиты). По способу получения такие ППК могут быть отнесены к типу ВПС. На примере системы ПЭВП – ПММА можно видеть, что в этом случае также нельзя достичь полного разделения ингредиентов методом селективной отмывки, которую осуществляют последовательно в хлороформе при 333 К (для растворения ПММА) в течение 6 ч и в *n*-декане при 393 К (для удаления ПЭВП) в течение 2 ч, гомополимеры в этих условиях полностью растворяются. После отмывки остается 25–30 мас.% нерастворимого продукта. Это обусловлено либо химической прививкой полимерных цепей, либо их взаимопроникновением на молекулярном уровне, а возможно, и обоими факторами.

Таким образом, получаемые *in situ* композиции, несмотря на термодинамическую несовместимость компонентов, оказываются все же смешенными, причем в большей степени, чем при простом смешении расплавов полимеров. Тем не менее такие ППК представляют собой двухфазные системы,

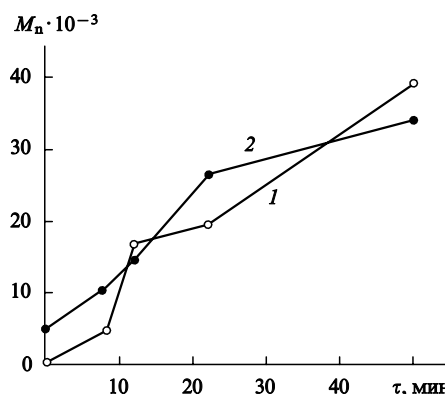


Рис. 5. Кинетика образования ПУ (отверждение при 413 К) в дисперсной фазе (1) и в блоке (2) в сопоставимых условиях.⁷⁸

что подтверждается калориметрическими данными, согласно которым температуры стеклования ингредиентов не меняются.

Представляет интерес также формирование фазы ПУ в ПЭ. Известно, что термопластичный ПУ широко используют в смесях с другими полимерами, в том числе и с полиолефинами.⁷⁷ В расплаве ПЭ (413 К) из диизоцианатов (дифенилметан-4,4'-диизоцианата или дициклогексилметан-4,4'-диизоцианата) и диолов (полиэфирдиола или 1,4-бутандиола) в присутствии катализатора формируются *in situ* композиты, содержащие 85% ПЭ и 15% ПУ.⁷⁸ Молекулярная масса в дисперсной фазе в ходе процесса изменяется примерно так же, как и при получении чистого ПУ в блоке в аналогичных условиях (рис. 5). Однако ввиду того, что растворимость изоцианатного мономера в расплаве ПЭ довольно высока, а растворимость диола низка, стехиометрическое соотношение между ними нарушается, что и ограничивает степень полимеризации в ходе смешения *in situ*.³ Разработан ряд приемов, которые обеспечивают формирование и способствуют упрочнению граничных слоев благодаря введению различных добавок (компатибилизаторов), повышающих взаимодействие между исходными ингредиентами и фазами, формирующимися *in situ*.

Например, сегрегирующие блок-сополимеры на основе стирола и 4-винилпиридина были получены при анионной последовательной полимеризации в присутствии BuLi при 195 К.⁸⁰ Для получения блок-сополимеров 2-винилпиридина со стиролом использовали последовательную полимеризацию стирола и 2-винилпиридина, инициатором служил кумил калия.⁸¹ Этилен-пропиленовые (атактические) диблок-сополимеры были приготовлены гидрированием поли(бутадиен-блок-2-метил-1,3-пентадиена), полибутадиена и поли(2-метил-1,3-пентадиена).^{82,83} Был даже получен частично дейтерированный диблочный сополимер этилена и пропилена на основе пердейтерированного бутадиена, использованного в качестве сомономера.

V. О некоторых путях получения композиций полиолефин – полиолефин

Многокомпонентные смеси на основе полиолефинов представляют собой наиболее распространенную группу ППК, они также чаще всего служат материалами для рециклинга. К их числу относят смеси нормального и высоко- или сверх-

‡ Полувзаимопроникающие сетки на основе сшитого ПУ и линейного полибутилметакрилата получают следующим образом: вводят последний в виде мономера и затем осуществляют полимеризацию по радикальному механизму одновременно со сшиванием.⁷⁹

высокомолекулярного ПЭВП, смеси ПЭ низкой, средней и высокой плотности и др.^{84,85} Такие материалы обладают рядом ценных свойств, например, повышенной ударопрочностью, устойчивостью к внешним воздействиям, в том числе и при низких температурах, хорошими оптическими и реологическими характеристиками, высокой скоростью кристаллизации и т.п.^{86,87} Зависимости этих параметров от состава композитов нелинейные, что обусловлено влиянием межфазного слоя и изменением структуры и свойств фаз в смесях под воздействием компонентов. Одной из задач исследования подобных ППК является поиск путей улучшения способности ПО подвергаться технологической обработке.

1. Системы на основе полиэтиленов различного типа

Один из путей создания материалов с улучшенными свойствами — конструирование микрогетерогенных композитов. К таким материалам относят ППК на основе полиэтиленов различного типа (ПЭНП и ПЭВП), а также высокоориентированные системы с их участием.⁸⁸ Можно было бы ожидать, что близкие по своей химической природе ПЭНП (содержащий длинноцепные разветвления) и линейный полиэтилен высокой плотности (ЛПЭВП) будут образовывать однофазные системы, которые в действительности являются микрогетерогенными. С увеличением содержания в смеси ПЭВП размер кристаллитов уменьшается, а структурная однородность ППК несколько повышается. Если содержание ПЭВП превышает 30%, он выделяется в дисперсную фазу, и наблюдается взаимодействие компонентов на поверхности раздела, при еще больших концентрациях возникают упорядоченные области со структурой, близкой к структуре кристаллитов ПЭВП. Механические свойства ППК, содержащих 80% ПЭВП, лучше, чем аналогичные свойства у исходных компонентов. Это связывают с достижением наибольшей структурной однородности композиций за счет максимального возможного совмещения ингредиентов. Исследование методом нейтронного рассеяния показало, что расплавы ПЭВП и ПЭНП совместимы в любых соотношениях.⁸⁹ Ключевым фактором при осуществлении сокристаллизации является близость скоростей кристаллизации каждого полиэтилена. Количество образующегося сокристаллизата увеличивается при понижении температуры изотермической кристаллизации в условиях максимальной закалки.⁹⁰ На процесс влияет также степень разветвленности ингредиентов. Это было показано на примере смеси линейного (1–20%) и разветвленного полиэтиленов.⁹¹ В таких системах может наблюдаться и частичная совместимость, например, как в смеси ЛПЭНП (сомономер — 1-децен), ПЭВП и ПЭНП.⁹²

По мере возрастания доли ПЭНП в его смесях с тройным сополимером этилен–пропилен–1,4-гексадиен значение T_g смещается в направлении более высокой температуры (в сторону β -релаксации ПЭ, которая связана с повышением подвижности мелких независимых структурных элементов макромолекул).⁹³ Тем самым подтверждается совместимость ингредиентов на молекулярном уровне. Кроме того, ПЭНП и сополимеры этилена с пропиленом характеризуются близкими значениями плотности энергии когезии в аморфной фазе; эти полимеры, вероятно, совместимы на молекулярном уровне. Введение даже небольших (2.5%) добавок ПЭНП в ЛПЭНП (сомономер — 1-гексен, плотность $0.900 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) приводит к формированию хорошо организованных сферолитов и существенному уменьшению их размеров.⁹⁴ Следовательно, ПЭНП является нуклеатором (зародышеобразователем) кристаллизации ЛПЭНП, его добавка смещает процессы α -релаксации в сторону более высоких температур или больших времен. Ниже приведены температуры расплава (T_m), плотности (ρ), объемные доли кристаллитов (x), а также радиусы сферолитов (r) для инди-

видуального ЛПЭНП и ЛПЭНП, входящего в состав композиции ЛПЭНП–ПЭНП (2.5% ПЭНП).⁹⁴

Образец	T_m , К	ρ , $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	x , %	r , мкм
ЛПЭНП	370.3	0.9031	33.2	6.5
ЛПЭНП–ПЭНП	372.5	0.9048	34.3	0.7

Как известно, механические характеристики у ЛПЭНП лучше, чем у ПЭНП. Смеси с его участием по своим свойствам (например, по величине крутящего момента⁹⁵) занимают промежуточное положение между исходными полимерами. Никаких серьезных проблем, связанных с несовместимостью, в поведении как пленок, так и расплава, не возникает. В то же время неполярные и малополярные кристаллические полимеры плохо совмещаются друг с другом и с некристаллическими полимерами. Классический пример — смеси ПЭ и ПИБ.⁹⁶

Используют, хотя и существенно реже, ППК, приготовленные из растворов полиолефинов. Например, линейный ($M_w = 53\,000$, $M_n = 16\,000$) и разветвленный ($M_w = 76\,800$, $M_n = 11\,300$) полиэтилены смешивают в требуемых пропорциях из 1%-ного раствора в ксилоле и затем высаживают метанолом.⁹¹ Изучение свойств таких ППК, содержащих разнообразные ингредиенты, позволяет определить способы достижения их эксплуатационной совместимости в процессах смешения, переработки и эксплуатации материала.

Весьма интенсивно исследуют кристаллизацию композиций ПЭВП–ЛПЭНП (см., например,^{97,98}). Морфологические и механические свойства пленок, полученных из смесей сверхвысокомолекулярного (со средневязкостью молекулярной массой $6 \cdot 10^6$) и низкомолекулярного ($4 \cdot 10^4$) полиэтиленов, которые готовят желатинированием⁸ или кристаллизацией из растворов, определяются достигнутой степенью зацепления между макромолекулами обоих полимеров. При этом кристаллы ПЭНП не успевают сформироваться, так как скорость его кристаллизации значительно меньше скорости кристаллизации ПЭВП. Модуль упругости при растяжении таких ППК составляет 50 ГПа, этого вполне достаточно в условиях обычного применения. Благодаря более низкой вязкости таких ППК резко возрастает производительность оборудования, применяемого для изготовления смесевых пленок.

От особенностей структуры рассматриваемых смесевых композиций^{99–101} зависит прочность полиэтиленовых смесей при растяжении,¹⁰² их технологические,¹⁰³ электроизоляционные и другие свойства. Например, если изотермическую кристаллизацию смесей линейного и разветвленного ПЭ проводят при 397 К, образуются компактные структуры, включающие разветвления; при 288 К формируются открытые полосчатые сферолитные структуры; закалка способствует образованию сплошной сферолитной текстуры.⁹¹ Электроизоляционные свойства ППК зависят, в первую очередь, от их морфологии, условий термообработки и содержания линейного ПЭ. Это относится и к ППК на основе ПЭНП и ЛПЭНП, используемым в промышленности.¹⁰⁴ В то же время ПЭВП и ЛПЭНП совместимы во всем диапазоне их соотношений при условии низкой скорости охлаждения расплава при закалке.¹⁰⁵ В присутствии ПЭВП морфология определяется распределением ламелей (кристаллитов), что связано с большей подвижностью его молекул. Макромолекулы ЛПЭНП образуют с ПЭВП совместные кристаллы. Параметры решетки кристаллической фазы возрастают при увеличении числа боковых разветвлений. В работе¹⁶ состав-

§ Для этого растворы полимеров в декалине, полученные при 408 К, выливают на алюминиевый лоток, после чего растворитель испаряют.

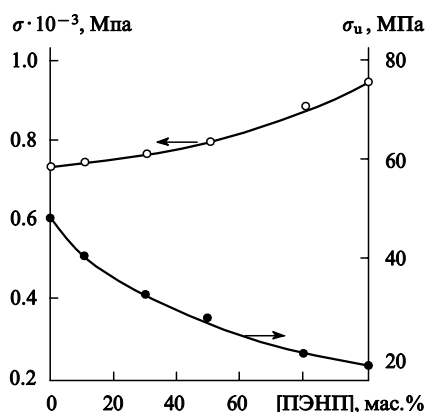


Рис. 6. Зависимости предела текучести σ и предела прочности σ_u композиций ЛПЭНП–ПЭНП от их состава при 296 К.⁹⁴

лена морфологическая «карта» смесей ПЭНП–ЛПЭНП, закаленных при различных температурах (393–463 К) и содержащих от 0.5 до 5.0% ПЭНП (преимущественная морфология — кристаллы типа «шиш-кебаб»). Для ППК с малым содержанием ПЭНП характерны большая степень кристалличности ЛПЭНП, более высокая температура плавления и жесткость.⁹⁴ Предел прочности падает с ростом содержания ПЭНП, а предел текучести при этом повышается (рис. 6).

Существенно меньше сведений о «тройных» ППК на основе ПЭ. Исследование тройных пленок, приготовленных из ПЭ низкой, средней и высокой плотности, показало, что два полимера могут быть совместимыми в достаточно узких пределах содержания разветвленных звеньев, но они образуют самостоятельные кристаллические фазы, если количество разветвлений более значительно.⁹⁹

2. Системы ПЭ–ПП и другие композиции

Хрупкость ПП при ударных нагрузках в условиях низких температур определяется его относительно высокой температурой стеклования (~ 263 К). Повышение морозостойкости материалов на основе ПП является актуальной проблемой. Наиболее подробно исследованы смеси ПП с ПЭВП, характеризующиеся при определенных составах высокими значениями прочности на разрыв, модуля упругости, ударопрочности и низкой температурой хрупкости. Изучены структурно-динамические параметры аморфных областей, надмолекулярная структура и физико-механические свойства таких систем, в состав которых входят ингредиенты с различными молекулярно-массовыми характеристиками. Свойства ППК состава изотактический ПП–ПЭ зависят также от того, с использованием каких катализаторов получен содержащийся в них ПЭ — гетерогенных (Циглера–Натта) или одноцентровых гомогенных металлоценовых.¹⁰⁶ Изотактический ПП и ПЭВП термодинамически несовместимы и образуют кристаллографические решетки различного типа. Поскольку температуры плавления этих полимеров различны, они формируют раздельные структуры.¹⁰⁷

При получении ППК состава ПЭВП–ПП *in situ* методом полимеризации при низком давлении компоненты катализатора закрепляют либо на ПП, либо на ПЭ. (Последний способ был использован, например, при полимеризации пропилена, при этом в качестве ингредиента-катализатора применяли продукт совместного размола ПЭВП и TiCl_3 .⁴⁶) Образующаяся ППК может иметь практически любой состав и будет обладать улучшенными (по сравнению со смесевыми композициями) деформационно-прочностными свойствами

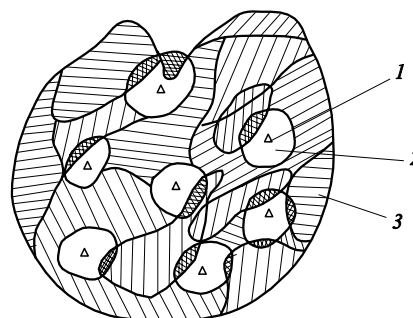


Рис. 7. Схема строения субмикрочастицы композита ПЭВП–ПП. 1 — микрочастица катализатора, 2 — оболочка из ПЭВП, 3 — фаза ПП.

и морозостойкостью. Важно отметить, что полимеризационный метод позволяет регулировать свойства формирующегося ПП, его стереоструктуру и молекулярно-массовые параметры. Для приготовления ингредиента-катализатора помимо ПЭ могут быть использованы и другие полимеры и сополимеры. Так, были получены композиции ПЭ–синтетический этиленпропиленовый каучук (СКЭП), ПП–полибутен, ПП–поли-4-метилпентен и др. Структура ППК подобного типа изображена на рис. 7. Каждая субмикрочастица катализатора MCl_3 в ходе совместного дробления с ПЭВП покрывается слоем полимера. Вероятно, субмикрочастица, например TiCl_3 , внедряется в аморфную фазу ПЭ. В объеме частицы ингредиента-катализатора зарождается фаза ПП, имеющая сначала глобулярную, а затем вытянутую форму. В процессе прорастания фаза ПП перемешивается с фазой ПЭ на микрогетерогенном уровне, при этом, по-видимому, образуются ВПС.

Бинарные композиции, содержащие ПП (70%) и ПЭВП (30%), получают полимеризацией *in situ*, используя биядерный металлокомплексный катализатор, иммобилизованный на поверхности SiO_2 .¹⁰⁸ Механические характеристики (модуль Юнга, прочность) такого материала в 1.5–2 раза выше, чем аналогичные характеристики «чистого» ПП, что связано с очень сложной и необычной морфологией формирующегося материала.

Значительное внимание исследователи уделяют изучению композиций на основе ПП и ряда других полимеров — эластомеров, различных кристаллических и аморфных термопластов (ПЭТФ, поликарбонатов, ПС, а также сополимеров акрилонитрил–бутадиен–стирол (АБС)). В работе¹⁰⁹ проанализированы реологические свойства двойных и тройных смесей ПП с АБС и ПЭНП. Блок-сополимеры пропилена и этилена отличаются повышенным сопротивлением удару и низкой температурой хрупкости (до 256 К).

Вместе с тем прочностные и деформационные свойства таких смесей (например, изотактический ПП–ПЭНП)^{110, 111} в значительной степени зависят от температуры и времени смешения ингредиентов. Дифрактограммы смесей ПЭВП–ПП различного состава представляют собой суперпозицию дифрактограмм исходных компонентов, что свидетельствует об отсутствии сокристаллизации. Средний размер кристаллитов смесей почти такой же, как кристаллитов исходных ингредиентов (150 и 170 Å соответственно).¹¹² Однако удельный объем смеси превышает аддитивное значение, что указывает на формирование разрыхленной структуры в результате увеличения содержания аморфной фазы. Этот вывод подтвержден данными радиотермолюминесценции: найдено, что температура стеклования компонентов в смесях ПЭНП–ПП понижается (рис. 8). Такое взаимное влияние ингредиентов обусловлено различием скоростей и темпера-

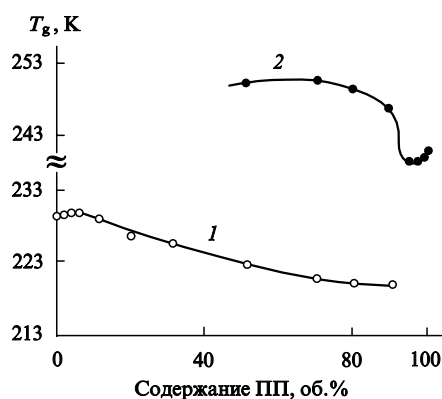


Рис. 8. Зависимость температуры стеклования фаз ПЭНП (1) и ПП (2) от состава смеси ПЭНП – ПП.¹¹²

тур их кристаллизации, а также отсутствием термодинамической совместимости и сокристаллизации в смеси. Как известно, скорость кристаллизации изотактического ПП в смеси с ЛПЭНП незначительно уменьшается по мере возрастания содержания последнего.¹¹³ В результате растворения сегментов на границе раздела фаз образуется протяженный аморфный межфазный слой, который затрудняет кристаллизацию ПП. Фазу ПЭНП можно рассматривать как плохой растворитель по отношению к фазе ПП (и наоборот).³

Полиэтилен высокой плотности в статических условиях несовместим с изотактическим ПП, однако их композиты, получаемые литьем под давлением (ПП : ПЭВП = 60 : 40), образуют фазу с регулярно разделенной структурой и периодом идентичности 0.15 мкм. Регулярная структура не образуется при простом смешении расплавов, она проявляется только в условиях спинодального разрушения (при нулевой скорости сдвига).¹¹⁴ В композициях изотактический ПП – ПЭВП (0.1–3% последнего) фазовое разделение наблюдается при постепенном понижении температуры от 473 до 443 К.¹¹⁵ Средний диаметр сферолитов ПЭВП < 10 мкм, а диаметр сферолитов ПП > 100 мкм.²⁴ Даже в изотропных смесях этих полимеров после смешения в расплаве доля упорядоченных цепей в аморфной фазе ПП возрастает при добавлении к нему от 10 до 20 мас.% ПЭВП.¹¹⁶ Наблюдается синергетический эффект модуля упругости смесей, обусловленный упрочнением межкристаллитных мостиков как в фазе ПП, так и в межфазной области.

Любопытно, что изотактический и синдиотактический ПП, полученные на цирконоценовых катализаторах, несовместимы даже при нагревании до 513 К (состав композиции 50 : 50), в отличие от ППК на основе синдиотактического ПП и статистического сополимера пропилена с этиленом[¶] (содержание этиленовых звеньев 4.9 мас.%, состав композиции 80 : 20).¹¹⁸

Заметного улучшения механических свойств композиций ПП – ПЭ можно добиться, применяя вместо обычного ПЭ сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ).¹¹⁹ Такие композиции получали соосаждением полимеров из 1%-ных ксилольных растворов при 398 К избытком метанола. Повышенную совместимость ПП и СВМПЭ можно объяснить

скорее всего взаимопроникновением цепей в аморфной фазе вследствие низкой кристалличности СВМПЭ.

Исследование морфологической структуры смеси аморфно-кристаллических блок-сополимеров с аморфными гомополимерами (на примере диблочного этилен-пропиленового сополимера и атактического ПП) показало,^{120, 121} что смешение блок-сополимера, формирующего микродоменовую ламелярную структуру, с атактическим ПП приводит к морфологическим изменениям микродоменовых структур, а также к макрофазовому разделению. Если цепи атактического ПП короче блока, то ламелярная структура переходит во взаимно-непрерывную цилиндрическую, затем в дискретно-цилиндрическую и, наконец, в сферическую. Если цепь ПП длиннее блока, наблюдается макрофазовое разделение и происходит лишь переход от ламелярной структуры к взаимно-непрерывной цилиндрической. В расплаве эти морфологические переходы сопровождаются изменениями кинетики кристаллизации смеси.

В смеси изотактический ПП – СКЭП морфология доменов из этиленовых звеньев слабо зависит от соотношения вязкостей ингредиентов и сильно зависит от содержания этилена.¹²² Микроструктура и состав СКЭП (дисперсная фаза) влияют на реологию, морфологию и свойства таких ППК, полученных литьем под давлением.¹²³ Микроструктура композиции изотактический ПП – СКЭП (60 : 40) во многом зависит от того, на каком катализаторе (титан- или ванадийсодержащем) она получена. Значительно более высокую ударопрочность при низких температурах проявляет изотактический ПП в смесях со статистическим СКЭП, полученных на ванадийсодержащих катализаторах. Структура СКЭП влияет как на процесс кристаллизации, так и на внутреннее строение сферолитов изотактического ПП (толщину кристаллических ламелей и аморфной прослойки).

Из других композиций ПО – ПО отметим смеси с участием изотактического ПП и ПИБ. Проблемы сокристаллизации и совместимости компонентов рассмотрены в работе¹²⁴. Известно, что смеси ПП – ПИБ совместимы в аморфных областях и могут даже сокристаллизовываться. Зависимости температуры стеклования и межфазного параметра Флори – Хаггинса для композиций ПЭ – ПИБ от их состава представлены на рис. 9.¹²⁵ Максимальный сдвиг T_g составляет 8.6 К для ПЭ и 5.9 К для ПИБ (при содержании другого ингредиента 90%). Это означает, что ПЭ лучше растворяет ПИБ, чем последний растворяет ПЭ. Расчеты показали, что в фазе ПЭ композиции ПЭ – ПИБ состава 10 : 90 растворяются ~17 мас.% ПИБ, тогда как фаза ПИБ в смеси состава 90 : 10 содержит лишь 6 мас.% ПЭ. Низкие значения параметров Флори – Хаггинса χ_{12} и χ_{21} (см. рис. 9, б) свидетельствуют, что несмотря на отсутствие специфического взаимодействия, компоненты действительно проявляют некоторую совмести-

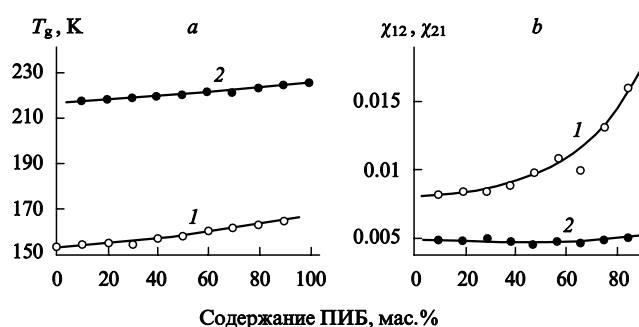


Рис. 9. Зависимость температур стеклования фаз (а) и параметров Флори – Хаггинса (б) композитов ПЭ – ПИБ от их состава. 1 — фаза ПЭ, 2 — фаза ПИБ.

¶ Для сравнения отметим, что изучение текстуры смеси синдиотактического и атактического ПС показало сильную зависимость плотности узлов от температуры и относительно слабую — от исходного состава некристаллизуемых материалов и степени кристалличности ламелярных стопок.¹¹⁷

мость. Величины χ_{12} и χ_{21} не идентичны, хотя причины этого пока неясны.[†]

Интересные результаты получены при изучении сетчатых композиций ПИБ–ПС, содержащих от 10 до 70% ПС.¹²⁷ Такие композиции образовывались на стадии радикальной полимеризации стирола, набухшего в матрице ПИБ. Данные электронной микроскопии не указывают на формирование частиц ПС, однако непрозрачность образцов и увеличение шероховатости поверхности по мере увеличения содержания ПС свидетельствуют о фазовом разделении. Механические свойства ПС существенно зависят от его молекулярной массы. Ее уменьшение, вероятно, способствует возрастанию совместимости (а также увеличению степени прививки цепей ПС к ПИБ), что проявляется в повышении предела прочности, удлинения и энергии разрыва образцов (при близком содержании ПС).

Сведения о композициях на основе высших ПО ограничены и разрознены.

3. Метод последовательной полимеризации при формировании композиций полиолефин – полиолефин

Выше было рассмотрено образование ППК в ходе синтеза одного из ингредиентов. Однако метод *in situ* эффективен и в случае формирования в ходе синтеза двух и более полиолефиновых ингредиентов. Композиции такого типа получают путем последовательной полимеризации мономеров на металлокомплексных катализаторах.¹²⁷ Это может быть осуществлено непосредственно в полимеризационном реакторе с использованием катализаторов Циглера–Натта. Дисперсность получаемых полиолефиновых композиций определяется как размерами каталитических частиц (чаще всего TiCl_3), так и особенностями морфологии полимера. От идентичных по составу смесевых композиций они отличаются не только высокой молекулярной массой ингредиентов, но и присутствием в ППК соответствующих статистических и блок-сополимеров, локализованных в области межфазных слоев.¹²⁸

Принципиальная схема получения подобных ППК представлена на рис. 10. Растущие цепи полимера, объединенные в кристаллические фибриллы, образуют специфическую оболочку вокруг микрокристалла TiCl_3 . Например, после завершения полимеризации пропилена и удаления его избытка из реакционного объема до заданного остаточного содержания в реактор вводят этилен и осуществляют его сополимеризацию с пропиленом на «живых» цепях ПП и последующую гомополимеризацию этилена. При этом в объеме глобулярных частиц ПП, образовавшихся на первой стадии, зарождается полимерная фаза ПЭ, которая деформирует оболочку первой субмикрочастицы и продвигается через слой ПП. Высокомолекулярный ПЭ, диспергированный в матрице ПП до субмикронных размеров, сильно аморфизован. Следовательно, при полимеризационном совмещении происходит тонкое перемешивание ингредиентов, сопровождающееся образованием взаимопроникающих фаз. Свойства получаемого продукта определяются конкуренцией между такими его характеристиками, как жесткость и прочность (ударная вязкость). Решающее влияние на механические свойства этих материалов оказывает полукристалличность фазы изотактического ПП. Важное значение имеет содержание и химический состав эластомерного компонента. Получаемые таким способом ППК, которые состоят из кристаллизующихся полимеров, принято называть полиалломерами.¹²⁹ Изучение морфологии полиолефинов, полученных путем последовательной полимеризации пропилена и этилена в присутствии такой каталитической системы как TiCl_3 –

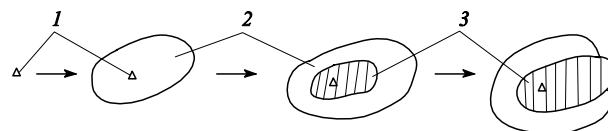


Рис. 10. Схема формирования насcentной морфологии при получении полиолефиновых композиций в условиях полимеризационного совмещения.

1 — субчастица катализатора, 2 — полимер, полученный на первой стадии синтеза (фаза 1), 3 — полимер, полученный на второй стадии синтеза (фаза 2).¹²⁸

AlEt_2Cl показало,^{130, 131} что ПЭ, образующийся на второй стадии, деформирует возникший ранее слой ПП, разрушает его, и проникает к поверхности формирующейся частицы. Аналогичное явление наблюдается и в том случае, когда на второй стадии образуется ПП, который проникает через слой образовавшегося ранее ПЭ или СКЭП,¹³² а также при полимеризации пары мономеров бутен–этилен. Методом последовательной полимеризации можно получать и однородные тройные полиалломеры, содержащие, например, фазы ПП, ПЭ и ПБ.¹³³

VI. Повышение совместимости ингредиентов путем введения компатибилизаторов

Для совмещения несмешиваемых ингредиентов чаще всего используют подходы, которые обеспечивают возникновение сильных специфических взаимодействий (ион-ионные, ион-дипольные взаимодействия, водородные связи и др.), образование ВПС, сшивание и т.п. Совместимость ингредиентов при этом улучшается за счет упрочнения граничных слоев. Чтобы повысить сродство между полимерами разных классов в ППК вводят полимерные добавки (своеобразные «концентраты» промежуточных фаз), способствующие появлению перечисленных выше факторов, повышающих совместимость компонентов. Благодаря таким добавкам образуются связи различного типа между ингредиентами композиции, повышается микрогетерогенность систем на стадии их дисперсного смешения. Компатибилизаторы — это реакционноспособные сополимеры, включающие сегменты, которые совместимы или смешиваются с обоими ингредиентами ППК. Такие добавки представляют большой интерес как альтернатива обычным либо привитым сополимерам. Они могут формироваться на стадии полимеризации, модификация систем также может осуществляться *in situ*. Подобным способом можно регулировать межфазное поверхностное натяжение и межфазную адгезию, обеспечивать более тонкое и более однородное распределение дисперсной фазы. Третий компонент выполняет и функции пластификатора.

Давно замечено,¹³⁴ что блок-сополимеры (часто рассматриваемые по отношению к смесям полимеров как эмульгаторы «масло в масле»¹³⁵) способны эмульгировать полимерные дисперсии. Это препятствует фазовому разделению. Так, когда diblock-сополимер, состоящий из полимеров А и В, добавляют к бинарной смеси А–В, наблюдается ярко выраженный эффект совмещения.¹³⁶ В другом варианте diblock-сополимер АС используют как мостик между несмешивающимися полимерами А и В при условии, что полимер С совместим с полимером В.¹³⁷ Еще одна разновидность такого подхода — смешение двух несовместимых полимеров А и В при помощи diblock-сополимера CD, в случае, если А и В смешиваются как с С, так и с D.^{138, 139} Смешивание diblock-сополимера с гомополимерами, имеющими идентичные звенья, является атермическим процессом. Однако, если diblock-сополимер, в котором блоки химически различны, смешивается с двумя несовместимыми полимерами, и при этом

[†] Подобное явление наблюдалось и для ППК состава ПС–ПММА (параметр Флори–Хаггинса для этой системы 0.035 ± 0.010).¹²⁶

имеет место экзотермическое взаимодействие между смешиваемыми парами, то такое взаимодействие может стать дополнительным фактором, обеспечивающим совместимость несмешиваемых ингредиентов.

Наиболее распространены компатибилизаторы, содержащие следующие функциональные группы: ангидридные (чаще всего это малеиновый ангидрид (МА)),^{140–145} карбоксильные,^{146, 147} эпоксидные^{148, 149} и оксазолиновые,¹⁵⁰ которые реагируют с amino- или карбоксильными группами различных термопластичных полимеров. В качестве компатибилизаторов двойных или тройных смесей применяют и коммерческие продукты, наиболее часто ПЭ с привитым полималеиновым ангидридом, терполимеры этилен–бутил-акрилат–малеиновый ангидрид (91:8:1) или сополимер этилена с винилацетатом (91:9), модифицированный прививкой 1% МА. Мы ограничились здесь перечислением типичных, на наш взгляд, примеров.

1. Компатибилизация полиолефиновых смесей

Слабое межфазное взаимодействие ухудшает свойства композиционных материалов на основе смесей ПО. Компатибилизация их блок-сополимерами позволяет повысить совместимость ингредиентов и оказать воздействие на свойства межфазного слоя в гетерогенных смесях ПО. Если молекулярная масса блок-сополимера достаточно велика, он может действовать как якорь (анкер) с обеих сторон поверхности раздела фаз. Так, для повышения совместимости системы изотактический ПП–ПЭ часто используют межфазную добавку СКЭП.^{151–153} Энергии когезии ПЭНП и сополимеров этилена с пропиленом в аморфной фазе близки,⁹³ поэтому они совместимы на молекулярном уровне. Добавка даже небольшого количества статистического сополимера этилена и пропилена к смеси ПЭВП–ПП повышает ударную вязкость ППК;¹⁵⁴ некоторая часть СКЭП растворяется в аморфных областях ПЭ и ПП, и за счет этого создается промежуточный слой. Сложные смеси ПЭНП–ПЭВП–изотактический ПП–ПБ–полиметилпентен, а также вторичные смеси ПО также можно компатибилизировать путем смешения в расплаве с добавками блок-сополимеров этилена и пропилена. Еще более эффективными добавками к таким композициям являются терполимеры этилен–пропилен–диен (СКЭПТ).¹⁵⁵ Широко используют и прививку компатибилизатора к одному из компонентов (ПЭ или ПП). Подобный подход позволяет улучшить условия переработки смесей и повысить производительность оборудования.

На механические свойства ППК на основе полиэтиленов различного типа (ПЭНП, ПЭВП, ЛПЭНП и гидрированного полибутадиена) и ПС, формирующихся в расплаве, сильно влияет добавка 2–10% сополимера G (G — поли(гидрированный бутадиен–блок-стирол)) (рис. 11) и его молекулярная масса (60 000–270 000).^{156, 157} Гидрированный триблочный терполимер стирол–этилен–бутадиен–стирол (общая молекулярная масса 35 000, молекулярная масса центрального блока 7 500, содержание ПС 29%) является эффективным межфазным модификатором для систем ПЭВП–ПС.^{158–160} Для повышения стабильности полиолефиновых композиций часто применяют тройные смеси. Например, тройная смесь ПП–полибутен–гидрированный олигоциклопентадиен (50:30:20) характеризуется единственной температурой стеклования 289 К (расчет по уравнению Фокса дает значение 286 К), что подтверждает совместимость ингредиентов.³⁵

Еще более эффективны как компатибилизаторы привитые, триблоч- и звездчатые сополимеры, обладающие высокой эмульгирующей способностью. Смеси такого типа на основе ПП, ПЭВП и СКЭПТ (третьим мономером чаще всего является этилиден-2-норборнен) представляют ком-

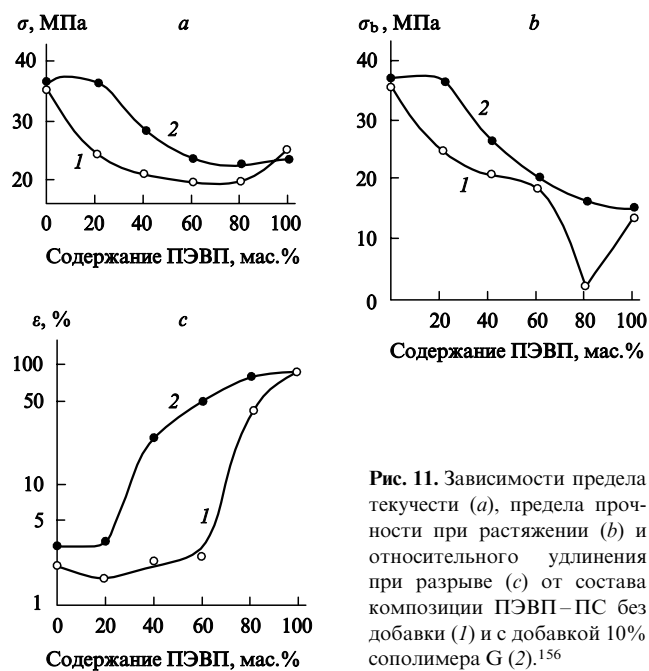


Рис. 11. Зависимости предела текучести (а), предела прочности при растяжении (б) и относительного удлинения при разрыве (с) от состава композиции ПЭВП–ПС без добавки (1) и с добавкой 10% сополимера G (2).¹⁵⁶

мерческий интерес и поэтому стали объектом интенсивного исследования.^{161–163}

В зависимости от условий смешения ингредиентов системы ПП–СКЭПТ–ПЭ, их реологических свойств и вязкости при замене части эластомера (СКЭПТ) на ПЭ происходит увеличение или уменьшение ударной вязкости образующейся смеси.¹⁶⁴ Для повышения межфазной адгезии иногда проводят реакции динамического селективного сшивания (см. ниже).¹⁶⁵

2. Совместимость систем полиолефин–полиамид

Полиамиды (ПА-6, ПА-66, ПА-12 и др.) обладают высокой механической прочностью, жесткостью и хорошо поддаются переработке, потому их широко используют, например, при производстве деталей автомобилей, а также для получения текстильных волокон. Они характеризуются высокой температурой плавления и хорошей маслостойкостью. Однако ПА легко деформируются при низких температурах, растрескиваются и поглощают много влаги, что ограничивает возможности их использования. Полиамиды часто применяют в виде смесей с низкомолекулярными полимерами, такими как ПО, в частности с ПЭНП, который проявляет прекрасную эластичность при низких температурах и обладает низкой влагопроницаемостью. Использование таких смесей снижает стоимость материала. Высокий коммерческий потенциал систем на основе ПА-6 и ПЭНП привлек к ним внимание исследователей.¹⁶⁶ Интерес к проблеме совместимости ПО и ПА можно объяснить еще и тем, что потенциально они являются одними из главных объектов рециклинга вторичного сырья.^{167, 168}

Компоненты двухфазной системы ПЭНП–ПА-6 несовместимы, поэтому она характеризуется слабой межфазной адгезией и высокой дисперсностью доменов ПЭНП. Свойства таких ППК определяются размером и формой дисперсной фазы, а эти параметры зависят от эластичности ингредиентов.^{10, 169} В присутствии межфазных агентов — блок- или привитых сополимеров (их содержание составляет 0.5–1%) — степень кристалличности ПЭНП и параметры его кристаллической решетки уменьшаются, а механические свойства (особенно предел текучести, модуль Юнга, ударная вязкость, относительная деформация) увеличиваются. Улуч-

шить совместимость ПЭНП и ПА-6 удалось за счет введения в модифицированный экструдер добавки блок-сополимера стирол–этилен–бутилен.¹⁷⁰ Анализ форм термомеханических кривых смесей позволил сделать вывод о практически молекулярном распределении ПА-6 в матрице ПЭНП в присутствии 5% указанного блок-сополимера.

При смешении ингредиентов в расплаве введение третьего компонента может облегчить смешение, повысить взаимную растворимость ингредиентов и обеспечить преимущественное взаимодействие функциональных групп с одним из ингредиентов. Наиболее подробно проблемы функционализации ПО малеиновым ангидридом или акриловой кислотой исследованы на примере композиций ПО–ПА.^{171–173} Прививку осуществляли непосредственно в экструдере (*in situ*) при 473 К в присутствии дикумилпероксида (ПД) (ПП:МА:ПД = 94:6:0.3) с последующей грануляцией. Детально изучена свободнорадикальная прививка к ПО малеинового ангидрида, глицидилметакрилата и диэтилмалеата (ДЭМ) в расплаве.^{174, 175} Хорошие результаты были получены при формировании таким путем ППК *in situ* на основе ПА-6 и ПЭНП, функционализированного прививкой МА или ДЭМ.¹⁷⁶ Благодаря улучшению межфазной адгезии при введении добавок ПП–МА повысилась ударная прочность смесевых композиций ПП–ПА-6.^{177, 178} Межфазное взаимодействие усиливается, вероятно, вследствие образования водородных связей между концевыми аминогруппами ПА и привитым МА; при этом достигается почти полная гомогенность смесей.¹⁴¹ Для повышения совместимости полиамидных матриц с диспергированной полиолефиновой фазой удобно использовать функционализированные ПО, например карбоксилпроизводные.^{179, 180} Как правило, карбоксильные или ангидридные группы прививают на цепи ПО в процессе смешения в расплаве. Межфазные реакции аминокислот или амидогрупп ПА с функциональными группами ПО приводят к образованию *in situ* сополимеров с уменьшенным межфазным напряжением и повышенной межфазной адгезией ингредиентов.¹⁸¹

Повышение ударной вязкости часто обеспечивается рассеянием энергии в пограничном слое несовместимых ингредиентов ППК. Введение добавки блок-сополимера должно приводить к уменьшению межфазных напряжений и снижению дисперсности; во многих случаях это зависит от количества проходных межфазных цепей.¹⁸² Почти полное совмещение наблюдалось, например, при добавлении небольших количеств сополимера ПП–МА к смесям ПЭ–ПА-6.¹⁸³ Были изучены морфология, термические и реологические свойства системы ПП–ПА-6–(ПП–МА) (5%), в том числе зависимость ее вязкостных характеристик от состава при небольшой скорости сдвига (рис. 12).¹⁸⁴ Полученные результаты указывают на отрицательные отклонения от правила аддитивности в случае простой системы ПП–ПА-6 и положительные отклонения в случае смесей ПП–ПА-6–(ПП–МА). Эти результаты были использованы для оценки морфологической текстуры ППК и химического взаимодействия исходных полимеров. В настоящее время интенсивно исследуют систему СКЭП–ПА-6 с привитым сополимером, формирующимся в расплаве смеси СКЭП, модифицированного карбоксильными или ангидридными группами, и ПА-6.

Иногда применяют межфазные добавки и более сложного типа. Так, авторы работ^{185, 186}, используя тот факт, что полимеры, содержащие эфирные группы (например, ПЭГ или ППГ), хорошо совмещаются с ПА благодаря образованию водородных связей,¹⁸⁷ модифицировали *in situ* смесь ПП–МА (степень прививки 0.3 или 0.8 мас.%) поли(пропиленгликоль)-бис-(2-пропиламин)ом с $M_w = 230, 400$ и 2000. Полученная система ПП–МА–со-ППГ хорошо совместима с ПА-6, так как в ней возникают гидрофобно-гидрофильные

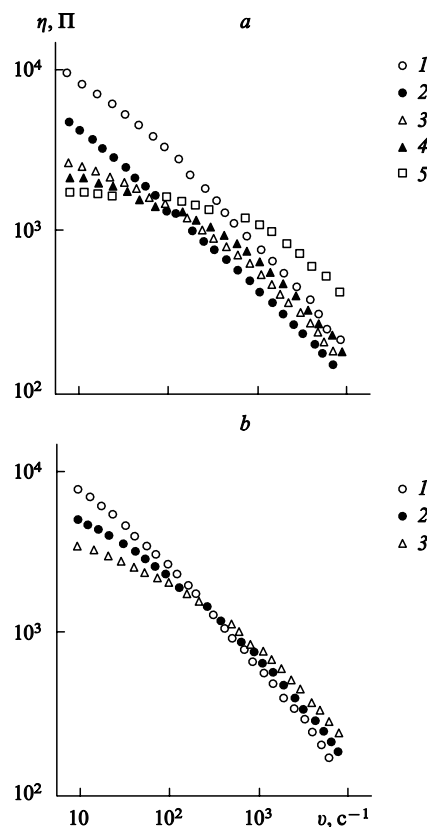
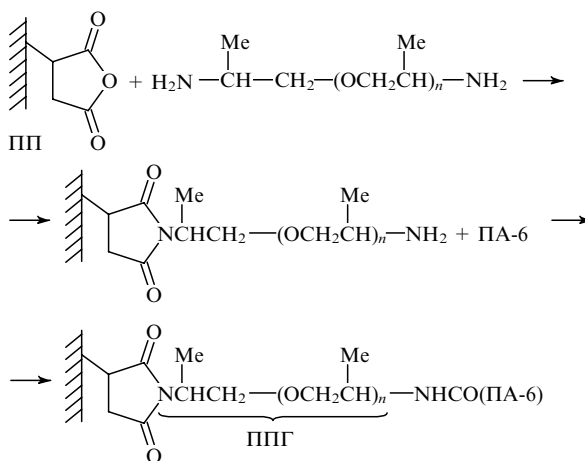


Рис. 12. Зависимости сдвиговой вязкости (η) композиций ПП–ПА-6 (a) и ПП–ПА-6–(ПП–МА) (b) от скорости сдвига.

a: 1 — ПП, 2 — ПП–ПА-6 (75:25), 3 — ПП–ПА-6 (50:50), 4 — ПП–ПА-6 (25:75), 5 — ПА-6.

b: 1 — ПП–ПА-6–(ПП–МА) (75:25:5), 2 — ПП–ПА-6–(ПП–МА) (50:50:5), 3 — ПП–ПА-6–(ПП–МА) (25:75:5).

взаимодействия между эфирными группами ППГ и амидными группами ПА-6. О некоторых свойствах композиций ПП–ПА-6, полученных различными способами, можно судить по данным, представленным в табл. 7. Важно отметить, что все компатибилизированные композиции имеют более низкий показатель текучести расплава (ПТР). Прочностные свойства при повышении степени прививки МА и длины цепи ППГ улучшаются. Принципиальная схема формирования такой ППК следующая:



$n = 2-3, 5-6, 33$.

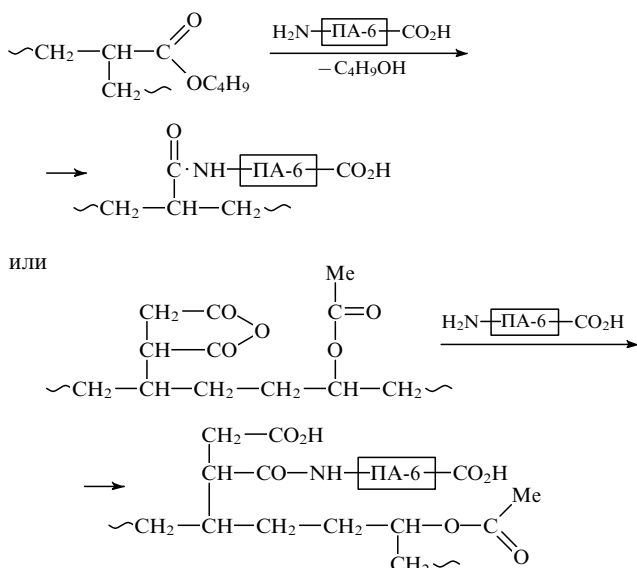
Таблица 7. Механические свойства и показатель текучести ППК, модифицированных различными способами.⁹⁴

ППК ^a	Отношение компонентов (по массе)	Ударная вязкость без надреза, МПа	Прочностные свойства, МПа		Показатель текучести расплава ^b
			предел прочности при растяжении	вязкость при разрушении	
ПА-6-ПП	30:70	11.9	25.0	2.2	19.6
ПА-6-ПП-ПП-пр-МА (0.3%)	30:70:5	13.8	30.2	2.5	9.3
ПА-6-ПП-ПП-пр-МА-со-ППГ (400) ^a	30:70:5	15.3	31.3	3.3	10.0
ПА-6-ПП-ПП-пр-МА-со-ППГ (2000) ^a	30:70:5	19.4	32.3	3.8	6.7
ПА-6-ПП-ПП-пр-МА (0.8%)	30:70:5	25.6	34.1	7.7	6.7
ПА-6-ПП-ПП-пр-МА-со-ППГ (400) ^a	30:70:5	21.4	34.4	8.0	9.6
ПА-6-ПП-ПП-пр-МА-со-ППГ (2000) ^a	30:70:5	38.6	35.6	11.5	6.4

^a Числа в скобках — молекулярная масса ППГ. ^b Размерность: граммов полимера, вытекающего за 10 мин, при 513 К и стандартной нагрузке 21.2 Н.

Лимитирующим фактором при конструировании оптимально совместимых систем является концентрация реакционноспособных групп.

Сравнительно реже для повышения совместимости плохо совместимых полимеров используют изоцианатные группы, реагирующие не только с амино- или карбокси-, но и с гидроксильными группами. Например, для смешения ПЭНП и ПА-6 к ПЭНП прививают продукт взаимодействия 2-гидроксиэтилметакрилата с изофторондиизоцианатом (реакцию проводят в ксилоле при 393 К в присутствии 1% ПД в атмосфере N₂), после чего осуществляют перемешивание при 518 К в течение 4 ч в атмосфере N₂.¹⁸⁸ В ходе смешения группы NCO взаимодействуют с концевыми аминогруппами. Химическая связь между бутилакрилатными или малеинангидридными группами и концевыми аминогруппами обнаружена в композитах на основе ПА-6 и ПЭ-МА, терполимера этилен-бутилакрилат-малеиновый ангидрид (91:8:1) и сополимера этилена с винилацетатом (91:9), модифицированного прививкой 1% МА.⁴¹

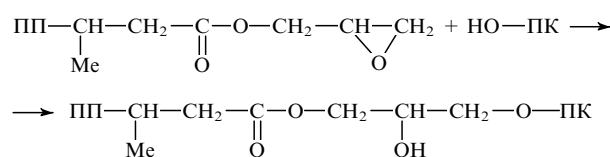


3. Третий компонент в реакциях совмещения полиолефина с некоторыми полимерами

Совместимость ПВХ и хлорированного ПЭ с сополимерами этилена и винилацетата часто используют для улучшения механических свойств ППК.⁷⁸ Такую модификацию можно осуществить и на стадии полимеризации: например, смеси

стирол-акрилонитрил или стирол-ММА селективно прививают с помощью TiCl₃ на хлорированный ПЭ.⁷⁹ Добавление лишь 2.5 мас.% ПЭ-пр-ПС в пленки ПЭ-ПС существенно улучшает их деформационно-прочностные качества.⁸⁰

Система ПЭНП-СЭВА-ПЭТФ обладает значительным преимуществом перед композицией ПЭНП-ПЭТФ: наличие полярных функциональных групп в сополимере обеспечивает возможность управления контактными реакциями, т.е. химическим взаимодействием на межфазной границе.¹⁸⁹ Исключительно полярным взаимодействием добавки ПП-МА (4 мас.% МА) с карбонильными фрагментами системы ПП-жидкокристаллический полимер объясняют улучшение механических свойств смеси.¹⁹⁰ Имеются сведения^{142, 191, 192} о существовании целого ряда реакционносовместимых смесей ПО (компатибилизатор — ПЭ-пр-поли(глицидилметакрилат) или ПЭ-глицидилакрилат (ГА)) с поликарбонатом (ПК), ПЭТФ и другими полимерами. Для композиции ПП-ПК хорошим компатибилизатором является привитой сополимер ПП-ГА (содержание третьего компонента 2.5–20%): он уменьшает межфазное взаимодействие, улучшает механические свойства композиции, повышает температуру кристаллизации ПП и изменяет морфологию смесей. В расплаве (как в камере внутреннего смешения, так и в двухшнековом экструдере) эпоксидные группы третьего компонента реагируют с терминальными группами ПК по схеме



Характерно, что и в этом случае протекание реакции сочетания между компонентами делает невозможной экстракцию всей фазы ПК из тройной смеси, как это отмечалось для композиций ПЭ-ПММА, ПЭ-ПВХ, ЛПЭНП-ПА-6 и др.

Подобным способом достигается совместимость ЛПЭНП, модифицированного прививкой МА,¹⁹³ с ПВС (отношение компонентов 70:30). Другой пример — повышается прочность, улучшаются показатели деформации и модуль упругости модифицированной таким путем композиции ПП-жидкокристаллический полимер.¹⁹⁴

Известно много методов введения реакционноспособных полимерных реагентов, которые могут способствовать совместимости ПО и ПС *in situ*.^{149, 195} Один из подходов заключается в генерировании активных радикалов на поверхности

ПО или ПС для формирования привитого слоя^{196, 197} (подробнее этот подход будет рассмотрен ниже).

Детально изучены морфология и свойства ППК на основе ПП и сополимеров этилена с диметиламиноэтилметакрилатом (в сополимере содержится до 27 мас.% звеньев последнего).¹⁹⁸ Компоненты этой ППК несовместимы и образуют двухфазные структуры, по мере увеличения доли сополимера композиции становятся хрупкими, взаимодействие между фазами сильно ослабевает.

Довольно часто третий компонент, например ПС–блок-поли(этилен-со-бутен)–блок-ПС (ПСБСЭБ), используют в качестве пластифицирующей добавки, а также для повышения ударной вязкости хрупких полимеров.¹⁹⁹ Этот компатибилизатор представляет собой микрогетерогенный термопластичный эластомер, в котором блоки ПС (как правило, на их долю приходится менее 35 мас.%) на концах макромолекул ассоциированы в жесткие домены, образующие решетку в гибкой матрице сополимера этилена с бутеном (СЭБ). В качестве добавки ПСБСЭБ используют в том случае, если один из ингредиентов совместим с блоками СЭБ, а другой — с блоками ПС. С помощью такой добавки получают нужные смеси, содержащие не только ПП, ПЭВП, ЛПЭВП, но и АБС-пластики и другие компоненты.^{200, 201}

В тройных системах, одним из ингредиентов которых является, например, ПА используют модифицированную добавку, а именно ПСБСЭБ–МА.²⁰² Предполагается, что блоки СЭБ хорошо совместимы с ПП, а межфазная адгезия между ПА и ПСБСЭБ обеспечивается благодаря образованию имидов при взаимодействии концевых аминогрупп с ангидридом. При этом не исключено и формирование образований с жестким полиамидным ядром и гибкой эластомерной оболочкой, что способствует повышению прочности и улучшению вязкости без изменения жесткости.²⁰³ Наконец, присутствие ПСБСЭБ в тройных смесях, содержащих ударопрочный ПС, снижает степень кристалличности ПП.²⁰⁴ Модуль упругости и предел текучести смесей ПП–ПСБСЭБ уменьшаются с увеличением содержания блок-сополимера.²⁰⁵ Хорошая совместимость ПСБСЭБ и ПП может быть обусловлена статистической природой сополимера в блоке СЭБ. Эффект отталкивания²⁰⁶ различных сегментов в СЭБ (хотя отталкивание между этиленовыми и бутеновыми сегментами должно быть очень слабым) может улучшать совместимость пары ПЭ–ПП. В работе²⁰⁷ показано, что ПСБСЭБ является хорошим компатибилизатором для композиций не только на основе изотактического ПП, но на основе синдиотактического ПП. В обоих случаях добавки ПСБСЭБ способствуют снижению модуля упругости, уменьшению плато текучести и повышению предела текучести. Использование компатибилизатора ПСБСЭБ–МА позволяет уменьшить прочность на раздирание между блок-сополимером и изотактическим ПП.

Выше рассмотрены наиболее распространенные варианты использования полимерных компатибилизаторов для повышения совместимости ингредиентов. Заметим, что полимеры-носители металлокомплексных катализаторов, полученные путем прививки соответствующих мономеров (полимеризующихся *in situ*) к ПО, уже содержат межфазную добавку, которая повышает совместимость компонентов ППК.

VII. Реакторные смеси на основе полиолефинов

Многие из рассмотренных выше полимерных композиций можно было бы назвать реакторными или экструдерными смесями, поскольку их получение сопровождается многочисленными химическими реакциями между ингредиентами или специально вводимыми компатибилизаторами. Однако мы применяем этот термин в более узком смысле.

Как правило, функционализация полимеров путем прививочной полимеризации представляет собой отдельную стадию, а их смешение происходит на следующей стадии. В настоящее время широкое распространение получило использование экструдера как реактора непрерывного действия, в котором совмещены стадии диспергирования ингредиентов и химической реакции между ними.^{180, 208–210} В частности, перспективным способом производства новых материалов является химическое модифицирование термопластов в двухшнековом экструдере.

При экструдерном совмещении сочетается функционализация ингредиентов *in situ* и образование блок- или привитых сополимеров на межфазной границе. Межцепные сополимеры, формирующиеся в экструдере, частично используют *in statu nascendi* для совмещения термодинамически несовместимых ингредиентов; особенно это касается систем ПЭ–ПА-6, модифицированных третьим компонентом.²¹¹ В этих случаях добавки, увеличивающие относительное удлинение при разрыве и ударную вязкость ППК при низких концентрациях межфазного агента и инициатора, выполняют три функции. Во-первых, они действуют как активные межфазные агенты, улучшающие совместимость ингредиентов в расплавленном состоянии. Во-вторых, они прививаются к ПО по радикальному механизму. В-третьих, их функциональные группы реагируют с концевыми группами ингредиентов (например, ПА), образуя ковалентные или водородные связи. Чаще всего реакторное смешение осуществляют в присутствии 0.5–2.0% пероксида, а в качестве межфазного агента используют МА, би- и multifункциональные мономеры. Добавки с длинными углеводородными цепями (типа алкилмалеинового моноамида, алкилмалеинового моноэфира) являются более эффективными совместителями, чем добавки с короткими цепями. Реже для этих целей используют немномерные добавки. Так, введение 5% стеариновой кислоты в смесь ПЭНП–ПА-6 (75:25) позволяет контролировать морфологию фаз.²¹²

Эффект смешения *in situ* методом экструзии наблюдался при обработке смеси ЛПЭНП, модифицированного прививочной малеиновой кислотой или МА, с ПА-6 или ПА-11.^{213–215}

Одной из разновидностей рассматриваемого подхода является механохимическое получение *in situ* самосовместимых полимерных смесей путем твердофазного экструзионного измельчения несмешиваемых полиолефиновых ингредиентов.^{16, 216, 217} В ходе процесса происходит разрыв полимерных цепей, вследствие чего появляются свободные радикалы, способные реагировать с другой цепочкой либо рекомбинировать с другим макрорадикалом (что было экспериментально доказано, в частности, на примере систем ПЭ–ПП), образуя блок-сополимер или полимер привитого типа. Последний действует как компатибилизатор, генерируемый *in situ*. Кстати, этот прием особенно удобен при осуществлении рециклинга вторичного сырья, поскольку процесс протекает при низкой температуре, и механическая и окислительная деструкция сводятся к минимуму.

Почти три десятилетия назад на мировом рынке появился принципиально новый продукт — смесевой термопласт на основе СКЭП, тонко диспергированного в ПП-матрице. Подобные полиолефиновые композиции, которые называют смесевыми термопластичными эластомерами или термопластичными вулканизатами, получают методом динамической вулканизации.²¹⁸ Они представляют собой многокомпонентные полимерные смеси, при комнатных температурах проявляющие механические свойства эластомеров, а при повышенных — реологические свойства термопластичных полимеров. Особенность их получения заключается в совмещении процессов смешения и вулканизации (третий компонент — СКЭПТ). При этом формируются ППК со специфической структурой: образуются двухфазные системы, в кото-

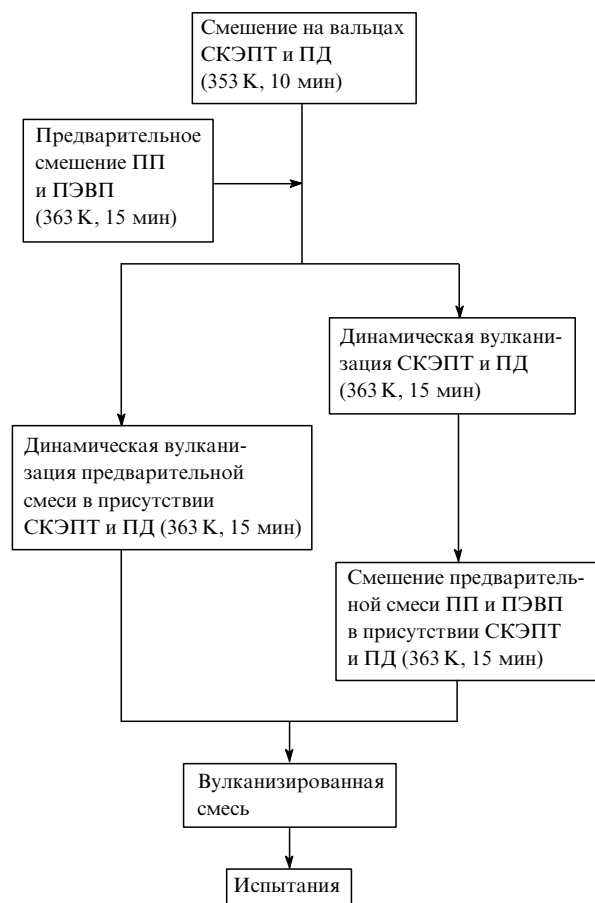


Рис. 13. Схема динамической вулканизации.

рых диспергированы шитые частицы эластомера размером 1–10 мкм, включенные в непрерывную матрицу термопластичного полимера, а содержание эластомера превышает содержание термопласта. Как правило, для отверждения используют ПД, а сам процесс осуществляют двумя путями (рис. 13). Получаемые продукты обладают важными технологическими преимуществами при переработке, например, их расплав является термопластичным, хотя и содержит шитый эластомер в качестве одного из ингредиентов.²¹⁹ Термопластичная природа смеси может быть обусловлена динамическими особенностями стадии отверждения, которые препятствуют формированию трехмерной сетки каучука в дисперсной фазе. Однако в ППК, обогащенных ПП, вязкость расплава увеличивается с повышением содержания СКЭПТ до 25%. При этом в зависимости от способа приготовления кристаллическая структура исходного ПП может либо изменяться, либо оставаться неизменной. Структура и свойства таких динамически отвержденных смесей, их реологические особенности и структурные характеристики стали объектом детального исследования (см., например,^{220, 221}). Механизм деформирования термопластичных эластомеров на основе изотактического ПП и СКЭПТ отличается тем, что на начальной стадии разрушается структура композита, а затем отдельно деформируются домены шитого СКЭПТ и макромолекулы ПП; растяжение шитого эластомера определяет пределы прочности и удлинения ППК.²²²

Известно много методов приготовления смесей ПО и СКЭПТ, имеющих не только научную, но и практическую

ценность. По одному из них смеси шитого СКЭПТ (тройного СКЭП) и ПО формируют на вращающихся мельницах или в экструдере, используя метод «динамической вулканизации» с участием пероксида. Этот метод, впервые описанный применительно к ППК в работе²²³, широко используют в промышленности для изготовления пластичных и термопластичных эластомеров. К преимуществам данного метода можно отнести непродолжительное смешение и кратковременность цикла переработки, низкий расход энергии при рециклинге вторичного сырья, а также возможность легко управлять свойствами продуктов путем варьирования соотношения ингредиентов.

В исследовании²²⁴ сформулированы основные условия получения материалов на основе динамически вулканизованных смесей с оптимальными свойствами и показано, что существует несколько факторов, определяющих структуру и свойства данных смесей. К примеру, смеси, обогащенные резиной, можно использовать как термопластичные эластомеры, смеси, обогащенные пластиком, — как жесткие пластики, обогащенные резиной. Особенности морфологии таких смесей облегчают переработку, несмотря на присутствие шитого эластомера в качестве одного из ингредиентов.¹⁹⁹ Имеются сведения о получении методом динамической вулканизации ряда ППК, например, таких как СКЭПТ–ПП, СКЭПТ–ПП–ПЭВП, ПЭНП–СКЭПТ и др.^{225, 226}

VIII. Формирование *in situ* диблочных химических гибридов

В этой главе мы рассмотрим диблочные композиции, в которых один из блоков не является полиолефином. По своей структуре и некоторым свойствам к таким ППК относят диблочные сополимеры — привитые сополимеры, один из компонентов которых (полимерный носитель) представляет собой макромолекулярное металлоорганическое соединение. Для их получения применяют катализаторы типа Циглера–Натта, а также используют метод последовательной полимеризации олефинов.

Вероятно, первыми среди ППК рассматриваемого типа были получены литийсодержащие блок-сополимеры этилена и бутадиена,²²⁷ а также этилена и изопрена.²²⁸ Молекулярная масса полиэтиленовых блоков составляла 13 000–36 000. Однако в ходе полимеризации этилена происходило сшивание 1,2-бутадиеновых звеньев, поэтому данный прием был признан более удобным для получения этилен-стирольных диблочных сополимеров²²⁹ или композиций, состоящих из ПС и блока сополимера этилена с пропиленом (СЭП).^{230, 231} Метод синтеза включает обработку литийорганического соединения четыреххлористым титаном, в результате которой происходит замещение лития на титан, его восстановление и формирование ингредиента-катализатора полимеризации этилена (молекулярная масса блоков ПЭ составляет 7000–33 000, блоков ПС — 10 000–11 000, блоков СЭП — 33 000).

Макроанион ПС–Li в комбинации с TiCl_4 был использован и для синтеза композиции ПС–блок-поли(этилен-сопропилен).²³² Молекулярная масса СЭП-блока достигала 500 000, отношение $M_w : M_n$ — 2.24 : 4.23, степень кристалличности — от 7 до 20%, содержание звеньев этилена в блоке — 70–80%.

Эффективность катализатора, выраженная числом полимерных цепей, приходящихся на одну связь $\text{Ti}-\text{C}$, довольно высока и достигает 0.88. Согласно результатам, полученным методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), на термограмме (рис. 14) имеется небольшой пик ПС с $T_g = 369$ К. Найденное значение температуры плавления (410 К), а также сравнительно невысокая молекулярная

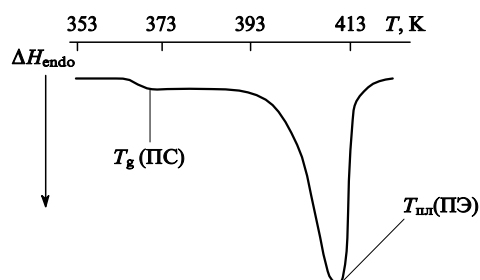


Рис. 14. ДСК-термограмма блок-сополимера ПС–ПЭ.²³²

масса ($M_n = 63\,000$, $M_w : M_n = 1.4$) указывают на линейное строение ПЭ-блоков.[‡]

Среди многочисленных способов получения диблочных ППК *in situ* на стадии синтеза одного из ингредиентов по радикальному механизму можно выделить два наиболее часто встречающихся варианта. Первый (получение ВПС) сводится к радикальной полимеризации виниловых мономеров в присутствии растворимых либо набухших полимеров (характерным примером служит полимеризация стирола в присутствии полибутадиена), второй — к использованию полимерных пероксидных или азо-инициаторов (см., например,^{235, 236}) в концентрациях, сопоставимых с концентрациями ингредиентов.

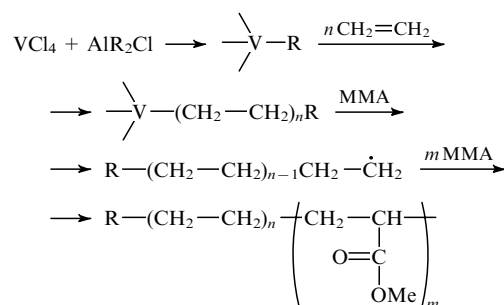
Полимер-полимерные композиции диблочного типа могут формироваться *in situ* не только по одному из обычных механизмов полимеризации, но и стадийно, путем «переключения» механизмов образования полимеров, когда каждый из блоков формируется на различных по природе активных центрах. В качестве примера можно привести образование диблочных сополимеров на основе олефинов и виниловых мономеров в присутствии системы $TiCl_3-AlEt_3-ZnEt_2$.²³⁷ При полимеризации этилена появляются цепи, включающие концевые цинк-углеродные связи, которые в сочетании с $TiCl_3$ способны обеспечить последующую полимеризацию виниловых мономеров. Подбирая соответствующие комбинации олефинового и винилового мономеров, можно получать блок-, привитые или блок-привитые сополимеры — готовые ППК или компатибилизаторы для ПО и виниловых полимеров.

Способы получения модифицированных поли- α -олефинов методом переключения механизмов (анионно-координационный механизм переходит в катионный или анионный, анионный механизм — в радикальный и т.д.) разработаны давно. Вот характерный пример:²³⁸ на каталитической системе $TiCl_3-AlEt_2Cl$ последовательно осуществляют полимеризацию пропилена, а через определенное время отделяют непрореагировавший мономер, затем вводят 4-винилпиридин и $SnCl_4$ или Bu^oLi . Таким же образом в полиолефи-

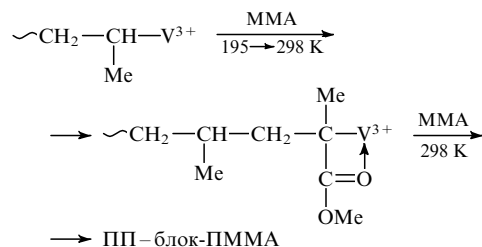
‡ Для сравнения отметим, что последовательной анионной сополимеризацией на $LiBu$ при 195 К эквивалентных количеств стирола и 4-винилпиридина была получена композиция ПС–блок-П4ВП⁸⁰ состава ПС : П4ВП = 59 : 41 ($M_n = 62\,300$). Ее использовали в качестве компатибилизатора для смесей полярных и неполярных полимеров различных классов. При анионной полимеризации стирола в присутствии полимеров происходит переплетение образующихся линейных молекул с полимерной сеткой сшитых цепей,²³³ при этом образуются гели, отличающиеся макроскопической гетерогенностью. Образование сшитых или привитых цепей наблюдалось и при анионной полимеризации (с использованием $LiBu$, $AlEt_3$) диизоцианатов в присутствии бутадиенового, изопренового и бутадиенстирольного каучуков.²³⁴ В последнем случае образование привитых полимеров происходит за счет боковых двойных связей в положениях 3, 4.

новые цепочки могут быть введены фрагменты ММА, винилкетона, акролеина и других соединений. Изотактический ПП, полученный на системе этилен-бис-(тетрагидроинденил)цирконийдихлорид ($Et_2[H_4Ind]_2ZrCl_2$)–метилалюмоксан путем его последовательной обработки комплексом боран–диметилсульфид и 1,2-димагнийбромидпентаном, был превращен в ПП с концевыми группами $MgBr$.²³⁹ Этот ПП использовали в качестве инициатора анионной полимеризации ММА (при температурах от 195 до 318 К). Методами протонного магнитного резонанса и гельпроникающей хроматографии было подтверждено образование в этом случае системы ПП–блок-ПММА ($M_n = 5300-3000$), которая может служить полимерной добавкой к смесям ПП и ПММА.

Экспериментально установлено, что в ходе получения диблочных сополимеров ПЭ–ПММА механизм полимеризации трансформируется из анионно-координационного в радикальный.²⁴⁰ Введение ММА в каталитическую систему VCl_4-AlR_2Cl при анионно-координационной полимеризации этилена приводит к ее ингибированию и к иницированию (вероятно, в результате радикального распада связи V–C) полимеризации ММА. В результате этого образуется система ПЭ–блок-ПММА.



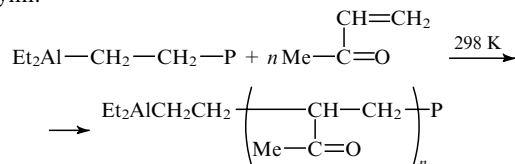
Известно, что гомо- и сополимеризация полярных мономеров на металлокомплексных катализаторах в отсутствие электронодонорных добавок протекает только по координационному механизму, а в их присутствии может реализовываться как координационный, так и радикальный механизм. Не исключено, что во многих случаях донором электронов служит сам полярный мономер. Радикальный механизм иницирования привитой сополимеризации ММА подтвержден кинетическими исследованиями. Путем «живущей»[§] координационной полимеризации пропилена с использованием системы $V(acac)_3-AlEt_2Cl$ синтезировали диблочный сополимер ПП–ПММА.²⁴¹ Полимеризация протекает при 195 К, повышение температуры до 298 К в присутствии ММА приводит к формированию радикального центра в результате гомолитического разрыва связи V–C.



Макрорадикал стабилизируется ионом ванадия, и это обеспечивает протекание «живой» полимеризации блоков синдиотактического ПММА, обрыв радикального процесса происходит на алюминийорганическом соединении AlR_2Cl .

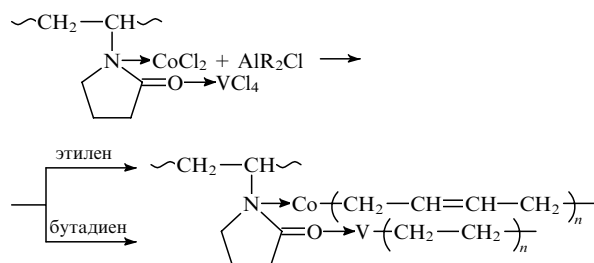
§ Полимеризация протекает до полного исчерпания мономера, но при введении новой порции возобновляется с той же скоростью.

Синтез диблочных сополимеров пропилена и метилвинилкетона был осуществлен под действием стереоспецифических катализаторов Циглера–Натта.²³⁸ На первой стадии протекает обычная анионно-координационная полимеризация пропилена, а на второй (в отличие от случая радикальной полимеризации ММА) — анионная полимеризация метилвинилкетона под действием концевых алкилалюминиевых групп.



Для перерождения активных центров в приведенных выше схемах не требуется дополнительной обработки, так как «переключающим» агентом служит сам полимеризуемый ММА. Трансформирование анионного процесса в радикальный наблюдалось и при полимеризации изопрена бутиллитием.²⁴² Обработка полученного «живого» олигомерного изопропениллития таким соединением, как $(\text{CH}_3)_3\text{PbCl}$ и распад образующегося аддукта в присутствии стирола приводят к формированию полиизопрен-блок-полистирола.

Рассмотрим еще один способ получения ППК *in situ* на основе полимеров различных классов — полиолефинов и полидиенов. Речь пойдет о совместной полимеризации олефиновых и диеновых мономеров под действием бифункциональных иммобилизованных катализаторов. Например, для совместной полимеризации этилена и бутадиена могут быть использованы комплексы кобальта и ванадия, закрепленные на системе ПЭ–привитой поливинилпирролидон (ПЭ-пр-ПВПР).⁴⁶ При алкилировании такого гетерометаллического комплекса соединением AlR_2Cl происходит образование активных центров, инициирующих полимеризацию этилена (V-центры) и бутадиена (Со-центры).



Далее комбинацию Со- и V-центров упрощенно будем изображать в виде $\begin{pmatrix} \text{Co}-\text{P}' \\ \text{V}-\text{P}'' \end{pmatrix}$. Эти активные центры сосуществуют в присутствии этилена и бутадиена и сохраняют свою каталитическую активность, хотя и подвергаются существенной модификации. Известно, что бутадиен сильно ингибирует полимеризацию этилена и медленно сополимеризуется с ним на ванадийсодержащих активных центрах. Действительно, скорость полимеризации этилена в присутствии бутадиена уменьшается (рис. 15), однако при использовании гетерометаллических кобальт-ванадиевых катализаторов ингибирование выражено в меньшей степени. В свою очередь, скорость полимеризации бутадиена на Со-центрах также несколько уменьшается в присутствии этилена.²⁴³ Последний включается в полимерную цепь (1–2 молекулы этилена на каждую макромолекулу) и уменьшает молекулярную массу полибутадиена. Механизм этого процесса напоминает реакцию передачи цепи на полимер и заключается в распаде менее прочного σ -алкильного производного ко-

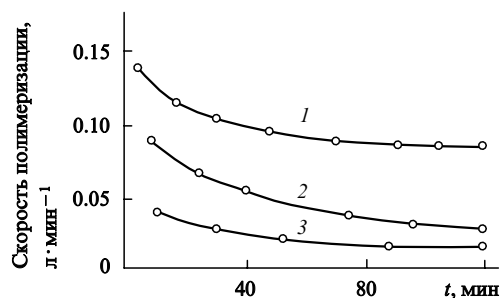
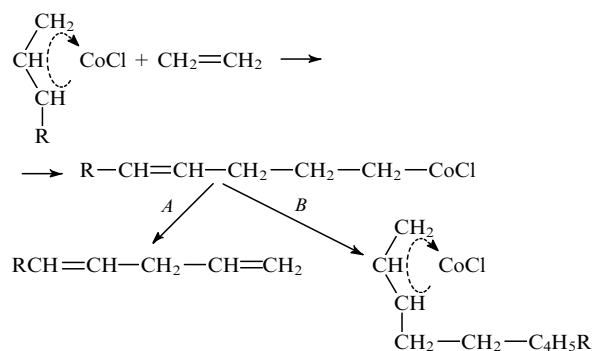


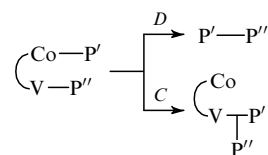
Рис. 15. Кинетические кривые синтеза композиций ПЭВП–полибутадиен в сопоставимых условиях.

1 — полимеризация этилена на монометаллическом катализаторе, 2 — сополимеризация этилена с бутадиеном на монометаллическом катализаторе, 3 — сополимеризация этилена с бутадиеном на биметаллическом катализаторе.⁴⁶

бальта, образующегося из π -аллильного продукта после присоединения этилена.



Направление A соответствует передаче цепи, направление B — сополимеризации этилена с бутадиеном. Однако ввиду близкого расположения обоих активных центров и протекания кооперативных процессов роста цепей возможны миграционные явления, идущие, например, по типу межцепного обмена²⁴⁴ путем передачи полибутадиеновой цепи на ПЭ (направление C) либо путем рекомбинации цепей (направление D).



Если эти реакции сопровождаются диспропорционированием цепей, то образуется диблочный сополимер $\text{P}'-\text{P}''$; при продолжении полимеризации этилена после передачи цепи образуется полиблочный сополимер. Такой механизм встречается крайне редко, и четкие доказательства его реализации получить трудно, так как анализ структуры подобных «химических гибридов», в которых возможно взаимопроникновение цепей, весьма сложен. Однако с помощью бутадиена, меченного ^{14}C , были найдены доказательства образования блок-сополимеров (табл. 8). Количественно образование статистического сополимера оценивали, сравнивая его радиоактивность с радиоактивностью сополимера этилена с бутадиеном, полученного на Со-содержащем монометаллическом катализаторе. Стереоструктура полибутадиеновых

Таблица 8. Образование блок-сополимеров ПЭ и полибутадиена в ППК, полученных совместной полимеризацией этилена и бутадиена на бифункциональном кобальт-ванадиевом катализаторе.⁴⁶

Расход этилена на полимеризацию, г	Содержание в продукте звеньев, мас. %	
	полибутадиен	1,4-цис
0,5 ^a	2,7	—
0,5	38	95
1,0	24	90
2,0	14	90

^a При сополимеризации этилена с бутадиеном на монофункциональном катализаторе (VCl_4 на ПЭ-пр-ПВПР).

звеньев (в основном 1,4-цис) в блок-сополимерах такова, что отсутствует существенное взаимное влияние мономеров. Возможно, метод формирования диблочных химических гибридов *in situ* окажется полезным для получения ППК на основе полиолефинов и полиаллена, а также других полимеров.[¶]

В настоящее время развивается новое направление — синтез двухкомпонентных полимерных сеток. Такие сетки отличаются тем, что включают две химически различные полимерные последовательности, связанные одной ковалентной связью, в отличие от ВПС, которые объединяют две независимые сетки, не разделяющиеся без разрыва ковалентных связей.²⁴⁶ Различие между этими системами иллюстрирует рис. 16. Применительно к полиолефинам двухкомпонентные сетки получены, например, в системе полиизобутилен — поли(диметилсилоксан).²⁴⁷ Аллилтрителехелевый ПИБ был синтезирован по механизму «живой» полимеризации изобутилена при 193 К с использованием каталитической системы трикумилхлорид — TiCl_4 — *N,N*-диметилацетамид. Аллилирование осуществлялось аллилтриметилсиланом по концевым группам. Модифицированный таким образом ПИБ, содержащий дителехелевые группы SiH поли(диметилсилоксана) ($\text{HSi}-\text{PDMS}-\text{SiH}$), под действием Pt-катализатора может подвергаться сшиванию в результате силилирования звеньями $\text{HSi}-\text{PDMS}-\text{SiH}$. Подобным способом получены новые термопластичные эластомеры ПС-блок-ПИБ.²⁴⁸

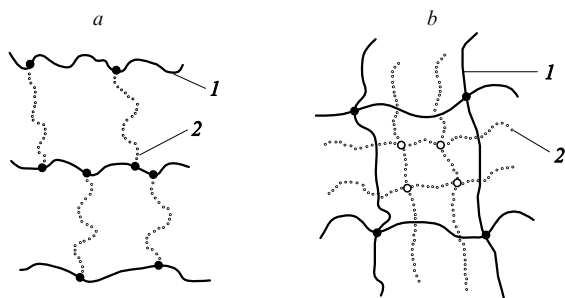


Рис. 16. Схема строения двухкомпонентных (a) и взаимопроникающих (b) сеток.

1 — полимер А, 2 — полимер Б.

[¶] Отметим, что для совместной полимеризации используют и другие каталитические системы. Так, микроблочный сополимер бутадиена со стиролом образуется и при использовании системы $\text{LiR}-\text{KOR}$:²⁴⁵ на Li-центрах полимеризуется бутадиен, на K-центрах — стирол, размеры микроблоков определяются частотой переходов $\equiv \text{C}-\text{Li} \rightleftharpoons \equiv \text{C}-\text{K}$.

Таким образом, ППК *in situ* могут быть получены по любому механизму образования полимеров из несовместимых мономеров различных классов. Рассмотренные диблочные сополимеры чаще всего используют не самостоятельно, а применяют в качестве полимерных добавок, улучшающих совместимость несмешивающихся ингредиентов.

IX. Применение принципа полимеризационного совмещения для получения электропроводящих композиций

Смешение проводящих и непроводящих частиц — хорошо известный прием, применяемый для приготовления проводящих полимеров.²⁴⁹ Формирование проводящего полимера внутри непроводящей матрицы часто используют для повышения прочности и электрической проводимости полимерных материалов.^{250, 251} Согласно перколяционной теории,²⁵² при некотором критическом содержании проводящего полимера происходит резкое падение сопротивления и достигается так называемый порог протекания (перколяции).

Метод получения *in situ* молекулярных композиций, одним из ингредиентов которых является полиолефин, может быть распространен и на полимеры с системой сопряженных связей, в частности, на допированный ПАц. Электропроводящие пленки ПАц очень хрупкие (что затрудняет их эксплуатацию) и нестабильные (с течением времени подвергаются деструкции). Поэтому для получения материалов, которые можно перерабатывать на стандартном технологическом оборудовании, пленки необходимо модифицировать.

Попытка получения композиционного материала с хорошей электропроводностью простым диспергированием в ПЭ-матрицу порошка ПАц, полученного каталитической полимеризацией ацетилена по методу Ширакавы с использованием системы $\text{Ti}(\text{OBu})_4-\text{AlEt}_3$, закончилась неудачей:²⁵³ из ПАц формировались крупные (10–100 мкм) агломераты. Для смешения ингредиентов на молекулярном уровне может быть использована прямая полимеризация ацетилена на любых поверхностях, смоченных раствором катализатора. В частности, такая полимеризация может быть осуществлена на пленках ПЭНП толщиной 300 мкм, импрегнированных $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ и алкилированных AlR_3 .²⁵³ На поверхности порошка ПЭ, пропитанного той же каталитической системой, реакцию проводят жидкофазным (в дибутиловом эфире)²⁵⁴ или газофазным²⁵⁵ методами. Иногда полимеризацию осуществляют из газовой фазы в вязких средах типа силиконового масла под действием катализаторов, нанесенных на ПЭ.^{256, 257} Одной из подобных сред с высокой вязкостью (10–400 сП) являются, например, 5–20%-ные растворы ПС в толуоле. Суспензионный способ позволяет получить материалы с хорошими электрическими и механическими свойствами. Пленки ПЭВП с добавками 6–10 мас.% ПАц остаются гибкими, эластичными и прочными. Композиты, полученные при допировании пленок иодом или литием, имеют проводимость от 10 до $100 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; при растяжении пленок проводимость увеличивается, что связано с эффектом ориентации.²⁵⁵ Полиацетилен, полученный полимеризацией ацетилена на ПЭ-матрице при 383 К, имеет *транс*-структуру цепи; с течением времени происходит его сшивание и образуется трехмерная структура внутри ПЭ. Электропроводность таких композиционных материалов составляет $1-5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Высокомолекулярный ПАц в виде латексных частиц формируется на катализаторах Люттинжера в присутствии поверхностно-активных веществ, в основном сополимеров стирола или смеси ПЭ с полиэтиленоксидом (ПЭО).²⁵⁸

Для прочного связывания проводящих ингредиентов полимерную подложку (пленки ПЭ, ПП, СКЭП, ПС и т.п., которым придана желательная форма) модифицируют при-

Таблица 9. Некоторые свойства электропроводящих пленок, полученных полимеризацией ацетилена в присутствии каталитической системы $\text{Ti}(\text{OBu})_4\text{--AlEt}_3$, закрепленных на непроводящих подложках.⁵⁸

Подложка	Содержание титана, ммоль $\cdot \text{г}^{-1}$	Время полимеризации, ч	Толщина пленки ПА, мм	Удельная проводимость ^a
ПЭ	Следы	3	—	$1 \cdot 10^{-7}$
ПЭ-пр-ПАС	0.04	2	0.05	6.2
ПЭ-пр-ПАК	0.06	2	0.016	4.2
ПЭ-пр-ПАК	0.10	1	0.02	14.4
ПЭ-пр-ПАС	0.115	3	0.025	6.7
ПТФЭ-пр-ПАС	0.4	3	0.01	2.4
PVC	0.20	2	0.02	3.9

^a Размерность $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

вивкой функциональных групп (полиакриловой кислоты или полиаллилового спирта) и с их помощью закрепляют катализатор полимеризации ацетилена.⁵⁸ В результате полимеризации на таких подложках образуется прочно удерживаемая темная пленка ПАц толщиной 10–50 мкм, которая после обработки парами иода (или другими допирующими агентами — акцепторами электронов, такими как SbF_5 , AsF_5 , FeCl_3 , перхлораты) становится электропроводящей (табл. 9).

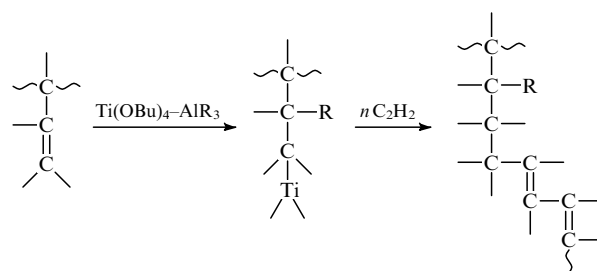
Проводимость таких ППК *in situ* имеет поверхностный характер, а сами подложки остаются диэлектриками. Подобным способом могут быть получены и многослойные ППК, один из слоев которых является проводящим с регулируемыми параметрами проводимости. Материалы из этих ППК сравнительно просты в изготовлении и не утрачивают своих свойств при длительном (свыше трех лет) хранении. Вероятно, их повышенная стабильность обусловлена наличием барьера на пути поступления кислорода к ПАц.

Композиции с высокой проводимостью — блок-сополимеры ПАц и ПС — получают также методом «переключения механизмов».^{259, 260} После обработки олигомера стирола ($M_n = 1000$), полученного на LiBu в присутствии AlCl_3 и добавок $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, в систему вводят ацетилен или метилацетилен. Интересно, что с увеличением содержания ацетиленовых звеньев в сополимере меняется его морфология: исчезают фибриллярные структуры, характерные для ПАц, полимер приобретает *транс*-структуру. Известны способы синтеза растворимых блок-сополимеров, включающих блоки ПАц и полимера-носителя (ПС или полиизопрена).^{261, 262} Для этого применяют катализатор CuCl_2 в безводном ТГФ при 193 К. Блоки носителя представляют собой электроизоляторы, однако допированием блок-сополимеров можно добиться проводимости материалов, сопоставимой с проводимостью металлов. Электропроводящие композиты такого типа могут быть синтезированы с применением тройного сополимера, например диена, этилена и пропилена, а также смесей термопластичных эластомеров.^{253, 255, 263}

В работе²⁶⁴ описан метод получения гребнеобразного сополимера, в котором цепи ПАц, имеющие *транс*-структуру, привиты к полибутадиеновой или полиизопреновой матрицам (для этого использовалась каталитическая система $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ в смеси с тетраметиленадиамином и *втор*-бутиллитием).²⁶⁴ Многочисленные примеры подобных композитов можно найти в патентной литературе. Например, легко перерабатываемую композицию ПЭ–ПАц получали, обрабатывая тонкую пленку ПЭ катализатором с последующей полимеризацией на ней ацетилена.²⁶⁵ Проводимость полученного материала составила $5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Для получения

допированных композитов с высокой проводимостью на основе ПО и ориентированного ПАц нити или ленты из пластика промывали раствором катализатора Циглера–Натта и помещали в растянутом состоянии в среду газообразного ацетилена.^{266, 267} Полимерные композиции на основе электропроводящего материала готовили и иным способом, используя пористые пленки или мембраны.^{268, 269} Замечено, что образующиеся макромолекулы располагаются в материалах с одноосно ориентированными порами вдоль оси пор. Подход, основанный на придании пористости пленкам ПЭВП путем одноосной вытяжки полимера в жидких средах по механизму крейзинга, был использован для создания композиций ПЭ–ПАц.²⁷⁰ Содержание ПАц не превышало 8 мас.%, а результаты, полученные при селективной экстракции ПЭ, указывали на образование жесткого трехмерного каркаса ПАц, армирующего матрицу ПЭ. Однако не исключено, что и в таких системах могут образовываться цепи ПАц, привитые к ПЭ, и при этом ориентированными будут обе фазы — высокодисперсная пористая матрица ПЭ и жесткоцепные макромолекулы ПАц. Допирование полимерной смеси иодом увеличивало ее объемную электропроводность на 14–16 порядков, что указывает на низкий порог перколяции электропроводности структур, обладающих ярко выраженной анизотропией механических и электрофизических свойств. Для объяснения электропроводности композитов, содержащих до 3% допированного ПАц, была использована простая модель перколяции.

Проведено детальное исследование структуры и свойств (в том числе электрических) пленок на основе ПАц и полибутиадена.^{271, 272} Для приготовления таких композиций пригодны тройные сополимеры диена, этилена и пропилена в сочетании с ПАц.²⁵⁵ Полимеризация ацетилена в матрице эластомера приводит к образованию продукта, который характеризуется не только высокой электропроводностью и устойчивостью по отношению к агрессивным средам, но и удовлетворительными технологическими качествами. При сшивании таких композиций происходит иммобилизация ПАц. Сравнительно легко можно получить привитые полимеры полидиен–ПАц. На первой стадии на базе винильной группы 1,2-звеньев полибутиадена формируется связь металл–углерод, а на второй стадии с участием этой связи осуществляется прививка полимеризующегося ацетилена.²⁷³



Получены также растворимые привитые блок-сополимеры ПАц (до 5%) и атактического ПС, растворимые блок-сополимеры ПАц и полиизопрена, в том числе и допированные,²⁷⁴ а также триблочные сополимеры ПАц–блок-полинонборнен–блок-ПАц с блоками различной длины. Привитые сополимеры включают разделенные микрофазы.

Помимо ПАц в качестве ингредиентов ППК на основе полиолефинов и полимеров с системой сопряженных связей могут выступать полифенилацетилен, полипропаргиловый спирт и полипропаргиламин, которые получают полимеризацией соответствующих мономеров комплексами пентавалентного молибдена, закрепленными на ПЭ, ПП или ПС.²⁷⁵ Путем полимеризации кристаллических диацетиленов в микропорах полимерной матрицы были получены композиции изотактический ПП–замещенные полидиацетилены.²⁷⁶

Вытянув ПП-пленку в 20%-ном растворе замещенных 2,4-гексадинов и удалив затем растворитель, можно получить пленку с содержанием до 20% диацетиленовых звеньев. Обнаружено увеличение конверсии мономера в ПП при проведении полимеризации под действием γ -излучения в твердой фазе по сравнению с реакцией в растворе. Это объясняют большей скоростью инициирования, а не механическим воздействием матрицы. Найден способ внутреннего допирования полисопряженной системы иодом, частично выделяющимся при полимеризации иодосодержащего мономера.²⁷⁷

Определенный интерес представляет гель-процесс получения смесей полисопряженных полимеров и СВМПЭ.^{278–280} Композиция СВМПЭ – поли(2-бутил,5-(2'-этилгексил)-1,4-фениленвинил) составила 70:30 была приготовлена из раствора (точнее, геля) в *n*-ксилоле. О проводящих свойствах таких ППК не сообщается.

В качестве ингредиентов электропроводящих ППК применяют и продукты полимеризации пиррола *in situ*. Прием, разработанный для получения таких ППК, как ПЭ – ПАц, и заключающийся в иммобилизации катализатора на поверхности функционализированной пленки ПЭ, был использован для синтеза композиций ПЭ – ППР.²⁸¹ С этой целью пленку состава ПЭ – сульфированный ПС погружали в раствор, содержащий хлориды двух- и трехвалентного железа, и осуществляли полимеризацию пиррола при 275 К в течение 30 мин в темноте с последующим пост-полимеризационным допированием. Поверхностная проводимость готового материала составила $\sim 250 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Пленки из такого материала обладают хорошими механическими свойствами, однако пленки с более высокой проводимостью являются менее эластичными и более жесткими (рис. 17).

Для устранения недостатков, присущих обычным методам синтеза электропроводящих композиций (высокая жесткость продуктов, их очень темная окраска, сложность получения образцов с заданной проводимостью, длительность процесса формирования пленок толщиной свыше 10 мкм), предложено получать их в виде полимерных сплавов на основе ППР путем химической²⁸² или электрохимической²⁸³ полимеризации пиррола на полимерных подложках. Сущность метода состоит в нанесении на электрод пленки из полимера-подложки толщиной ~ 20 мкм. Полипиррольные цепи начинают расти с той стороны пленки, которая прилегает к поверхности электрода, поэтому на ранних стадиях

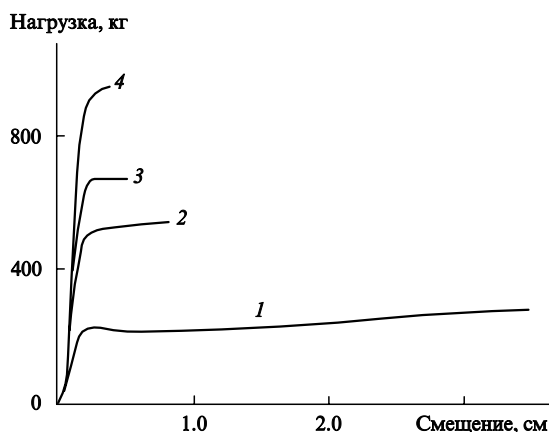


Рис. 17. Кривые «нагрузка – смещение» для пленок ПЭ – сульфированный ПС – ППР, полученных путем электрохимической полимеризации.²⁸¹

1 — двойная пленка ПЭ – сульфированный ПС (без ППР), 2, 3, 4 — тройные пленки с проводимостью 3.8, 7.5 и $14.9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ соответственно.

приобретает проводимость лишь «электродная» сторона пленки, а противоположная, «поверхностная», становится проводящей только после того, как сквозь нее «прорастают» цепи ППР. Полученные таким образом полимерные сплавы обладают рядом привлекательных свойств: высокой электропроводностью (свыше $300 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), стабильностью на воздухе, хорошей пленкообразующей способностью, высокой однородностью. Получен ряд проводящих термопластичных и эластичных ППК на основе ППР, синтезированных *in situ*, в том числе с использованием ПБ.²⁸⁴ Достаточно развиты и методы, основанные на использовании мономера (например, пиррола или анилина) в качестве растворителя для полимеризации.^{285–287}

Электропроводящие композиты с участием ПО, приготовленных специальным образом, могут быть получены методом смешения ингредиентов. Так, микропористые пленки ПЭ, синтезированные путем быстрой экструзии расплава с последующим отжигом и обладающие развитой поверхностью, могут стать основой для формирования комбинированных композитов с высокой адгезией ингредиентов при нанесении на них из водной дисперсии тонкого слоя (4–7 мкм) проводящего полимера — полианилина (ПАН).²⁸⁸ Слой ПАН, несмотря на свою малую толщину, имеет такую же проводимость ($0.2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), что и значительно более толстая пленка, отлитая из полианилиновой дисперсии.

Для получения электропроводящих композитов на основе ПАН используют также метод полимеризации мономеров в полимерных пористых матрицах, полученных холодной вытяжкой пленок, в том числе ПЭВП, в активных жидких средах по механизму крейзинга.^{289,290} При электрохимической полимеризации в тонких порах ПЭ-матрицы в водно-кислотном электролите образуется ПАН в окисленном состоянии (в форме соли эмеральдина). Удельная поверхностная проводимость полученного продукта без допирования составляет $9 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (электропроводность недопированного ПАН равна лишь $10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (см.²⁹¹)). Допированный ПАН имеет электропроводность $5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (см.²⁹²). В высокодисперсных пористых матрицах ПАН образует сферические частицы диаметром 60–100 нм (вне пористой матрицы формируются фибриллы диаметром 300 нм). Полианилин равномерно распределяется по толщине пленки и наблюдается полное фазовое разделение ингредиентов. Интересно, что в составе полимерной смеси при селективной отмывке ПЭ (в декалине при 418 К и в ксилоле при 408 К) остается от 20 до 30% ПЭ. Это объясняют тем, что в условиях, когда размер формирующихся частиц полимера существенно превышает эффективный диаметр пор матрицы (4–15 нм), ее фибриллы пронизывают частицы ПАН, которые становятся недоступными для молекул растворителя.

Синтез электропроводящих композиций *in situ* может быть осуществлен и в обратном порядке. В этом случае на электропроводящем ингредиенте закрепляют катализатор или инициатор полимеризации соответствующего мономера. Например, легирование ПАц натрийдигидронафталидом приводит к образованию комплекса с переносом заряда²⁹³ состава $[\text{Na}_{0.057}(\text{CH})]_x$, который используют в качестве инициатора прививки к цепям ПА блоков ПС, полиизопрена, ПММА, ПЭО и др.²⁹⁴

Особую привлекательность такому подходу придает возможность иммобилизации металлокомплексных катализаторов на графите с последующим получением электропроводящих ППК *in situ*.²⁹⁵ Высота потенциального барьера для носителей заряда, инжектируемых в полимерный диэлектрик — ингредиент подобных ППК — в этом случае уменьшается.²⁹⁶ Проводимостью обладает и композиция ПЭ – сажа,²⁹⁷ причем резкое падение сопротивления начинается

со степени наполнения 6 об.%. Размер частиц сажи (средний диаметр 62 нм) и индекс расплава ПЭ не влияют на проводимость. В интервале изменения степени наполнения от 16 до 28 об.% максимальная проводимость возрастает от 1 до $3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при плотности тока до $15 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$. Зависимость силы тока от напряжения имеет экстремальный характер. Падение силы тока вызвано релаксацией напряжений и разрывами цепочек сажи под действием кулоновских сил при больших значениях электрического напряжения. Проводимость композита на основе ПЭВП выше, чем на основе ПЭНП, вероятно, из-за меньшей объемной доли аморфной фазы, в которой и концентрируется сажа.

Таким образом, метод получения ППК *in situ* в его различных вариантах удобен и перспективен для синтеза электропроводящих композиционных материалов.

Х. Механизм формирования полимер-полимерных композиций *in situ* и их структура

Выше мы уже касались многих сторон механизма формирования ППК *in situ* и теперь подытожим основные сведения о морфологии, механизме формирования молекулярных полиолефиновых композиций и роли промежуточных слоев в них.

Важной характеристикой, определяющей механические свойства и эксплуатационные показатели ППК, является прочность связи между ингредиентами. Свойства разнотипных полиолефин-полимерных двухфазных композиций могут аномально изменяться независимо от природы ингредиентов. Чаще всего характеристики ППК зависят от граничных (промежуточных) слоев. Последние представляют собой зону, в которой осуществляются эффективные взаимодействия между ингредиентами. В принципе, промежуточный слой морфологически может быть организован двумя способами:⁷ во-первых, он может состоять из областей, прилегающих к единственной границе раздела, структура которых отличается от объемной структуры каждого ингредиента (А и Б); во-вторых, разграничение между областями будет происходить по двум плоскостям. Общая и конкретизированная схемы промежуточных слоев представлены на рис. 18. Первый способ может реализоваться при смешевом способе получения ППК даже из практически несовместимых полимеров, однако в этом случае промежуточные слои формируются лишь за счет физических взаимодействий между частицами и в результате самодиффузии сегментов макромолекул. Последний процесс имеет характер сегментального растворения полимеров, при котором происходит миграция низкомолекулярных гомологов-ингредиентов к межфазной границе (этим объясняется важная роль молекулярно-массового распределения исходных полимеров при создании ППК).

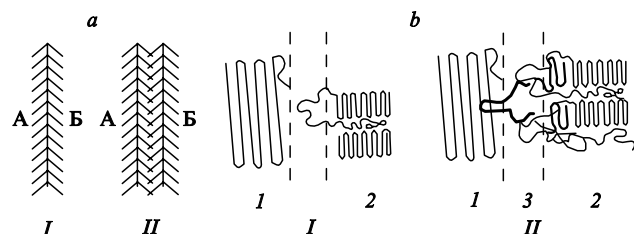


Рис. 18. Общая схема строения промежуточных слоев при формировании смешевых (I) и синтетических (II) композиций (a) и схема строения промежуточных слоев смешевых (I) и синтетических (II) композиций, состоящих из изотактического ПП (1), триблок-сополимера (2), ПЭ (3) (b).

Как отмечалось выше, большое внимание уделяют методам уменьшения межфазных напряжений и увеличения адгезии между несмешивающимися фазами.²⁹⁸ В ходе реакторного смешения, т.е. при полимеризации одного из мономеров в присутствии другого ингредиента, граничные слои образуются в результате появления как взаимопроникающих цепей, так, возможно, и псевдовзаимопроникающих сеток, что способствует повышению совместимости ингредиентов.

Часто границу раздела фаз представляют в виде условной двумерной геометрической поверхности. Однако в реально существующих двухфазных композициях она имеет толщину, которая может быть значительной. При этом промежуточный слой (межфазная граница) обладает особыми свойствами, отличными от свойств объемных фаз: в промежуточном слое уменьшается сегментальная подвижность макромолекул, ограничивается число их возможных конформаций, становится более рыхлой упаковка макромолекул, изменяются период идентичности структуры и вектор трансляционных дислокаций, меняется характер релаксационных процессов и т.д. Свойства ППК существенно зависят от того, каким образом распределен промежуточный слой в композициях: локализован ли он на границе раздела фаз или простирается в глубину областей полимеров-ингредиентов. Сам промежуточный слой характеризуется сложной структурой: он включает адсорбированный приповерхностный слой с особыми свойствами и ряд переходных слоев, в которых характер упорядоченности упаковки макромолекул меняется по мере удаления от поверхности полимера-матрицы. Когда содержание одного из ингредиентов невелико (5–10%), особое значение приобретает так называемое пороговое пространство граничного слоя: при малой толщине последнего возможен его разрыв и появление прямого контакта между макромолекулами ингредиентов. При определенных условиях фаза одного ингредиента может «прорасти» сквозь фазу второго (рис. 19), что приводит к формированию более прочных граничных структур.

Как правило, имеется взаимосвязь между механическими характеристиками межфазного слоя и его адгезионными свойствами: повышению модуля упругости этого слоя соответствует возрастание энергии адгезии и уменьшение толщины межфазного слоя. Оценивая вклад граничных слоев в свойства многофазной системы, необходимо знать, на каком расстоянии от границы отклонение локальных свойств от объемных можно считать несущественным, хотя реально толщина граничного слоя, определяемая различными методами, зависит от чувствительности последних.⁸ Термодинамический подход позволяет оценить минимально допустимую



Рис. 19. Схема взаимопроникновения цепей в композициях, полученных полимеризацией *in situ*.

мую толщину граничного слоя (δ_{\min}), удовлетворяющую критерию его устойчивости.²⁹⁹

Плотность межфазного слоя можно направленно регулировать, она изменяется по мере удаления от поверхности раздела фаз по экспоненциальному закону. Объем межфазного слоя V_1 может быть найден из уравнения³⁰⁰

$$V_1 = \frac{\rho}{\rho_1} V(1 - e^{\alpha N}),$$

где ρ и V — плотность и объем полимерной матрицы соответственно, ρ_1 — эффективная плотность межфазного слоя, α — коэффициент, N — число частиц ингредиента.

Предпринята попытка качественно оценить плотность промежуточных слоев композиции ПЭВП–ПВХ методом аннигиляции позитронов.⁶⁵ Из полученных результатов следует, что вокруг частиц ПВХ в ППК, формируемых *in situ*, возникает разупорядоченный слой ПЭ. Уменьшение плотности упаковки макромолекул при образовании межфазной зоны установлено и в работе³⁰¹. Отмечено, что формирующийся в полимер-полимерной композиции ПЭ содержит одну кристаллическую и две аморфные фазы — поверхностную и промежуточную.³⁰² Применение метода ЯМР позволило выделить в объеме ППК отдельные области, различающиеся по спаду свободной индукции и времени релаксации. Взаимодействие между этими областями слабее, чем внутри каждой из них. При образовании промежуточного слоя поверхностный слой ПЭ еще больше разрыхляется. Среднее время корреляции межмолекулярных движений в этом слое составляет 10^{-8} с.

В полимерных композициях, как и в наполненных системах, промежуточный слой выполняет три основные связанные между собой функции.¹ Он распределяет и передает напряжения из области контакта ингредиентов в их объем (снижение концентрации напряжений в более гибком ингредиенте), т.е. служит структурным концентратором напряжений в процессе разрушения ППК; изменяет эластические и вязкоэластические свойства ППК; подавляет процессы образования трещин и других дефектов (межфазные границы являются препятствием для распространения микротрещин).

Тип формирующейся фазовой структуры и размеры соответствующих структурных образований зависят от природы полимеров (межфазного поверхностного натяжения, вязкостей компонентов, их соотношения, объемных долей ингредиентов и условий смешения). Именно эти характеристики оказывают определяющее влияние на свойства ППК. Так, при формировании капельно-матричной структуры повышается ударопрочность (см., например,³⁰³); ППК с фибриллярной структурой являются более прочными и лучше выдерживают деформацию при растяжении (см., например,^{304, 305}); в композициях с ламинарной структурой улучшаются барьерные свойства;³⁰⁶ сплошная (непрерывная) структура способствует достижению оптимального сочетания свойств обоих ингредиентов.³⁰⁷

Если о формировании дисперсных структур известно достаточно много, то условия возникновения в них непрерывных (сплошных) морфологий исследованы в меньшей степени, за исключением, возможно, системы ПЭ–ПС.³⁰⁸ В работе¹⁸⁶ методом сканирующей электронной микроскопии удалось проследить изменение структур в совместимых и несовместимых компатибилизированных системах ПП–ПА-6 состава 30:70. Несовместимые ППК характеризуются высоким межфазным натяжением, в результате чего продукт становится крупнозернистым. Даже введения 5 массовых частей фазы ПП–МА недостаточно, чтобы воспрепятствовать формированию такой структуры. В то же время добавка 5 массовых частей ПП–МА–со-ППГ приводит к значительному уменьшению размера доменов ПА-6, причем

степень уменьшения зависит от длины модифицированных диамино цепей ППГ. Наконец, при использовании компатибилизаторов, содержащих 0.8 мас.% привитого МА, с последующим образованием сополимера ПП–МА–со-ППГ формируются совместимые композиты, дисперсность которых тем меньше, чем длиннее цепи ППГ. Подобные результаты были получены и при исследовании совместимой системы ПП–(ПП–МА)–ПА-12 состава 65:10:25, в которой все МА-группы реагируют с концевыми NH_2 -группами ПА-12, а размер частиц составляет 0.1–0.5 мкм и даже меньше.³⁰⁹

Важно отметить, что распределение частиц дисперсной фазы по размерам в совместимых системах намного уже, чем в несовместимых. В последних грубые частицы ПА-12 в ходе отжига при 453 К укрупняются, однако при этом к ПП–МА прививается больше молекул ПА-12, и межфазный слой становится толще. Увеличение доли ПП–МА способствует повышению дисперсности ПА-12. При этом, несмотря на избыток МА-групп, в таких композициях формируется система (ПП–МА)–пр-ПА-12. Однако следует учитывать, что температурно-силовые воздействия при переработке полимеров в изделия существенно влияют на механохимические процессы, протекающие в таких гетерогенных системах, а следовательно, и на морфологию последних.

Помимо взаимодействия между функциональными группами ингредиентов (в том числе и привитых), важную роль при формировании промежуточного слоя в ППК *in situ* отводят также прививке формирующегося полимера (полиолефина, полидиена или полиацетилена) к поверхности полярного ингредиента. Прививка может происходить, во-первых, на стадии инициирования полимеризации (реакционноспособные группы поверхности способны раскрываться и встраиваться в виде концевых групп в макромолекулы), во-вторых, на стадии роста, когда кратные связи ингредиента вовлекаются в сополимеризацию, и, в-третьих, на стадии передачи цепи на поверхность полярного ингредиента (растущий конец цепи или функциональная группа полимера реагируют со специфической группой поверхности с образованием ковалентной связи). Конкретный механизм таких реакций, а также относительный вклад определенных стадий зависит от природы ингредиентов ППК.

Улучшение свойств композиций ПО–ПО, полученных в условиях полимеризационного совмещения, по сравнению со свойствами смесевых композиций того же ингредиентного состава приписывают их более упорядоченной морфологии.¹²⁸ При синтезе ПО–ПО-композиций (см. рис. 10) наслаивание ингредиентов на катализатор происходит в строгом порядке: сначала ПП, затем СКЭП и, наконец, ПЭ. В этом случае адгезив — СКЭП — локализуется на межфазной границе, тогда как в смесевой композиции с теми же элементами структуры он в большей мере рассредоточен в объеме дисперсной частицы. Поэтому для совмещенного композита температура хрупкости на 16° ниже.

Один ингредиент смеси, как правило, не препятствует кристаллизации другого.⁹⁹ Однако имеются исключения. Так, в композициях ПП–ПА-6 температура кристаллизации ПА-6 на $2-3^\circ$ ниже, чем в исходном полимере, что указывает на замедление нуклеации.¹⁸⁶ Другими словами, формирующийся *in situ* продукт ПП–(ПП–МА)–ПА-6 мешает кристаллизации ПА-6.^{310, 311} В то же время температура кристаллизации ПП в составе композита существенно (на $6-9^\circ$) выше температуры кристаллизации индивидуального полимера. Это означает, что ПА-6 промотирует кристаллизацию ПП в рассматриваемой композиции. Температуры плавления этих полукристаллических полимеров как в совместимых, так и в несовместимых ППК заметно не изменяются (соответственно 437.5 и 494.5 К), однако степень кристалличности ПА-6 в композитах уменьшается. Вероятно, сополи-

меры в межфазном слое затрудняют кристаллизацию ПА-6. В то же время степень кристалличности ПП в совместимых композициях ПП – ПА-6 не изменяется.

Наконец, выделим еще одну существенную структурную особенность промежуточного слоя: макромолекулы в нем приобретают более выпрямленную конформацию, что связано с ориентирующим влиянием матрицы. Например, в молекулярных композициях ПЭ–ПВХ участки макромолекул, примыкающие к фазе ПВХ, ориентированы.³¹² Это можно объяснить условиями формирования цепей ПЭ, а именно тем, что центры их роста в тонком приповерхностном слое расположены плотно. Образующиеся при таком кооперативном росте цепи имеют вытянутую конформацию. Предполагают,^{7,8} что при кристаллизации одного ингредиента вблизи границы другого формируются транскристаллиты, обладающие более высокими прочностью и жесткостью, чем сферолиты. Проникновение блоков полимеров в межфазную зону создает условия, необходимые для межфазного взаимодействия (анкерирования). Такая субмикроструктура вносит существенный вклад в повышение ударной вязкости ППК.

В результате ориентации макромолекул на поверхности раздела фаз стеклообразных полимеров последние переходят в состояние, характерное для жидкокристаллического полимера.³¹³ В строго контролируемых условиях кристаллизации можно получать и высококристаллические пленки ПЭ (полярный ингредиент может выполнять при этом роль зародышеобразователя кристаллизации), полимерные сплавы. Так, было показано,³¹⁴ что ПЭ способен подвергаться эпитаксиальной кристаллизации на ориентированном полиоксиметиле (но не на ПП, целлюлозе, ПВС или ПА-6), несмотря на различия в кристаллической структуре, конформации макромолекул и полярности обоих полимеров. Важное значение имеет и скорость образования ППК *in situ*. Если скорость выделения макромолекул из реакционной среды соизмерима со скоростью роста цепи, то образуются структуры, в которых макромолекулы вытянуты и не стремятся складываться в пакки.³¹⁵ Необходимо учитывать и так называемый окклюзионный эффект, благодаря которому растущие цепи оказываются «захороненными» (окклюдируемыми) в «мертвом» полимере. Таким образом, в случае полимеризационного совмещения удастся зафиксировать неравновесную молекулярную ориентацию макромолекул.

Итак, взаимодействия между компонентами на границе раздела фаз, особенно в кристаллических полимерах, следует рассматривать в тесной связи с молекулярными и надмолекулярными структурными изменениями и с учетом уникальной топологии таких полимеров. В молекулярных композициях возможно не только физическое закрепление и переплетение цепей, взаимодействия между разнородными ингредиентами могут иметь и химическую природу. В результате образуется общая кооперативная система, включающая несколько типов связи, а ППК еще и дополнительно структурируется, что способствует достижению высокой степени гомогенизации. Такая сложноорганизованная связь на границе раздела фаз в ППК, полученных *in situ*, принимает на себя нагрузку при разрушении композиционного материала.

Тем не менее идеальным вариантом организации ППК рассматриваемого типа являются ВПС — молекулярные смеси, которые образуются при полимеризации *in situ* мономера 2 в предварительно набухшем полимере 1. Основное отличие классических ВПС от смесей, полученных *in situ* на основе кристаллических полимеров, заключается в том, что при образовании ВПС имеет место существенное набухание полимера в мономере. Одна из важнейших особенностей ВПС — чрезвычайно сильное (по сути, на молекулярном уровне) диспергирование ингредиентов друг в друге.

Размер фазовых доменов (D) полимера 1, возникающих в полу-ВПС при полимеризации мономера 2 (его молекулярная масса M_2), можно оценить с помощью полуэмпирического уравнения Донателли.³¹⁶ Оно основано на учете изменения свободной энергии системы и имеет вид

$$D = \frac{2\gamma\omega_2}{RTv_1[(1-\omega_2)^{-2/3} + \omega_2/v_1M_2 - 1/2]},$$

где γ — межфазное натяжение, ω_2 — массовая доля мономера, v_1 — плотность сшивания полимера 1.

Если ввести ряд допущений, можно оценить размер фазовых доменов ПС в смесях с ПП, полученных при полимеризации *in situ* стирола в ПП, подвергнутом делокализованному крейзингу.⁷⁵ Этот размер составляет ~ 100 нм, что согласуется с результатами электронно-микроскопических исследований. Агрегативная устойчивость таких систем обеспечивается наличием прочной системы зацепления двух макромолекулярных сеток, так называемыми катенановыми соединениями, т.е. своеобразным анкерованием. При оптимальных условиях даже в случае термодинамически несовместимых полимеров такой способ позволяет достигнуть полного взаимопроникновения компонентов на молекулярном уровне.

По морфологии рассматриваемые системы также достаточно близки к ВПС. Дело в том, что формирующаяся полимерная фаза образуется в межкристаллитных областях частично кристаллических ПО, которые при температуре ниже температуры плавления в значительной степени способны противостоять действию поверхностных сил, приводящих к фазовому разделению, и стабилизировать возникающую структуру. Другими словами, кристаллическая структура ПО, играющая роль сшивок в первой сетке, ограничивает возможность образования протяженной фазы второго компонента и определяет дисперсность системы. Действительно, в ходе синтеза композиций ПЭВП–ПММА по механизму делокализованного крейзинга⁷⁶ были получены структуры, имеющие двойную фазовую непрерывность, так как селективная отмывка компонентов приводила к образованию непрерывного пористого каркаса, а не к распаду композита на части. Еще сложнее происходит формирование фазы ПО в аморфном полярном ингредиенте. В этом случае выделение теплоты в зоне формирования полиолефинового ингредиента (оно может быть весьма значительным) приводит к размягчению матрицы и под действием механических напряжений к проникновению ПО в глубь матрицы полярного ингредиента.

Одной из особенностей формирования ВПС является наложение на химические реакции процессов микрофазового разделения, обусловленных термодинамической несовместимостью образующихся сеток.¹² Состав выделяющихся фаз зависит как от соотношения ингредиентов, так и от скорости формирования ВПС. Микрофазовая структура характеризуется степенью сегрегации двухкомпонентной системы, в которой произошло фазовое разделение на составляющие компоненты (как правило, равновесное фазовое разделение не достигается и образуются фазы переменного состава). Наиболее чувствительным показателем фазового разделения в смесях является относительное удлинение при разрыве.⁸⁴ Часто переход от совместимости к несовместимости ингредиентов является очень резким и наступает при строго определенном соотношении компонентов. Даже если между макромолекулами ППК возможны специфические взаимодействия при обычных температурах, их термодинамическая совместимость ухудшается при нагревании и для них характерно наличие нижней критической температуры разворота.

Поскольку ингредиенты молекулярных ППК термодинамически несовместимы, полученные композиции неравновесны. В этом можно убедиться, придав, например, системе ПЭ–ПММА молекулярную подвижность (путем отжига): происходит плавление фазы ПЭ и растрескивание ПММА, т.е. процесс, который обычно имеет место при смещении расплавов полимеров.

Таким образом, ППК на основе полиолефинов, полученные *in situ* полимеризацией одного из ингредиентов, не являются типичными взаимопроникающими полимерными сетками (они способны растворяться в соответствующих растворителях, их текучесть и ползучесть мало ограничены), и вместе с тем отличаются от обычных смесевых композитов. Их можно охарактеризовать как молекулярные псевдовзаимопроникающие термопластичные химические смеси полимеров.³¹⁷ Они отличаются микроскопической гомогенностью, а сочетание некоторых специфических свойств компонентов таких смесей может приводить к синергическим эффектам.

XI. Некоторые области применения полимер-полимерных композиций, полученных *in situ*

Полимер-полимерные композиции используют практически во всех областях, где применяют их индивидуальные ингредиенты, причем ППК с успехом заменяют последние. Характерной особенностью ППК как гибридных композиционных материалов, обладающих повышенным сопротивлением разрушению, является нелинейность зависимости свойств от состава, обусловленная их уникальной структурой. Как правило, эти материалы характеризуются повышенной ударной вязкостью (морозостойкостью), прочностью, износостойкостью, легко диспергируются и перерабатываются, многие из них (например, ПВХ–ПЭ) пригодны для изготовления труб, листов, разнообразных профилей, формовочных изделий, антифрикционных материалов. Композиции на основе синдиотактического ПП устойчивы к радиации и могут быть использованы вместо пластифицированного ПВХ.¹¹⁶ Одно из необычных свойств композиций ПЭВП–ПВХ, полученных *in situ*, — их повышенная термостойкость по сравнению с термостойкостью смесевых композиций или исходного ПВХ.³¹⁸ Подобным свойством обладают и привитые сополимеры ПВХ–ПС.³¹⁹ Это объясняют удалением в ходе прививки лабильных атомов хлора, присутствующих в примесных аллильных группах или связанных с третичными атомами углерода ПВХ. Тем самым еще раз подтверждается механизм формирования структуры граничных слоев в ППК, полученных *in situ*. Композиции ПВХ–ПЭВП могут использоваться для выпуска высокопрочных, морозостойких парниковых пленок.⁶³ Такие материалы проявляют повышенную термостойкость, устойчивость к УФ-излучению и способны отражать ИК-излучение, т.е. они способствуют «парниковому» эффекту. Важное значение имеет способность ПЭ-пленок, используемых в сельском хозяйстве, не запотевать и сохранять прозрачность в течение длительного времени при повышенной влажности воздуха.

Модифицирование ПП добавками эластомеров и термоэластопластов позволяет существенно повысить его ударную вязкость и снизить температуру хрупкости. В качестве добавок используют ПИБ, бутилкаучук, СКЭП, СКЭПТ, полибутадиеновые каучуки, дивинилстирольные термоэластопласты и др. Композиции на основе ПП и СКЭПТ обладают более высокими морозостойкостью (до 223 К) и ударной прочностью, чем исходный ПП.³²⁰ Реологические характеристики таких ППК позволяют применять к ним традиционные методы переработки термопластов: экструзию, литье под давлением, выдувное формование, прессование.

Смеси различных ПЭ лучше перерабатываются и имеют более высокую ударную вязкость, чем отдельные компоненты. При этом производительность оборудования, как правило, повышается. Для полученных путем полимеризационного совмещения композиций ПЭ–ПБ и ПП–ПБ наряду с высокими модулем упругости, прочностью и термостойкостью характерны стойкость к растрескиванию и к ползучести под нагрузкой. Эти материалы перспективны для изготовления труб горячего водоснабжения, теплообменников, кабельных пластиков. Кроме того, инженерные полимеры, а также товарные термопласты, смешанные в определенном порядке, применяют для изготовления, например, автомобильных бамперов.

Толщина пленки из ПЭНП для упаковочной тары должна составлять не менее 50–60 мкм, этот предел определяется главным образом недостаточной прочностью полимера. Совмещение полиолефинов некоторых марок (например, ПЭНП и ПЭВП) позволяет существенно улучшить свойства пленок и уменьшить их толщину до 20–30 мкм без снижения прочности, в результате чего производительность экструзионного оборудования увеличивается более чем в два раза, а материалоемкость выпускаемой продукции снижается.³²¹ В качестве упаковочных пленок используют и ППК на основе ПЭ с другими ингредиентами (атактическим ПП, ПИБ и пр.). Доля вторичного сырья в производстве ПЭ-упаковки достигает 50%,¹⁶ его применяют при изготовлении изделий к конструкционной прочности которых не предъявляют высоких требований, но их экологические показатели должны поддерживаться на должном уровне (например, декоративные и теплозвукоизоляционные панели и т.п.). Для этой цели могут быть использованы древесно-полимерные композиции на основе отходов деревообрабатывающих производств и вторичных термопластов (в частности, опилки в смеси со вторичным ПЭНП, модифицированным СКЭПТ).³²²

Полиолефины, и в первую очередь ПЭВП, ЛПЭНП, ПЭНП, ПП и его сополимеры, а также ПБ, являются основными компонентами ППК, применяемых для изготовления напорных трубопроводов. Свойства композиций существенно влияют на прочностные характеристики труб и условия их эксплуатации. Новые марки ППК на основе ЛПЭНП рекомендованы³²³ для изготовления трубопроводов горячего водоснабжения (323 К, давление 5 МПа) со сроком эксплуатации 50 лет. Композиты на основе сверхвысокомолекулярного ($M_w = 4.5 \cdot 10^6$) и низкомолекулярного ($M_w = 8.0 \cdot 10^4$) ПЭ используют для получения высокопрочных волокон методом одно- и двухстадийной вытяжки.^{324, 325}

Разбавление смеси базовым компонентом применяют и в процессах рециклинга многокомпонентных композиций.³²⁶ Так, к смесям ПЭНП, ПЭВП, ПП и ПВХ после гомогенизации добавляли ПП (~50%), в результате чего происходила инверсия фаз, и смесь превращалась в мультинаполненный ПП, свойства которого в основном и определяли свойства продукта.

Типичным примером несмешивающихся полимеров, как отмечалось выше, являются ПО и ПА, которые несколько различаются по полярности. Их смешение в присутствии подходящего компатибилизатора повышает ударопрочность материалов, а также сопротивление проникновению влаги и кислорода. Последнее может быть продемонстрировано на примере ППК, образующейся *in situ* на волокнах.⁴⁹ На нитях волокна формируется своеобразный «чехол»: ПЭ распределяется в ориентационной «рубашке» волокна из ПЭТФ или ПА и предохраняет его ядро от разрушения при истирании, повышает износостойкость материала, препятствует влагопоглощению и т.д. (рис. 20). Полимер-полимерные композиции, полученные *in situ*, находят необычное

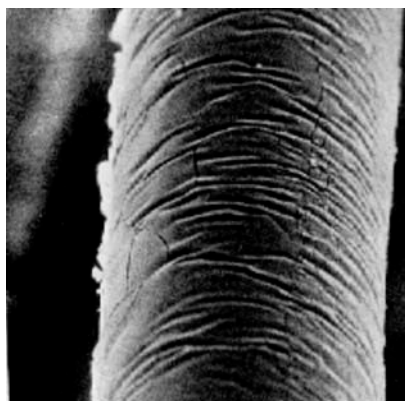


Рис. 20. «Чехол» из ПЭВП на поверхности волокна из ПЭТФ (снимок получен методом сканирующей электронной микроскопии).⁴⁹

применение в качестве носителей для металлокомплексных катализаторов.⁵³ Отметим также особые свойства ППК на основе ПЭВП и металлополимеров, например, полиакрилатов титана, никеля, кобальта и других металлов.³²⁷ Взаимопроникающие сетки могут образовываться не только в промежуточном слое, но и во всем объеме таких ППК, поскольку при полимеризации диакрилатов металлов в расплаве ПЭ часть непредельных групп в полиакрилате сохраняется, а в процессе переработки ППК, которую проводят при более высокой температуре, чем температура полимеризации, происходит «дополимеризация» таких групп. Композиции, полученные *in situ*, могут сочетать преимущества термо- и реактопластов, а во многих случаях этот способ позволяет утилизировать термопласты. Значительного улучшения свойств можно ожидать и от применения наполненных ППК. Одной из таких композиций является тройная система ПП–ПЭНП–короткие стеклянные волокна (до 30–40%), морфология которой была изучена в работе³²⁸.

Стабильная проводимость композиций ПАц–ПО, их хорошие механические показатели, высокая гомогенность, защитный эффект матрицы, легкость переработки открывают возможность использования таких ППК для изготовления формованных изделий — полупроводниковых реле, термисторов, солнечных батарей и др.³²⁹

Интенсивно изучают эксплуатационные свойства ППК, в том числе их фотодеградацию и фотоокисление, в природных условиях. Например, обнаружено снижение скорости озонного окисления ориентированных композиций ПЭВП–ПП при увеличении содержания ПП.³³⁰ Показано, что строение межфазного слоя, обогащающегося каучуком по мере увеличения содержания ПП в смеси изотактический ПП–СКЭПТ,[†] определяющим образом влияет на термоокисление смесей и вулканизатов.³³¹ Это проявляется в изменении механизма и кинетики радикальных стадий на начальном этапе окисления, от чего зависит ингибирование окислительного процесса. Фотоокисление ППК на основе коммерческих ПЭНП и ЛПЭНП сопровождается разрывом связей и сшиванием молекул, о чем свидетельствует изменение молекулярной массы и молекулярно-массового распределения. Если же в состав ППК входит сенсибилизатор, то более существенное значение приобретают реакции разрыва цепей, а их сшивание, хотя оно и может происходить, становится не столь важным. При исследовании смесей ЛПЭНП³³² или ПЭНП^{333, 334} со стирол-бутадиеновым сополимером не

было замечено предпочтительной деградации какого-либо из этих ингредиентов.

Замечательную возможность для регулирования свойств полимера открывает получение реакторных смесей полиолефинов с неолефиновыми компонентами. В частности, полиолефинам в процессе их совместного каландрирования с ПВХ без применения летучих пластификаторов могут быть приданы такие полезные свойства, как эластичность и прочность.³³⁵

Разумеется, приведенными примерами область применения молекулярных полиолефин-полимерных композиций не ограничивается.

ХII. Заключение

Применение молекулярных полиолефин-полимерных композиций позволяет в значительной степени удовлетворить все возрастающую потребность промышленности в новых материалах с разумным соотношением цена : свойства. Изучение взаимосвязи между совместимостью компонентов, структурой и свойствами таких ППК имеет большое теоретическое и практическое значение. Кроме того, получение подобных ПК в условиях реакторного смешения открывает возможность повторного использования пластиковых отходов и деградировавших полимерных материалов. Для достижения совместимости ингредиентов необходимо улучшение межфазной адгезии и повышение дисперсности, для этого часто используют межфазные агенты. Композиции на основе полиолефинов, полученные *in situ* путем полимеризации одного из ингредиентов, не являются типичными взаимопроникающими полимерными сетками, но вместе с тем они отличаются от обычных смесей ингредиентов. Их можно классифицировать как молекулярные псевдовзаимопроникающие термопластичные химические смеси полимеров.³¹⁷ В оптимальных случаях ППК, полученные *in situ*, обладают микроскопической гомогенностью, в них достигается сочетание некоторых специфических характеристик ингредиентов и проявляются синергические эффекты.

Строение реальной частицы ППК, полученной *in situ*, иллюстрирует рис. 21. Она состоит из ингредиента-катализатора или другого прекурсора (1), заключенного в оболочку из образующегося полимера (3) и промежуточного слоя (2). Топологией и фазовой структурой ППК можно управлять на стадии ее конструирования. Установление структуры ППК и способов ее регулирования позволит целенаправленно создавать композиционные материалы с заданными свойствами на основе полиолефинов. Однако до сих пор не существует удовлетворительных аналитических соотношений, связывающих молекулярные параметры и состав системы с ее свойствами. Если такие соотношения удастся найти, это будет способствовать уточнению и обобщению экспериментальных закономерностей, разработке научно обоснован-

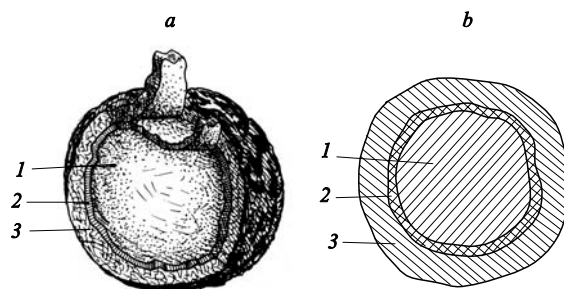


Рис. 21. Общий вид (а) и упрощенная схема (б) структуры частицы молекулярной ППК (пояснения см. в тексте).

[†] Состав СКЭПТ: 4.0 мол.% этилиденнорборнен, 32 мол.% пропилен, остальное — этилен.

ного подхода к формированию полиолефиновых композиций с требуемыми свойствами.

Существенным преимуществом рассмотренных в настоящем обзоре способов получения ППК является возможность создания из термодинамически несовместимых ингредиентов эксплуатационно совместимых композитов, обладающих устойчивым комплексом свойств и превосходящих по ряду параметров традиционные смеси полимеров. Этот подход находится в русле наметившейся тенденции, согласно которой для придания необходимых свойств полимерным материалам прибегают к подбору комбинаций из уже существующих компонентов, а не осуществляют полимеризацию новых мономеров, ибо возможности органического синтеза новых мономеров и полимеров на их основе не беспредельны.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-03-97018) и Министерства промышленности и науки Московской области.

Литература

1. Е.Р. Pludemann. *Interfaces in Polymer Matrix Composites*. Academic Press, New York; London, 1974
2. А.Г. Сирота. *Модификация структуры и свойства полиолефинов*. Химия, Ленинград, 1969
3. В.Н. Кулезнев. *Смеси полимеров*. Химия, Москва, 1980
4. О. Olabisi, L.M. Robertson, T.H. Shaw. *Polymer-Polymer Miscibility*. Academic Press, New York, 1981
5. *Polymer Compatibility and Incompatibility. Principles and Practices*. (Ed. K.Sols). MMI Press, Harwood Academic Publishers, New York, 1982
6. L.A. Utracki. *Polymer Alloys and Blends, Thermodynamics and Rheology*. Hanser, Munich, 1989
7. А.П. Плохоцкий. В кн. *Полимерные смеси*. Т. 2. (Под ред. Д.Пола, С.Ньюмена). Мир, Москва, 1981. С. 339
8. *Multicomponent Polymer Materials*. (Eds D.R.Paul, L.H.Sperling). Plenum, Washington, DC, 1986
9. D.R.Paul, J.W.Barlow, H.Keskkula. In *Encyclopedia of Polymer Science Engineering*. (Ed. J.I.Kroschwitz). Wiley, New York, 1988
10. *Polymer Blends and Composites in Multiphase Systems*. (Ed. C.D.Han). American Chemical Society, Washington DC, 1984
11. Ю.С. Липатов. *Физическая химия наполненных полимеров*. Химия, Москва, 1977
12. Ю.С. Липатов, Л.М. Сергеева. *Взаимопроникающие полимерные сетки*. Нукова думка, Киев, 1979
13. А.Д. Помогайло. In *Advances in Interpenetrating Polymer Networks*. Vol. 3. (Eds D.Klemperer, K.C.Frisch). Technomic Publishers, Lancaster; Basel, 1991. P. 145
14. L.Leidner. *Plastic Waste*. Marcel Dekker, New York, 1981
15. C.R.Leidner, J.W.Barlow, D.R.Paul. *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 9 (1981)
16. С.А. Вольфсон. *Высокомолекулярные соединения*, **42С**, 2000 (2000)
17. M.J.Hill, C.C.Puig. *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 1921 (1997)
18. А.А. Тагер, В.С. Блинов. *Успехи химии*, **56**, 1004 (1987)
19. А.А. Тагер. *Высокомолекулярные соединения*, **14А**, 2690 (1972)
20. S.Enders, A.Hinrichs, R.Horst, B.A.Wolf. *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem. A*, **33**, 1097 (1996)
21. D.J.Walsh, G.L.Cheng. *Polymer*, **23**, 1965 (1982)
22. Р.Кристенсен. *Введение в механику композитов*. Мир, Москва, 1982
23. А.А. Берлин, С.А. Вольфсон, В.Г. Ошмян, Н.С. Ениколопов. *Принципы создания композиционных полимерных материалов*. Химия, Москва, 1990
24. А.У. Coran, R.Patel. *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 3005 (1976)
25. E.N.Kerner. *Proc. Phys. Soc. B*, **69**, 808 (1956)
26. E.Guth. *J. Appl. Phys.*, **16**, 20 (1945)
27. М.А. Щербина, С.Н. Чвалун, В.А. Аулов, В.И. Селихова, Н.Ф. Бакеев. *Высокомолекулярные соединения*, **43А**, 87 (2001)
28. Н.А. Ерина, Э.В. Прут. *Высокомолекулярные соединения*, **42А**, 269 (2000)
29. В.Э. Згаевский. *Докл. АН*, **371**, 179 (2000)
30. R.E.S.Bretas, D.G.Baird. *Polymer*, **33**, 5233 (1992)
31. S.C.Tjong, Y.Meng. *Polym. Int.*, **42**, 209 (1997)
32. T.G.Fox. *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1**, 123 (1956)
33. F.E.Karasz, W.J.MacKnight. *Contemporary Topics in Polymer Science*. Vol. 2. Plenum, New York, 1977
34. J.D.Hoffmann, J.J.Weeks. *J. Chem. Phys.*, **37**, 172 (1962)
35. P.L.Beltrame, A.Castelli, G.Munaretto, M.Canetti, A.Seves. *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 1659 (1997)
36. P.Szabo, E.Epacher, K.Belina, B.Pukanszky. *Macromol. Symp.*, **129**, 137 (1998)
37. W.N.Kim, C.M.Burns. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **28**, 1409 (1990)
38. M.Canauz, A.Castelli, P.L.Beltrame, A.Siciliano, A.Seves. In *The 6th International Conference on Polymer Supported Reactions in Organic Chemistry. (POC 94). (Abstracts of Reports)*. Venice, Italy, 1994. P. 63
39. М.С. Акутин, М.Л. Кербер, Е.Д. Лебедева, Т.Н. Кравченко. *Пласт. массы*, (4), 20 (1992)
40. S.Wu. *J. Colloid Interface Sci.*, **31**, 153 (1969)
41. P.L.Beltrame, A.Castelli, M.Di Pasquantonio, M.Canetti, A.Seves. *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 579 (1996)
42. Д.В. Ван-Кревелен. *Свойства и химическое строение полимеров*. Химия, Москва, 1976
43. А.с. 395407 СССР; *Бюл. изобрет.*, (35), 75 (1973)
44. А.Д. Помогайло. *Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы*. Наука, Москва, 1988
45. S.Jerico, U.Schuchardt, I.Joeke, W.Kaminski, A.Noll. *J. Mol. Catal. A, Chem.*, **99**, 167 (1995)
46. А.Д. Помогайло. Дис. д-ра хим. наук. ИХФ АН СССР, Москва, 1981
47. С.Л. Саратовских, А.Д. Помогайло, О.Н. Бабкина, Ф.С. Дьячковский. *Кинетика и катализ*, **25**, 464 (1984)
48. A.Vidad, J.B.Donnel, J.P.Kennedy. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **15**, 585 (1977)
49. B.Dobbs, R.Jackson, J.N.Gaitskell, R.F.Gray, G.Lynch, D.T.Thompson, R.Wyman. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 1429 (1976)
50. А.М. Бочкин, А.Д. Помогайло, Ф.С. Дьячковский. *Кинетика и катализ*, **27**, 917 (1986)
51. G.Greber, G.Egle. *Makromol. Chem.*, **53**, 206 (1962)
52. H.Hulot, Y.Landler. In *Kinetics and Mechanism of Polyreactions. (Preprint)*. Vol. 2. Akademiai Kiado, Budapest, 1969. P. 215
53. А.Д. Помогайло. *Катализ иммобилизованными комплексами*. Наука, Москва, 1991
54. А.Д. Помогайло, Е.Б. Байшиганов, У.А. Мамбетов, Г.М. Хвостик. *Высокомолекулярные соединения*, **22А**, 248 (1980)
55. Е.Б. Байшиганов, А.Д. Помогайло. В кн. *Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов*. Т. 7. ИХФ АН СССР, Черногловка, 1980. С. 46
56. А.Д. Помогайло, А.А. Торосян, Л.Н. Распопов, Ф.С. Дьячковский, Н.С. Ениколопов. *Докл. АН СССР*, **252**, 1148 (1980)
57. Н.Д. Голубева, А.Д. Помогайло, А.И. Кузаев, А.Н. Пономарев, Ф.С. Дьячковский. *Докл. АН СССР*, **244**, 89 (1979)
58. Г.И. Козуб, А.Д. Помогайло, Л.И. Ткаченко, О.Н. Ефимов, А.Ф. Зуева, О.С. Рошупкина. В кн. *Комплексы с переносом заряда и ион-радикальные соли. (Тез. докл. VII Всесоюз. совещ.)*. Черногловка, 1988. С. 31
59. J.M.Widmaier, L.H.Sperling. *Macromolecules*, **15**, 625 (1982)
60. Е.Б. Байшиганов, А.Д. Помогайло, Л.Н. Распопов. В кн. *Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов*. Т. 8. ИХФ АН СССР, Черногловка, 1982. С. 53
61. F.Y.Xu, J.C.W.Chien. *Macromolecules*, **27**, 6589 (1994)
62. А.Ф. Николаев, В.К. Крыжановский, В.Г. Шибалович, Ч.Ли, Д.Ю. Ефимова, Н.К. Абрамова, И.В. Никитина, О.В. Конова. *Пласт. массы*, (3), 19 (2000)
63. С.В. Нерпин, Т.Е. Пашенко. *Пласт. массы*, (11), 15 (1973)
64. Л.Н. Распопов, Г.Е. Шахова, А.Д. Помогайло, В.А. Власов. В кн. *Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов*. Т. 8. ИХФ АН СССР, Черногловка, 1982. С. 31

65. А.Д.Помогайло, Е.Б.Байшиганов, А.А.Торосян, Л.Н.Распопов. В кн. *Полимер-полимерные синтетические системы. (Препринт)*. ИХФ АН СССР, Черноголовка, 1983. С. 24
66. А.Д.Помогайло, Ф.С.Дьячковский, Н.С.Ениколопан. В кн. *Процессы полимеризации в гетерогенных системах*. ОНПО «Пластполимер», Ленинград, 1985. С. 108
67. Н.И.Кнунянц, Л.И.Маневич. В кн. *Тезисы докладов II Весовой конф. по нелинейной теории упругости*. Илим, Фрунзе, 1985. С. 123
68. Г.Я.Подерягина, Е.А.Жаворонкова, В.К.Максимова, А.А.Торосян. *Кожевенно-обувная пром-сть*, (4), 29 (1987)
69. А.с. 660979 СССР; *Бюл. изобрет.*, (17), 82 (1979)
70. N.Saha, A.N.Banerjee. *Polymer*, **37**, 4633 (1996)
71. N.Saha, A.N.Banerjee, B.C.Mitra. *Polym. Adv. Technol.*, **6**, 637 (1995)
72. P.Grosh, N.Mukherjee. *Eur. Polym. J.*, **15**, 797 (1979)
73. Y.-J.Sun, W.E.Baker. *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 1385 (1997)
74. А.Л.Вольнский, Л.И.Лопатина, Н.Ф.Бакеев. *Высокомол. соединения*, **28A**, 398 (1986)
75. А.Л.Вольнский, Л.И.Лопатина, Л.М.Ярышева, Н.Ф.Бакеев. *Высокомол. соединения*, **39A**, 1166 (1997)
76. А.Л.Вольнский, А.Ш.Штанчаев, Н.Ф.Бакеев. *Высокомол. соединения*, **26A**, 2374 (1984)
77. N.A.Gribanova. *Int. Polym. Sci. Technol.*, **23**, 47 (1996)
78. P.Cassagnau, T.Nietsch, M.Bert, A.Michel. *Polymer*, **40**, 131 (1999)
79. Ю.С.Липатов, Т.Т.Алексеева, В.Ф.Росовицкий, Н.В.Бабкина. *Высокомол. соединения*, **35A**, 652 (1993)
80. W.H.Jo, B.C.Jo, J.C.Cho. *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.*, **32**, 1661 (1994)
81. K.H.Dai, E.J.Kramer. *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.*, **32**, 1943 (1994)
82. Z.Xu, J.W.Mays, X.Chen, N.Hadjichristidis, F.Schilling, E.Bair, D.S.Pearson, L.J.Fetters. *Macromolecules*, **18**, 2560 (1985)
83. K.Sakurai, W.J.MacKnight, D.J.Lohse, D.N.Schulz, J.A.Sissano. *Macromolecules*, **27**, 4941 (1994)
84. A.J.Lovinger, M.L.Williams. *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1703 (1980)
85. D.W.Bartlett, J.W.Barlow, D.R.Paul. *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2351 (1982)
86. *Comprehensive Polymer Science. Vol. 2.* (Eds C.Booth, C.Price). Pergamon Press, Oxford, 1989
87. S.K.Bhateja, E.H.Andrews. *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 888 (1983)
88. В.А.Артемов, А.Я.Гольдман, Г.Д.Мясников, Л.Л.Сулженко. *Высокомол. соединения*, **27A**, 1047 (1985)
89. R.G.Alamo, J.D.Londono, L.Mandelkern, F.C.Stehling, G.D.Wignall. *Macromolecules*, **27**, 441 (1994)
90. M.J.Galante, L.Mandelkern, R.G.Alamo. *Polymer*, **39**, 5105 (1998)
91. I.L.Hosier, A.S.Vaughan, S.G.Swinger. *J. Mater. Sci.*, **32**, 4523 (1997)
92. H.Lee, K.Cho, T.-K.Ahn, S.Choe, I.-J.Kim, I.Park, B.H.Lee. *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.*, **35**, 1633 (1997)
93. H.W.Starkweather. *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 139 (1980)
94. M.Yamaguchi, S.Abe. *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 3153 (1999)
95. D.Abraham, K.E.George, D.J.Francis. *Eur. Polym. J.*, **26**, 197 (1990)
96. Ю.К.Годовский, Н.П.Бессонов. *Высокомол. соединения*, **21A**, 2293 (1979)
97. S.R.Hu, T.Kyu, R.S.Stein. *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.*, **25**, 71 (1987)
98. S.K.Rana. *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 2599 (1998)
99. A.A.Donatelli. *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 3071 (1979)
100. S.Marinow, M.May, K.Hoffmann. *Plaste Kautsch.*, **30**, 620 (1983)
101. C.Sawatari, M.Matsuo. *Polymer*, **30**, 1603 (1989)
102. M.R.Shishesaz, A.A.Donatelli. *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 869 (1981)
103. B.Maxwell. *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 280 (1982)
104. N.Datta, A.W.Birley. *Plas. Rubber Process. Appl.*, **3**, 237 (1983)
105. H.E.Graham. *Br. Polym. J.*, **18**, 88 (1986)
106. K.A.Chaffin, F.S.Bates, P.Brant, G.M.Brown. *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.*, **38**, 108 (2000)
107. *Физикохимия многокомпонентных полимерных систем. Полимерные смеси и сплавы. Т. 2.* (Под ред. Ю. С.Липатова). Наукова думка, Киев, 1987
108. Е.А.Антипов, Ю.В.Кауфман, М.Л.Кербер, М.Штамм, Э.В.Фишер. В кн. *Тезисы докладов Междунар. конф. «Фундаментальные проблемы науки о полимерах. (К 90-летию академика В.А.Каргина)»*. Москва, 1997. С. 2/6
109. A.K.Gupta, A.K.Jain, S.N.Maiti. *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 1699 (1989)
110. G.Rizzo, G.Spadaro. *Eur. Polym. J.*, **24**, 303 (1988)
111. G.Spadaro, G.Rizzo. *Eur. Polym. J.*, **25**, 1189 (1989)
112. Б.Вонгдара, С.А.Купцов, И.Д.Симонов-Емельянов. *Пласт. массы*, (10), 45 (1988)
113. Y. Long, Z.H.Stachurski, R.A.Shanks. *Polym. Int.*, **26**, 143 (1991)
114. H.Sano, H.Yui, H.Li, T. Inoue. *Polymer*, **39**, 5265 (1998)
115. P.Montes, Y.A.Rafiq, M.J.Hill. *Polymer*, **39**, 6669 (1998)
116. Н.А.Ерина, С.Г.Карпова, О.А.Леднева, Л.В.Компаниец, А.А.Попов, Э.В.Прут. *Высокомол. соединения*, **37B**, 1398 (1995)
117. K.M.Kit, J.M.Schultz. *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.*, **36**, 873 (1998)
118. J.Shiomura, M.Kohne, N. Inoue, Y.Yokote, M.Akiyama, T.Asanura, K.Sugimoto, S.Kimura, M.Abe. In *Catalyst Design for Tailors-Made Polyolefins*. Kodansha, Tokyo, 1994. P. 327
119. W.Zhu, X.Zhang, Z.Feng, B.Huang. *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **35B**, 795 (1996)
120. K.Sakurai, W.J.MacKnight, D.J.Lohse, D.N.Schulz, J.A.Sissano. *Macromolecules*, **26**, 3236 (1993)
121. K.Sakurai, W.J.MacKnight, D.J.Lohse, D.N.Schulz, J.A.Sissano, J.-S.Lin, M.Agamalyan. *Polymer*, **37**, 4443 (1996)
122. F.Laupretre, S.Bebelman, D.Daoust, J.Devaux, R.Legras, J.L.Costa. *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 3165 (1999)
123. L.D'Orazio, C.Mancarella, E.Martuscelli, G.Cecchin, R.Corrieri. *Polymer*, **40**, 2745 (1999)
124. P.M.Cham, T.H.Lee, H.Marand. *Macromolecules*, **27**, 4263 (1994)
125. P.Szabo, B.Pukanszky. *Macromol. Symp.*, **129**, 29 (1998)
126. J.Kolarik, F.Lednický, B.Pukanszky, M.Pegoraro. *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 886 (1992)
127. F.-S.Fu, J.E.Mark. *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 2757 (1989)
128. В.П.Попов. Дис. д-ра хим. наук. ИХФ АН СССР, Москва, 1989
129. L.H.Sperling. *Interpenetrating Polymer Network and Related Materials*. Plenum, New York, 1981
130. В.П.Попов, И.А.Литвинов, Ю.И.Вольф. *Высокомол. соединения*, **22A**, 1276 (1980)
131. В.П.Попов, А.Л.Гольденберг, Л.А.Неткач. *Высокомол. соединения*, **23A**, 750 (1981)
132. Y.Yokoyama, T.Ricco. *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1007 (1997)
133. В.П.Попов, Л.А.Неткач, П.П.Дуванова, В.Н.Маликов. *Пласт. массы*, (5), 24 (1983)
134. G.E.Molau. *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.*, **3**, 1267 (1965)
135. J.Periad, G.Reiss. *Colloid Polym. Sci.*, **253**, 362 (1975)
136. W.M.Barentsen, D.Heikens. *Polymer*, **14**, 579 (1973)
137. R.Fayt, R.Jerome, Ph.Teyssie. *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 328 (1987)
138. W.H.Jo, H.C.Kim, D.H.Baik. *Macromolecules*, **24**, 2231 (1991)
139. H.C.Kim, K.H.Nam, W.H.Jo. *Polymer*, **34**, 4043 (1993)
140. N.G.Gaylord, M.Mehta. *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **20**, 481 (1982)
141. F.Ide, A.Hasegawa. *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 963 (1974)
142. R.Greco, M.Malinconico, E.Martuscelli, G.Ragosta, G.Scarinzi. *Polymer*, **28**, 1185 (1987)
143. F.C.Chang, Y.C.Hwu. *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 1509 (1991)
144. A.Gonzalez-Montiel, H.Kekkula, D.R.Paul. *Polymer*, **36**, 4605 (1995)
145. M.Ulrich, C.Gaze, P.Laroche. *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 201 (1998)
146. G.Fairley, R.E.Prud'Homme. *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1495 (1987)
147. P.M.Subramanian, V.Mehra. *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 663 (1987)
148. T.C.Maa, F.C.Chang. *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 913 (1994)
149. M.K.Akkapeddi, C.D.Mason, B.Van Buskirk. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **67**, 317 (1992)
150. W.E.Baker, M.Saleem. *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1634 (1987)
151. J.Z.Liang, C.Y.Tang, H.C.Man. *J. Mater. Proc. Tech.*, **66**, 158 (1997)
152. S.J.Mahajan, B.L.Deopura, Y.Wang. *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 1527 (1996)

153. H.P.Blom, J.W.The, A.Rudin. *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 959 (1996)
154. L.D'Orazio, R.Grendo, E.Martuscelli, G.Ragosta. *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 536 (1982)
155. B.Pucanszky, A.Kallo, G.Bodor. *Polymer*, **30**, 1399 (1989)
156. R.Fayt, R.Jerome, Ph.Teyssie. *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.*, **19**, 1269 (1981)
157. R.Fayt, R.Jerome, Ph.Teyssie. *Macromol. Chem.*, **187**, 837 (1986)
158. C.R.Lindsey, D.R.Paul, J.W.Barlow. *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1 (1981)
159. N.Mekhilef, B.D.Favis, P.J.Carreau. *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.*, **35**, 293 (1997)
160. D.Bourry, B.D.Favis. *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.*, **36**, 1889 (1998)
161. W.J.Ho, R.Salovey. *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 839 (1981)
162. R.C.Thamm. *Rubber Chem. Technol.*, **50**, 24 (1977)
163. S.Danesi, R.S.Porter. *Polymer*, **19**, 448 (1978)
164. I.Fortelny, E.Navratilova, J.Covar. *Angew. Makromol. Chem.*, **188**, 195 (1991)
165. T.Inoue, T.Suzuki. *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 1443 (1996)
166. C.A.Valenza, F.P.Lamantia. *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 865 (1990)
167. G.Illing. In *Macromolecular Alloy Systems: A Contribution to the Determination of the Structure of Impact Resistant Polyamide-Polyolefin-Alloy, Polymer Blends, Processing Morphology and Properties*. (Eds E.Maartuscelli, R.Palumbo, M.Kryszewsky). Plenum, New York, 1980. P. 167
168. S.Fuzessery. In *International Forum Davos Recycle'93*. Davos, 1993. P. 8/5-1
169. C.D.Han. *Multiphase Flow in Polymer Processing*. Academic Press, New York, 1981
170. B.Jurkowski, Y.A.Olkhov. *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 1807(1997)
171. W.J.MacKnight, R.W.Lenz. *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 1124 (1985)
172. C.-J.Wu. *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1965 (1994)
173. R.M.Holsti-Miettinen, J.U.Seppala. *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 395 (1994)
174. Y.-J.Sun, G.-H.Hu, M.Lambla. *Angew. Makromol. Chem.*, **229**, 1 (1995)
175. C.Rosales, R.Perera, M.Ichazo, J.Conzaes, H.Rojas, A.Sanches, A.Diaz-Barrios. *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 161 (1998)
176. A.Lazzeri, M.Malanima, M.Pracella. *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 3455 (1999)
177. S.C.Tjong. *J. Mater. Sci.*, **32**, 4613 (1997)
178. C.Marco, G.Ellis, M.A.Gomez, J.G.Fatou, J.M.Arribas, I.Campoy, A.Fontecha. *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 2665 (1997)
179. H.Keskkula, D.R.Paul. In *Nylon Plastics Handbook*. (Ed. M.Kohan). Hanser, Munich, 1994
180. M.Xanthos. *Reactive Extrusion. Principles and Practice*. Hanser, Munich, 1992
181. M.van Duin, R.J.M.Borgreve. In *Reactive Modifiers for Polymers*. (Ed. S.Al-Malaika). Chapman and Hall, London, 1997. P. 133
182. C.Creton, E.C.Kramer, C.Y.Hui, H.R.Brown. *Macromolecules*, **25**, 3075 (1992)
183. C.C.Chen, E.Fontan, K.Min, J.White. *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 69 (1988)
184. S.J.Park, B.K.Kim, H.M.Jeong. *Eur. Polym. J.*, **26**, 131 (1990)
185. Пат. 5959032 США (1999)
186. F.-P.Tseng, J.-J.Lin, C.-R.Tseng, F.-C.Chang. *Polymer*, **42**, 713 (2001)
187. P.Jannasch, B.Wesslen. *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 753 (1995)
188. K.Y.Park, S.H.Park, K.-D.Suh. *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 2183 (1997)
189. Я.А.Каяк, А.Б.Вайнштейн, О.И.Казачкова. *Пласт. массы*, (5), 25 (1985)
190. M.Kozlowski, F.P.La Mantia. *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 969 (1997)
191. D.Y.Chang, F.C.Chang. *Polym. Networks Blends*, **4**, 157 (1994)
192. D.-L.Xie, D.Chen, B.Jiang, C.-Z.Yang. *Polymer*, **41**, 3599 (2000)
193. S.C.Kim, S.Y.Lee. In *The 4th International Symposium on Polymers for Advanced Technologies. PAT'97. (Book of Abstracts)*. Leipzig, 1997. P. I – IY.6a
194. A.Datta, H.H.Chen, D.H.Baird. *Polymer*, **34**, 759 (1993)
195. D.Heikens, N.Noen, W.M.Barentsen, P.Piet, H.Laden. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **62**, 309 (1978)
196. S.Y.Hobbs, M.E.J.Dekkers, V.H.Watkins. *Polymer*, **29**, 1598 (1988)
197. V.Flariis, W.E.Baker, M.Lambea. *Polym. Networks Blends*, **6**, 29 (1996)
198. J.Huang, J.Bingzheng, Q.Guo. *Eur. Polym. J.*, **25**, 61 (1990)
199. *Thermoplastic Elastomers*. (Eds N.R.Legge, G.Holden, H.E.Schroeder). Hanser, Munich, 1987
200. A.K.Gupta, K.R.Srinivasan. *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 167 (1993)
201. M.C.Schwarz, J.W.Barlow, D.R.Paul. *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 403 (1989)
202. J.Rosch, T.Duschek, R.Mulhaupt. *Polym. Adv. Technol.*, **4**, 465 (1993)
203. J.Rosch, R.Mulhaupt. *Polym. Bull.*, **32**, 697 (1994)
204. D.Hlavata, Z.Horak. *Eur. Polym. J.*, **30**, 597 (1994)
205. A.K.Gupta, S.N.Purwar. *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1777 (1985)
206. G.Brinke, F.E.Karasz, W.J.McKnight. *Macromolecules*, **16**, 1827 (1983)
207. S.Setz, F.Stricker, J.Kressler, T.Duschek, R.Mulhaupt. *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 1117 (1996)
208. W.Michaeli, A.Grefenstein, U.Berghaus. *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 1485 (1995)
209. S.C.Stinson. *Chem. Eng. News, Jpn.*, (15), 20 (1996)
210. Э.В.Прут, А.Н.Зеленецкий. *Успехи химии*, **70**, 72 (2001)
211. R.Li, R.Zhang. *Chin. J. Polym. Sci.*, **15**, 205 (1997)
212. C.C.Chen, J.L.White. *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 923 (1993)
213. S.Lim, J.L.White. *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 221 (1994)
214. J.T.Yeh, C.C.Fen-Chiang, M.F.Cho. *Polym. Bull.*, **35**, 371 (1995)
215. M.Lambla, M.Seadan. *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1687 (1992)
216. D.Ahn, K.Khait, M.Petrich. *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1431 (1995)
217. A.R.Nesarikar, S.H.Carr, K.Khait, F.M.Mirabella. *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 1179 (1997)
218. A.Y.Coran, R.Patel. *Rubber Chem. Technol.*, **53**, 141(1980)
219. А.А.Канаузова, М.А.Юмашев, А.А.Донцов. *Получение термopластичных резин методом «динамической» вулканизации и их свойства. (Тем. обзор)*. ЦНИИТЭнефтехим, Москва, 1985
220. C.S.Ha, D.J.Ihm, S.C.Kim. *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 6281 (1986)
221. C.S.Ha, S.C.Kim. *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 2211 (1988)
222. Л.В.Компаниец, Н.А.Ерина, Л.М.Чепель, А.Н.Зеленецкий, Э.В.Прут. *Высокомол. соединения*, **39A**, 1219 (1997)
223. Пат. 3758693 США (1973)
224. Н.А.Ерина, Л.М.Чепель, Э.В.Прут. В кн. *Химическая физика полимеров и композиционных материалов. Т. 2*. ИХФ РАН, Москва, 2000. С. 298
225. C.S.Ha, Y.S.Hur, S.C.Kim. *J. Polym. Adv. Technol.*, **2**, 31 (1991)
226. K.-H.Kim, W.-J.Cho, C.-S.Ha. *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 407(1996)
227. A.Siove, M.Fontanille. *Makromol. Chem.*, **181**, 1815 (1980)
228. P.Cohen, M.J.M.Abadie, F.Schue, D.H.Richards. *Polymer*, **22**, 1316 (1981)
229. A.Soum, A.Siove, M.Fontanille. *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 961 (1983)
230. F.Cansell, A.Siove. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 675 (1987)
231. F.Cansell, A.Siove, G.Belorgey. *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.*, **28**, 647 (1990)
232. X.Zhang, W.Li, B.Huang. *Makromol. Chem.*, **191**, 1765 (1990)
233. J.-M.Widmaier. *Makromol. Chem.*, **179**, 1743 (1978)
234. J.W.Peruchin, W.P.Archirejew, E.W.Kusnezow. *Plaste Kautsch.*, **22**, 394 (1975)
235. B.Hazer. *Eur. Polym. J.*, **27**, 775 (1991)
236. O.Nuyken, R.Weidner. *Adv. Polym. Sci.*, **73/74**, 147 (1986)
237. E.Agouri, R.Catte. *Chim. Ind., Gen. Chim.*, **104**, 1873 (1971)
238. Пат. 32412 Япония; РЖХим., 12С318п (1972)
239. T.Shiono, Y.Akino, K.Soga. *Macromolecules*, **27**, 6229 (1994)
240. А.Д.Помогайло, Е.Б.Байшиганов, Ф.С.Дьячковский. *Высокомол. соединения*, **23A**, 231 (1981)
241. Y.Do, T.Koyama, K.Soga. *Makromol. Chem.*, **186**, 11 (1985)
242. T.Souel, F.Schue, M.Abatié, D.H.Richards. *Polymer*, **18**, 1292 (1977)
243. Д.Е.Стерензат, Л.М.Давыдова, Б.А.Долгопосок, Е.Н.Кропачева, Б.И.Пресман. *Высокомол. соединения*, **12B**, 388 (1970)
244. Б.А.Розенберг, В.И.Иржак, Н.С.Ениколопан. *Межцепной обмен в полимерах*. Химия, Москва, 1975

245. И.Я.Поддубный, В.А.Гречановский. *Высокомол. соединения*, **6**, 64 (1964)
246. L.Sperling. In *Interpenetrating Polymer Networks. (Advances in Chemistry Series 239)*. (Eds D.Klempner, L.Sperling, L.Utracki). American Chemical Society, Washington, DC, 1995
247. M.A.Sherman, J.P.Kennedy. *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.*, **36**, 1891 (1998)
248. J.S.Shim, S.Asthana, N.Omura, J.P.Kennedy. *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.*, **36**, 2997 (1998)
249. C.C.Ku, R.Liepins. *Electrical Properties of Polymers*. Hanser, Munich, 1987
250. M.-A.De Paoli, R.J.Waltman, A.F.Diaz, J.Bargon. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1015 (1984)
251. M.-A.DePaoli, R.J.Waltman, A.F.Diaz. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1687 (1985)
252. F.Lux. *J. Mater. Sci.*, **28**, 285 (1993)
253. M.E.Galvin, G.E.Wnek. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 229 (1984)
254. В.Н.Носкова, Г.П.Белов, Г.И.Давыдова, Л.Н.Распопов, П.Е.Матковский. *Высокомол. соединения*, **33В**, 602 (1991)
255. K.I.Lee, H.Jopson. *Macromol. Chem., Rap. Commun.*, **4**, 375 (1983)
256. H.Naarmann, N.Theophilou. *Synth. Metals*, **22**, 1 (1987)
257. N.Theophilou, D.B.Swanson, A.G.McDiarmid, A.Chakraborty, H.H.S.Javadi. *Synth. Met.*, **28**, 35 (1989)
258. J.Edwards, R.Fiaschen, B.Vincent. *Macromol. Chem., Rap. Commun.*, **4**, 393 (1983)
259. A.R.Bishop. *Polymer*, **26**, 622 (1985)
260. G.F.Dandreaux, M.E.Galuin, G.E.Wnek. *J. Phys. C*, **44**, 3 (1983)
261. S.P.Armes, B.Vincent, J.M.Write. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1525 (1986)
262. S.P.Armes, B.Vincent. *Synth. Met.*, **25**, 171 (1988)
263. M.E.Calwin, G.T.Wneck. *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.*, **23**, 99 (1982)
264. A.Bolognesi, M.Cafellani, M.Destri, W.Porzio. *Polymer*, **27**, 1127 (1986)
265. Пат. 4394304 США (1983); *РЖХим.*, 3С537п (1984)
266. Заявка 63-117018 Япония; *РЖХим.*, 10С370п (1989)
267. Пат. 4772421 США (1988); *РЖХим.*, 16Т146п (1989)
268. W.Liang, C.R.Vartin. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1118 (1990)
269. C.R.Martin. *Adv. Mater.*, **3**, 457 (1991)
270. Л.М.Ярышева, С.А.Сайфуллина, Е.А.Розова, А.И.Сизов, Б.М.Булычев, А.Л.Вольнский, Н.Ф.Бакеев. *Высокомол. соединения*, **36А**, 363 (1994)
271. M.F.Rubner, S.K.Tripathy, J.Georger Jr., P.Cholewa. *Macromolecules*, **16**, 870 (1983)
272. E.K.Sichel, M.F.Rubner. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **23**, 1629 (1985)
273. S.Destri, M.Catellani, A.Bolognesi. *Macromol. Chem., Rap. Commun.*, **5**, 353 (1984)
274. J.Kerr, J.W.White. *Synth. Met.*, **41**–**43**, 911 (1991)
275. А.Д.Помогайло, Ж.С.Кияшкина, А.И.Кузаев, С.Б.Ечмаев, И.Н.Ивлева, Ф.С.Дьячковский. *Высокомол. соединения*, **27А**, 707 (1985)
276. А.П.Орленко, Э.Н.Телешов, Г.Н.Герасимов. *Высокомол. соединения*, **33А**, 1504 (1991)
277. С.М.Фомин, Г.Н.Герасимов, А.И.Сташ, В.М.Возженников, И.В.Булгаровская, Э.Н.Телешов. *Высокомол. соединения*, **33А**, 1511 (1991)
278. T.W.Hagler, K.Pakbaz, J.Moulton, F.Wuldl, P.Smith, A.J.Heeger. *Polym. Commun.*, **32**, 339 (1991)
279. C.Weder, C.Sarwa, C.Bastiaansen, P.Smith. *Adv. Mater.*, **9**, 1035 (1997)
280. C.Y.Yang, A.J.Heeger, Y.Cao. *Polymer*, **41**, 4113 (2000)
281. B.Zinger, D.Kijel. *Synth. Met.*, **41**–**43**, 1013 (1991)
282. H.L.Wang, J.E.Fernandez. *Macromolecules*, **25**, 6179 (1992)
283. O.Niwa, M.Kakuchi, T.Tamamura. *Macromolecules*, **20**, 749 (1987)
284. W.Werner. *Synth. Met.*, **41**–**43**, 843 (1991)
285. E.Ruckenstein, J.S.Park. *Polym. Compos.*, **12**, 289 (1991)
286. A.Mohammadi, D.W.Paul, O.Ingnas, J.O.Nilsson, I.Lundstrom. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **32**, 495 (1994)
287. J.W.Byun, S.S.Im. *Synth. Met.*, **55**–**57**, 3501 (1993)
288. Г.К.Ельяшевич, А.Г.Козлов, Н.Господинова, П.Мокрева, Л.Терлемезян. *Высокомол. соединения*, **39В**, 762 (1997)
289. С.А.Сайфуллина, Л.М.Ярышева, А.В.Волков, А.Л.Вольнский, Н.Ф.Бакеев. *Высокомол. соединения*, **38А**, 1172 (1996)
290. С.Ю.Ермушева, Л.М.Ярышева, А.Л.Вольнский, Н.Ф.Бакеев. *Высокомол. соединения*, **38А**, 1179 (1996)
291. J.C.Chiang, A.G.McDiarmid. *Synth. Met.*, **13**, 193 (1986)
292. A.G.McDiarmid, J.C.Chiang, A.F.Richter, N.L.D.Somasiri, A.J.Epstein. In *Conducting Polymers*. (Ed. L.Alcacer). Reidel, Dordrecht, 1987. P. 105
293. I.Kminek, J.Trekoval. *Macromol. Chem., Rap. Commun.*, **5**, 53 (1984)
294. J.A.Stowell, A.J.Amass, M.S.Beevers, T.R.Farren. *Polymer*, **30**, 195 (1989)
295. Н.М.Галашина, П.М.Недорезова, В.И.Цветкова, Ф.С.Дьячковский, Н.С.Ениколопан. *Докл. АН СССР*, **278**, 620 (1984)
296. Ю.А.Берлин, С.И.Бешенко, В.А.Жорин, Н.М.Галашина, Н.С.Ениколопан. *Докл. АН СССР*, **267**, 1390 (1982)
297. Y.Fujikura, M.Kawarai. *Polymer J.*, **21**, 609 (1989)
298. S.Wu. *Polymer Interface and Adhesion*. Marcel Dekker, New York; Basel, 1982
299. Ю.С.Липатов, А.Е.Файнерман. *Докл. АН СССР*, **256**, 624 (1981)
300. Б.С.Колупаев. *Высокомол. соединения*, **21В**, 223 (1979)
301. А.Е.Чалых, Г.С.Головкин, В.П.Дмитренко, А.Е.Рубцов. В кн. *Тезисы докладов V Всесоюз. конф. по композиционным материалам. Ч. 2*. МГУ, Москва, 1981. С. 104
302. И.И.Назарова, А.Д.Помогайло, В.Б.Назаров, С.М.Батуринов. *Высокомол. соединения*, **29А**, 714 (1987)
303. S.Wu. *Polymer*, **26**, 1855 (1985)
304. O.Roetting, G.Hinrichen. *Adv. Polym. Technol.*, **13**, 57 (1994)
305. A.G.Machiels, K.F.J.Denys, J.Van Dam, A.Posthuma de Boer. *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 2451 (1996)
306. M.B.Nir, A.Ram, J.Miltz. *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 1878 (1995)
307. W.P.Gergen, R.Lutz, S.Davison. In *Thermoplastic Elastomers. A Comprehensive Review*. (Eds N.R.Legge, G.Holden, S.Davison). Hanser, Munich, 1987. P. 507
308. R.C.Willemsse, A.Posthuma de Boer, J.Van Dam, A.D.Gotsis. *Polymer*, **39**, 5879 (1998)
309. T.Tang, Z.L.Lei, B.T.Huang. *Polymer*, **37**, 3219 (1996)
310. P.L.Beltrame, A.Gastelli, M.Canetti, A.Seves. *Macromol. Chem., Phys.*, **196**, 2751 (1995)
311. J.D.Lee, S.M.Yang. *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 1821 (1995)
312. А.А.Торосян, В.Г.Штейнберг, А.Д.Помогайло, Г.П.Белов, С.Л.Саратовских, Ф.С.Дьячковский. В кн. *Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Т. 10*. ИХФ АН СССР, Черноголовка, 1986. С. 129
313. В.А.Саркисян, Г.А.Айрапетян, А.К.Дадиванян. *Высокомол. соединения*, **26В**, 860 (1984)
314. K.Keynosuke, T.Tosisada. *Kobunshi Kagaku*, **28**, 178 (1971)
315. M.Iguchi, H.Kanetsuna, T.Kawai. *Br. Polym. J.*, **3**, 177 (1971)
316. A.A.Donatelli, H.L.Sperling, D.A.Thomas. *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 1189 (1977)
317. S.C.Kim, D.Klempner, K.C.Frisch, W.Rodigan, H.L.Frisch. *Macromolecules*, **9**, 258 (1976)
318. A.D.Pomogailo. *Polimery*, **43**, 161 (1998)
319. J.P.Kennedy, M.Nakao. *J. Macromol. Sci. A*, **12**, 197 (1978)
320. Ю.А.Глаголева, И.В.Курбатова, В.М.Листков, В.И.Бухгалтер, Т.А.Иванова. *Пласт. массы*, (9), 22 (1980)
321. И.В.Григорьев, С.И.Сагалаева, Н.Ю.Голубева. *Пласт. массы*, (9), 33 (1988)
322. С.С.Глазков, Е.Н.Левыкин, М.В.Енютина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **44**, 142 (2001)
323. В.И.Терентьев. *Пласт. массы*, (12), 50 (1991)
324. D.Darras, R.Sequela, A.Rietsch. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **30**, 349 (1992)
325. J.T.Yeh, S.S.Chang, M.S.Yen. *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 149 (1998)
326. J.J.Laverty, R.L.Bullach, T.S.Ellis, T.E.McMinn. *Polym. Rec.*, **2**, 159 (1996)

327. Г.И.Джардималиева, Б.С.Селенова, Т.И.Пономарева, В.К.Скачкова, А.Д.Помогайло. В кн. *Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Т. 10*. ИХФ АН СССР, Черноголовка, 1986. С. 63
328. F.Avalos, M.A.Lopez-Manchado, M.Arroyo. *Polymer*, **39**, 6173 (1998)
329. Заявка 3526234 ФРГ; *РЖХим.*, 15С375 (1987)
330. Н.М.Ливанова, Е.С.Попова, О.А.Леднева, А.А.Попов. *Высокомолекулярные соединения*, **40А**, 51 (1998)
331. Л.С.Шибряева, А.А.Попов. *Хим. физика*, **20**, 47 (2001)
332. C.David, F.Zabeau. *Eur. Polym. J.*, **21**, 343 (1985)
333. A.Daro, F.Zabeau, C.David. *Eur. Polym. J.*, **25**, 71 (1989)
334. A.Drago, M.Trojan, R.Jacobs, C.David. *Eur. Polym. J.*, **26**, 47 (1990)
335. P.Galli, J.C.Haylock. *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 443 (1991)

POLYMER – POLYMER MOLECULAR COMPOSITIONS. SYNTHETIC ASPECTS

A.D.Pomogailo

Institute for Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

142432 Chernogolovka Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(095)515–3588

The main ways of increasing the compatibility of polymer – polymer compositions containing polyolefin as one component are considered. Substantial attention is paid to the preparation of polyolefins in the presence of an ingredient bound to a catalyst in catalytic (in particular, consecutive) polymerisation of olefins. The so-called reactor mixtures and the synthesis and structure of diblock and conducting composites are described. The important role of compatibilisation of polymers of various natures with the use of a third component is noted. The mechanism of formation of molecular compositions, the structure and properties of the intermediate layer formed, and the main applications of synthetic polyolefin – polymer compositions are discussed.

Bibliography — 335 references.

Received 23rd May 2001