

УДК 541.64:542.952

© 1991 г. С. А. Павлов, М. А. Брук, Э. Н. Телешов

**О ЛИНЕЙНЫХ МЕХАНИЗМАХ ОГРАНИЧЕНИЯ РОСТА  
ЦЕПЕЙ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ**

Исследованы механизмы обрыва кинетических цепей в двух типичных гетерогенных системах: при полимеризации мономеров, адсорбированных на поверхности аэросила и сорбированных в полимерной матрице. Особое внимание уделено эффекту «иммобилизации» активных центров при полимеризации ММА. Обсужден круг физических явлений, играющих возможную роль в наблюдаемых эффектах. Приведены экспериментальные данные по исследованию некоторых свойств иммобилизованных ПММА-радикалов (молекулярной подвижности, реакционной способности и т. п.).

В радикальной гетерогенной полимеризации широко распространены линейные механизмы обрыва кинетических цепей. Такие механизмы, в частности, характерны для полимеризации мономеров, адсорбированных на поверхности твердых тел и мономеров, сорбированных в полимерных матрицах. Одной из фундаментальных особенностей полимеризации в этих системах является заторможенность процессов квадратичного обрыва кинетических цепей (рекомбинация или диспропорционирование растущих макрорадикалов). Это обусловлено пониженной диффузионной подвижностью макрорадикалов в матрице (или на поверхности) и их пространственной изоляцией, что в свою очередь обуславливает низкие скорости обрыва и, как следствие, большие значения средних времен жизни кинетических цепей. Это обстоятельство приводит к существенному возрастанию роли альтернативных реакций, приводящих к ограничениям роста цепей, протекающих по линейным механизмам. В ряде случаев к ним следует отнести процессы обрыва, связанные с передачей цепи (возможно вырожденной) к матрице или поверхности, а также с передачей на низкомолекулярные агенты и в том числе на мономер.

Следует отметить, что если при полимеризации в жидкой фазе на начальных стадиях реакции линейные механизмы обрыва, связанные с альтернативными реакциями макрорадикалов, реализуются, как правило, при крайне низких скоростях инициирования или в присутствии ингибиторов, то при полимеризации в гетерогенных условиях эти механизмы являются типичными и при высоких скоростях инициирования.

Особый интерес представляют механизмы обрыва, не связанные с химической гибелью активных центров (АЦ) полимеризации. Такие механизмы были обнаружены, в частности, при полимеризации мономеров метакрилового ряда в гетерогенных и вязких системах. Сущность эффекта заключается в потере активности макрорадикалов в реакции роста при достижении ими определенной длины материальной цепи. В литературе это явление часто называют эффектом окклюзирования и связывают с возможным «захоронением» АЦ, происходящим в ходе самой полимеризации (например, работы [1, 2]).

Радикалы роста в таких случаях накапливаются с достаточно высокой скоростью (близкой к скорости инициирования) до концентраций, достаточных для их непосредственного наблюдения методами ЭПР-спектроскопии. Накопление таких дезактивированных радикалов наблюдали в процессах осадительной и дисперсионной [1–3], газофазной [2, 4], при-

Таблица 1

Порядки скорости подпучковой полимеризации по мощности дозы  $Z$  для некоторых мономеров, адсорбированных на аэросиле (AC) и метилированном аэросиле (MAC)

Система	Заполнение поверхности, ммоль/г	Диапазон мощностей доз, рад/с	$Z$	Метод изучения кинетики
MMA — AC(200)	0,65	5—200	1	АПТ, гравиметрия
MMA — AC(400)	0,65	5—200	1	АПТ, гравиметрия
MMA — AC(400)	7—10	5—100	0,8	Гравиметрия
AH — AC(400)	0,9	5—200	0,7	АПТ
		36—690	0,7	Гравиметрия
CT — AC(200)	0,3	5—200	0,8	АПТ
		60—450	0,7	Гравиметрия
BA — AC(400)	0,7	5—200	1	АПТ
	7—10	5—100	0,9	Гравиметрия
BA — AC(900)	0,4	5—200	0,8	АПТ
BA — MAC	0,2	5—200	0,5	АПТ
		60—450	0,5	Гравиметрия

Примечание. В скобках указана температура подготовки аэросила А-175 в вакууме. АПТ — метод адиабатического подъема температуры [13].

вивочной [5—7] полимеризации, а также при отверждении олигомерных систем [8]. Этот же эффект характерен, по-видимому, и для полимеризации MMA в массе на глубоких стадиях реакции [9—11]. Примесь линейного обрыва на глубокой стадии процесса в массе была также обнаружена для полимеризации стирола, для которого отмеченный выше эффект окклюдирования не характерен [12].

Несмотря на широкую распространенность линейных механизмов обрыва в радикальной гетерогенной полимеризации (разумеется, в отсутствие специально добавленных ингибиторов или других агентов обрыва), они до настоящего времени не получили удовлетворительного объяснения. Особенно это относится к указанному выше эффекту окклюдирования растущих макрорадикалов.

В настоящей работе рассмотрены результаты изучения процессов линейного обрыва в двух типичных гетерогенных системах: при полимеризации мономеров, адсорбированных на поверхности высокодисперсных модификаций двуокиси кремния из газовой фазы, а также мономеров, сорбированных во фторопластовой матрице. Было установлено, что для этих систем характерны первый или промежуточный между 0,5 и 1 порядки скорости полимеризации по инициированию в подпучковой полимеризации, а также по концентрации предварительно накопленных радикалов в пострадиационном процессе. Данные для случая полимеризации адсорбированных мономеров приведены в табл. 1.

Последовательное применение методов ЭПР-спектроскопии к рассматриваемым системам позволило установить, что при полимеризации метилметакрилата (MMA), метакриловой кислоты (МАК) и некоторых других ее эфиров в системе накапливаются радикалы роста практически со скоростью инициирования. Так, изучение полимеризации MMA, адсорбированного на поверхности  $\text{SiO}_2$ , показало, что в ходе реакции на поверхности стабилизируется достаточно высокая концентрация растущих макрорадикалов ( $10^{10}$ — $10^{11} \text{ см}^{-2}$ ), которая заметным образом не изменяется в течение продолжительного времени. Однако количественный анализ данных ЭПР в условиях подпучковой полимеризации оказывается затруднен тем обстоятельством, что наряду с радикалами роста в системе накапливаются также радикалы радиолиза, которые дают практически идентичный сигнал в спектре ЭПР. В этом плане представляет существенный интерес изучение эффекта в условиях пострадиационного процесса, когда образующийся ПММА не подвергается действию облучения.

Наиболее детально постполимеризация была изучена на аэросиле, облученном в вакууме дозами до 20 Мрад [14]. Типичные кинетические кривые постэффектов представлены на рис. 1, a. На рис. 1, б приведены кривые накопления концевых ПММА-радикалов роста. Как видно, пост-

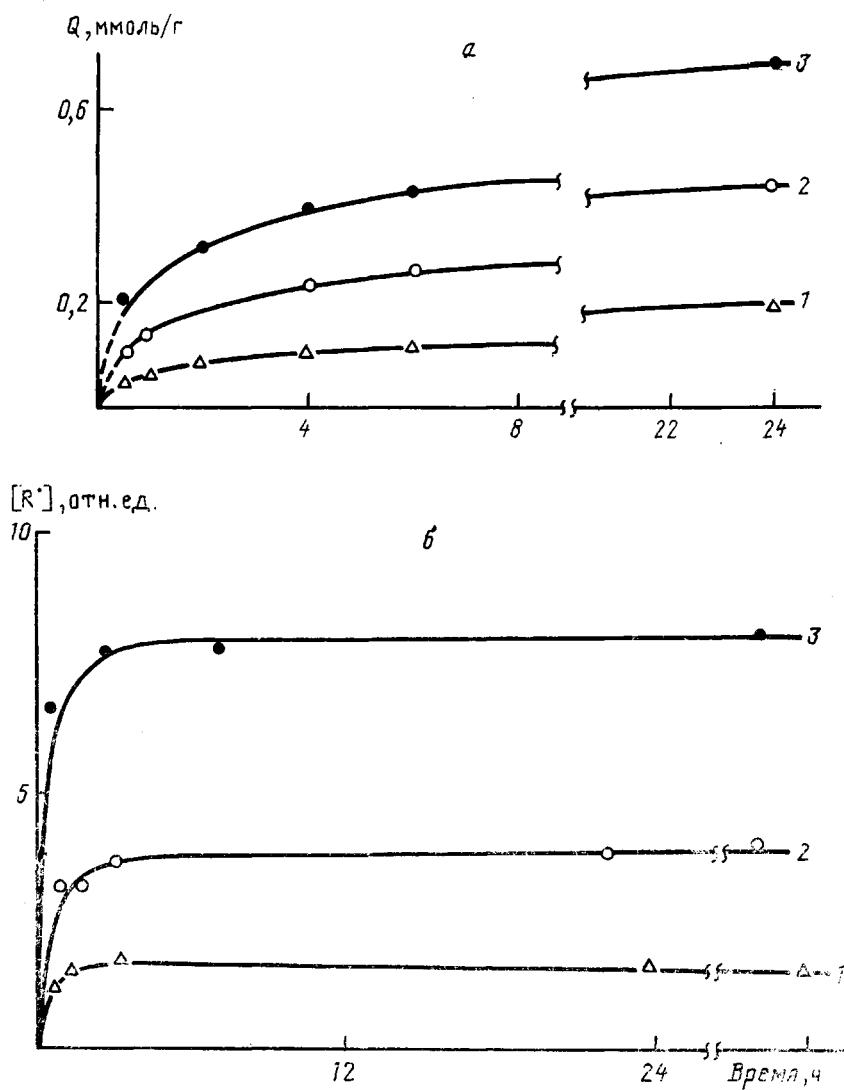


Рис. 1. Кинетические кривые пострадиационной полимеризации ММА на аэросиле при 25° и монослоином заполнении (а) и кривые накопления полимерных радикалов роста (б). Здесь и на рис. 2 дозы предварительного облучения 2(1), 10 (2) и 50 кГр (3)

эффект протекает с падающей во времени скоростью при наличии достаточно высокой концентрации активных центров в системе (так называемый эффект запределивания выхода полимера при постоянной концентрации активных центров и мономера в системе).

Можно полагать, что наблюдаемые постэффекты обусловлены преимущественно «дорастанием» цепей, инициированных активными центрами поверхности облученной двуокиси кремния. В пользу этого свидетельствует возрастание молекулярных масс по ходу процесса. Данное обстоятельство позволяет оценить удельную скорость роста, мерой которой в первом приближении может служить отношение  $v/[R^{\cdot}]$  (где  $v$  — текущая скорость полимеризации, а  $[R^{\cdot}]$  — концентрация АЦ, оцененная по данным ЭПР). Зависимость отношения  $v/[R^{\cdot}]$  от продолжительности процесса приведена на рис. 2. Видно, что удельная скорость роста имеет тенденцию падать по мере протекания процесса, причем это падение достаточно велико (более чем на 2 порядка). К сожалению, корректный анализ отношения  $v/[R^{\cdot}]$  как на малых временах реакции (минуты), так и на больших (десятки часов и более) затруднителен из-за недостаточной чувствительности примененного ампульного метода определения выхода полиме-

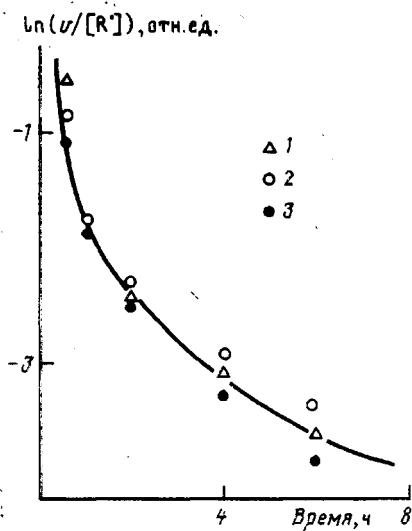


Рис. 2

Рис. 2. Изменение удельной скорости роста цепей в ходе пострадиационного процесса

Рис. 3. Зависимость удельной скорости обрыва от концентрации адсорбированного мономера [M]. 1 – ВА на АС (400), 2 – ММА на АС (400) и 3 – ММА на АС (200)

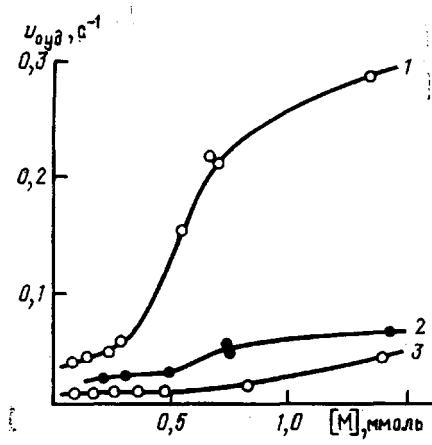


Рис. 3

ра. Вместе с тем можно полагать, что начальное значение удельной скорости роста должно быть близко к соответствующей величине, определенной для подпучкового процесса полимеризации, а на больших временах реакции, по-видимому, продолжает монотонно падать [14].

Возрастание молекулярных масс образующегося полимера, а также несущественное изменение числа цепей в ходе процесса, указывает на «живой» характер полимеризации в рассматриваемой системе. Отмеченное выше запределивание выхода полимера при этом является следствием падения удельных скоростей и, возможно, эффективных констант скоростей роста цепей с увеличением материальной длины макрорадикалов. Падение  $v_{\text{р.уд}}$  на начальной стадии является достаточно сильным для того, чтобы рассматриваться как своего рода кинетический обрыв растущих цепей, происходящий вследствие иммобилизации растущих активных центров. Далее рассмотрим вероятные причины этого явления.

В первую очередь можно предположить, что важную роль в рассматриваемом процессе иммобилизации играют микропоры адсорбента, являясь как бы ловушками, в которых могут «застревать» радикальные концы растущих цепей. В пользу такого предположения свидетельствуют данные по влиянию характера микропористости использованных образцов адсорбентов на наблюдаемую скорость полимеризации: увеличение микропористости образца понижает как общую скорость процесса, так и молекулярные массы образующегося ПММА [15]. Дальнейшие исследования показали, что существенное влияние на способность макрорадикалов к иммобилизации оказывает также их адсорбционное взаимодействие со стенками пор. Ранее нами было установлено [16], что определенное влияние на взаимодействие цепей с поверхностью может оказывать введение в систему низкомолекулярных соадсорбатов – вытеснителей, способных эффективно конкурировать за поверхностные адсорбционные центры со звенями полимерной цепи. При этом вытесняющая способность соадсорбата может быть оценена по величине смещения частоты колебания поверхностных OH-групп Дюон, происходящего при взаимодействии с молекулой вытеснителя. Для эффективного вытеснения необходимо, чтобы данная величина была больше, чем для звена цепи ПММА (которая составляет  $\sim 300 \text{ см}^{-1}$  [16]).

Результаты изучения действия некоторых вытеснителей на иммобилизованные в процессе полимеризации ПММА-радикалы роста на поверхности различных модификаций двуокиси кремния приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Влияния на концентрацию иммобилизованных радикалов роста цепей ПММА низкомолекулярных вытеснителей и акцепторов радикалов**  
**(Полимеризация при монослоистом заполнении, доза облучения 0,1 Мрад)**

Вытеснитель	$\Delta\nu_{OH}$ , см <sup>-1</sup>	Относитель- ная концен- трация ПММА- радикалов *	Примечание
Хлороформ	48	0,94	
Стирол	110	1,0	
Бензохинон	280	0,19	
Акрилонитрил	280	0,15	Появляется сигнал продукта при- соединения Появляется сигнал концевого ПАН- радикала
Вода	330	0,7	
Метанол	350	1,0	
Пиридин	850	0,3	
Пиридин	850	0,2	В присутствии стирола протекает блок-сополимеризация
Пиридин **	850	0,8	
<i>tert</i> -Нитрозобутан	30	0	Количественный переход в нитрок- сильные радикалы

\* Исходная концентрация радикалов принята за единицу.

\*\* Опыты проводили на микропористом силикагеле КСМ, в остальных случаях использовали непористый аэросил А-175.

Как видно, адсорбция на поверхности аэросила (адсорбента, состоящего из непористых сферических частиц) пиридина вызывает резкое понижение концентрации иммобилизованных радикалов (почти на 80% от исходного количества), в то время как адсорбция слабых вытеснителей, для которых  $\Delta\nu_{OH}$  меньше или близко к соответствующей величине, для ПММА практически не приводит к ее изменению. Это падение происходит практически одновременно с напуском в систему паров пиридина. Далее можно полагать, что оставшиеся 20% иммобилизованных радикалов оказываются застрявшими в микропорах и недоступны для адсорбированного пиридина. Наблюдаемая же гибель ПММА-радикалов, очевидно, связана с их рекомбинацией, скорость которой значительно повышается в процессе вытеснения, что в свою очередь обусловлено резким ростом подвижности цепей ПММА. Этот процесс возрастания подвижности весьма наглядно проявляется в изменении спектров ЭПР цепей ПММА, меченных по концевому звену нитроксильной спиновой меткой. Так, характеристическое время корреляции метки в процессе вытеснения уменьшается более чем на 2 порядка (от  $10^{-7}$  до  $10^{-9}$  с<sup>-1</sup>) при добавлении пиридина в систему [13].

Важно отметить, что ПММА-радикалы, недоступные для вытеснения пиридином, оказываются также недоступными и для молекулярного кислорода, являющегося весьма активным акцептором радикалов. Проведение опытов по вытеснению иммобилизованных радикалов на микропористой модификации силикагеля КСМ показало, что концентрация ПММА-радикалов практически не уменьшается даже при длительном выдерживании образца в парах пиридина. Этот результат указывает на реальную возможность возникновения диффузионных затруднений в подаче низкомолекулярных соединений к активным центрам полимеризации, захваченным в микропорах силикагеля с характеристическим размером около 2,5 нм. Эти радикалы оказываются также недоступными и для молекулярного кислорода.

Проведение процесса вытеснения ПММА-радикалов пиридином в присутствии стирола приводит к эффективному протеканию блок-сополимеризации. Образование блок-сополимера ММА – стирол было доказано методом ИК-спектроскопии полимера, выделенного с поверхности путем селективного растворения подложки в плавиковой кислоте. Таким образом, разрушение адсорбционной связи макрорадикалов с поверхностью восстанавливает их активность как в реакции квадратичного обрыва, так и в

процессе роста кинетических цепей. Опыт по блок-сополимеризации непосредственно подтверждает «живой» характер рассматриваемого процесса. Следует отметить, что адсорбция стирола в отсутствие вытеснителя не приводит к указанному эффекту, что обусловлено его низкой вытесняющей способностью. «Живую» полимеризацию MMA на силикагеле наблюдали также в работе [17].

В свете рассмотренных данных по влиянию вытеснения на процесс обрыва вернемся еще раз к табл. 1, из которой видно, что модификация поверхности  $\text{SiO}_2$ , связанная с ослаблением адсорбционного взаимодействия цепей с поверхностью (например, повышение температуры прокаливания до 900° и вызванное этим удаление поверхностных гидроксилов, или их замена на метильные группы путем метилирования поверхности), приводит к понижению порядка скорости по мощности дозы в подщучковом процессе.

Изучение влияния акцепторов радикалов на иммобилизованные на поверхности аэросила радикалы роста показало, что сильные акцепторы эффективно взаимодействуют с ними вне зависимости от их вытесняющей способности. Это взаимодействие сопровождается появлением в спектре ЭПР сигналов, относящихся к соответствующим продуктам присоединения (табл. 2). В частности, при реакции с бензохиноном в спектре ЭПР появляется характерный сигнал феноксильного радикала, а при взаимодействии с акрилонитрилом – концевого ПАН-радикала, что указывает на протекание блок-сополимеризации с этим мономером. В отличие от стирола АН является более сильным вытеснителем. Наиболее эффективно иммобилизованные радикалы взаимодействуют с трет-нитрозобутаном, несмотря на весьма низкую его эффективность как вытеснителя ( $\Delta\text{v}_{\text{он}} = -30 \text{ см}^{-1}$ ). Переход исходных ПММА-радикалов в нитроксильные происходит практически одновременно с напуском паров трет-нитрозобутана в систему. Эти данные показывают, что иммобилизованные на непористой поверхности радикалы оказываются определенным образом доступными для низкомолекулярных соединений.

Итак, приведенные результаты позволяют сделать некоторые заключения относительно механизма иммобилизации растущих ПММА-радикалов на поверхности кремнеземов.

Микропоры адсорбента несомненно увеличивают вероятность иммобилизации активных центров. Если при этом размер микропоры достаточно мал, то можно ожидать возникновения существенных затруднений в диффузии к активным центрам низкомолекулярных реагентов, и в том числе мономера. В этом плане здесь, видимо, можно говорить об «окклюзионной» природе эффекта иммобилизации. Важную роль при этом в процессе иммобилизации играет адсорбционное взаимодействие растущих цепей с поверхностью. Однако необходимо отметить, что ПММА-радикалы, иммобилизованные на непористых модификациях двуокиси кремния, в ряде случаев оказываются доступными для низкомолекулярных агентов (таких, как акцепторы радикалов, вытеснители и иногда мономеры). Это указывает на то, что окклюдирование радикалов в микропорах, вероятно, не является необходимым условием их иммобилизации.

Далее остановимся на процессах линейного обрыва при полимеризации адсорбированных мономеров в тех системах, для которых не характерно явление иммобилизации. Из изученных к таким системам относится винилацетат (ВА), адсорбированный на аэросиле. Применение ЭПР-спектроскопии к этой системе показало, что сигналов, связанных с радикалами роста (с точностью до чувствительности ЭПР-методики), здесь не наблюдается.

Вопрос о природе линейного обрыва в данной системе менее ясен, неожели в случае полимеризации MMA на аэросиле. Однако принимая во внимание высокие скорости процессов невырожденной передачи цепи к низкомолекулярным агентам (и в том числе к мономеру), характерные для полимеризации ВА, можно предположить, что существенную роль в обрыве могут играть низкомолекулярные радикалы, являющиеся продуктами передачи цепи. Кинетическая схема такого обрыва имеет следую-

щий вид:



К обрыву приводят реакции (2) и (3). В реакции (4) происходит дезактивация низкомолекулярного радикала передачи и регенерация радикала  $R^\cdot$ . Можно полагать, что если процесс в целом лимитируется реакцией (1), то скорость обрыва будет пропорциональна концентрации радикалов в первой степени, т. е. в системе реализуется линейный обрыв. Важно отметить, что в такой ситуации скорость обрыва оказывается зависящей от концентрации мономера. Описанная ситуация, по нашему мнению, представляет существенный интерес для проблемы и заслуживает самостоятельного рассмотрения. Здесь же отметим, что зависимость скорости линейного обрыва от концентрации мономера действительно была обнаружена экспериментально для полимеризации ВА на аэросиле (рис. 3). Интересно также отметить, что концентрационная зависимость для ММА является существенно более слабой, что связано с низким значением констант передачи для ММА и мономолекулярной природой самой реакции обрыва.

Непосредственное отношение к рассматриваемой проблеме имеет изучение пострадиационной прививочной полимеризации ММА к фторопластовой матрице, в качестве которой был использован сополимер тетрафторэтоксилена и винилиденфторида. Указанная система оказалась весьма удобной для применения методов ЭПР-спектроскопии для наблюдения радикальных переходов, сопровождающих реакцию. Это связано в первую очередь с существенными различиями в спектрах ЭПР радикалов, накопленных в матрице при предварительном облучении и радикалов, появление которых связано с процессом полимеризации [5].

Полимеризация сорбированного ММА здесь также сопровождается эффектом иммобилизации растущих макрорадикалов. Результаты, полученные в работах [5–7], позволяют предположить, что постполимеризация протекает путем «дорастания» цепей, инициированных радикалами матрицы, накопленными в ходе предварительного облучения. Кривые накопления полимера в ходе постэффекта и радикалов роста цепей ПММА и ПМАК приведены на рис. 4. Видно, что процесс протекает с падающей во времени скоростью при практически постоянной концентрации активных центров и мономера в системе. Концентрация мономера была определена по изотермам сорбции ММА, полученным методом вакуумной гравиметрии на весах Мак-Бена. Данные по скоростям процесса, концентрации активных центров и концентрации мономера позволили оценить порядок величин эффективных констант роста на начальной стадии постэффекта и на стадии запределивания выхода полимера [7]. Так, эффективная константа скорости роста падает от значения  $\sim 50$  л/моль·с на начальной стадии реакции на 2–3 порядка на стадии запределивания выхода полимера. Как уже отмечено, столь сильное падение константы скорости роста можно рассматривать как обрыв цепей.

В данном случае это падение не может быть объяснено так называемыми физическими причинами, к которым, в частности, относится возможность задержек в диффузии мономера к активным центрам. Пользуясь известным выражением для диффузионной константы скорости  $k_{\text{дф}} = -4\pi\rho D$  (где  $\rho$  – реакционный диаметр), можно оценить порядок величины коэффициента диффузии  $D$ , который мог бы обеспечить наблюдаемое на опыте значение константы скорости роста. Элементарный расчет показывает, что на начальной стадии реакции  $D$  должен иметь порядок  $10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с и  $10^{-15}$ – $10^{-16}$  см<sup>2</sup>/с на стадии запределивания. Отметим, что

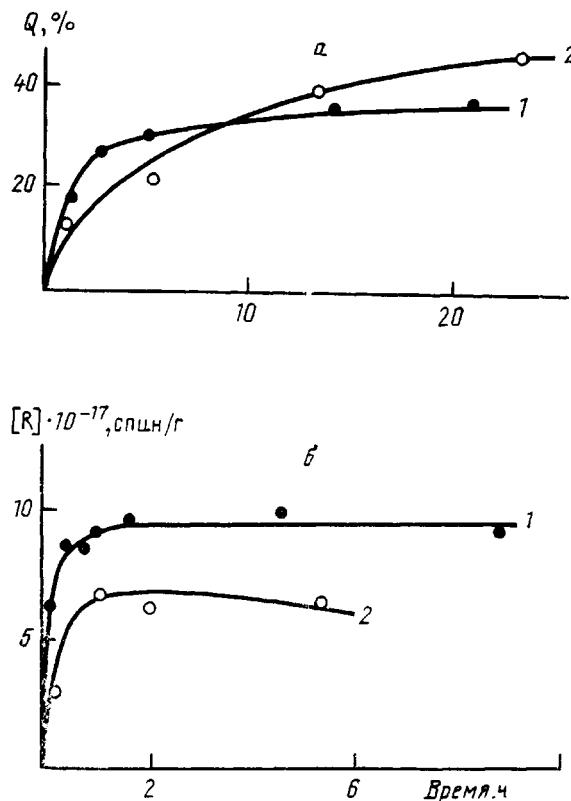


Рис. 4. Кинетика пострадиационной прививочной полимеризации (а) и кривые накопления растущих макрорадикалов (б) при пострадиационной полимеризации ММА из газовой фазы (1) и МАК из 40%-ного водного раствора (2) во фторопластовой матрице. Доза предварительного облучения 5 Мрад, температура 25°

столь низкие значения  $D$  не характерны для рассматриваемой системы. Экспериментальные значения  $D$ , полученные из кривых установления сорбционного равновесия, имеют порядок  $10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ , что почти на 4 порядка меньше, чем рассчитанное по начальной скорости. Дальнейшее падение  $D$ , предполагающее уменьшение  $k_{\text{eff}}$  по ходу процесса, также является с физической точки зрения труднообъяснимым.

Действительно, такое понижение коэффициентов диффузии должно предполагать существенное изменение физических свойств привитых цепей по ходу их роста. Здесь следовало бы, по-видимому, ожидать возникновения макромолекулярных структур с повышенной плотностью, пониженной подвижностью цепей или высокой степенью сшивки и т. п. Вместе с тем подробное изучение молекулярной подвижности иммобилизованных во фторопластовой матрице ПММА-радикалов [6] показало, что существенных изменений подвижности концевого звена цепи на стадии иммобилизации не происходит. Измерения проводили методом ЭПР с применением спиновой метки, в качестве которой использовали перекисный радикал. Было установлено, что характеристические времена корреляции, а также энергии активации подвижности концевого звена для цепей, полученных на начальной стадии реакции, и цепей, иммобилизованных на стадии запределивания выхода полимера, оказываются близки. Кроме того, подвижность привитых цепей ПММА также близка к подвижности цепей фторопластовой матрицы. Полученные спектры перекисного радикала указывают на то, что привитая фаза находится выше температуры стекловидности, а подвижность цепей существенно выше, чем в блоке ПММА или цепей, синтезированных на поверхности аэросила [18, 19].

В работе [7] была изучена реакционная способность иммобилизованных ПММА-радикалов. Для этого был использован дейтерированый аналог мономера ММА ( $d_2$ ), молекулы которых по своей реакционной спо-

собности и физическим свойствам достаточно близки. Вместе с тем спектры ЭПР продукта присоединения их к растущему макрорадикалу существенно различаются, что дает возможность наблюдать акты единичного присоединения мономеров к растущей цепи и, таким образом, измерить скорость присоединения мономера к макрорадикалу в условиях крайне низких скоростей роста, когда другие методы изучения кинетики оказываются недостаточно чувствительными. Полученные данные по равновесному характеру присоединения мономера к иммобилизованным радикалам, а также наблюдаемый кинетический изотопный эффект показывают на кинетическую (т. е. не диффузионную) природу падения удельных скоростей роста цепей.

Таким образом, рассмотренная в работе совокупность результатов позволяет заключить, что линейный обрыв обусловливают различные физические явления. При этом важно отметить, что наряду с возможностью реализации в ряде систем диффузионных механизмов торможения реакции роста, по-видимому, могут действовать также факторы, связанные с падением «истинной» реакционной способности растущих макрорадикалов, природа которой требует дополнительного изучения. Можно также предположить, что в ряде случаев к линейному обрыву могут приводить также процессы рекомбинации низкомолекулярных радикалов, возникающих в процессах передачи цепи.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бемфорд К., Барб У., Дженкинс А., Оньен П. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. М., 1961. С. 124.
2. Дженкинс А. // Полимеризация виниловых мономеров/Под ред. Хэма Д. М., 1973. С. 219.
3. Guyot A. // Makromolek. Chem. Macromolec. Symp. 1987. V. 10/11. P. 461.
4. Кирников С. В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1989. 150 с.
5. Рагольская Е. А., Прутченко С. Г., Павлов С. А., Телешов Э. Н. // Высокомолек. соед. А., 1990. Т. 32. № 3. С. 495.
6. Павлов С. А., Рагольская Е. А., Абышев А. А., Телешов Э. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 31. С. 864.
7. Павлов С. А., Абышев А. А., Рагольская Е. Я., Телешов Э. Н. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2438.
8. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М., 1967. 372 с.
9. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М., 1974. С. 25.
10. Бреслер С. Е., Казбеков Э. Н., Саминский Е. М. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 1. С. 132.
11. Ефимов А. Л., Бугрова Т. А., Дьячков А. И. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2296.
12. Гузеева Е. В., Ефимов А. Л., Дьячков А. И., Лачинов М. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Горький, 1985. С. 101.
13. Брук М. А., Павлов С. А. Полимеризация на поверхности твердых тел. М., 1990. 184 с.
14. Юницкая Е. Я. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1985. 134 с.
15. Самгина Е. Г., Юницкая Е. Я., Павлов С. А., Брук М. А. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 3. С. 222.
16. Павлова Л. В., Павлов С. А., Брук М. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 940.
17. Оленин А. В., Христюк А. Л., Голубев В. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 2. С. 423.
18. Kashiwabara H., Shimada S., Hori Y., Sakaguchi M. // Advances Polymer Sci. 1987. V. 82. P. 141.
19. Kamachi M. // Advances Polymer Sci. 1987. V. 82. P. 207.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
03.01.91

**S. A. Pavlov, M. A. Bruk, E. N. Teleshov**

**ON LINEAR MECHANISMS OF CHAIN LIMITATION IN RADICAL  
POLYMERIZATION IN HETEROGENEOUS SYSTEMS**

**S u m m a r y**

Mechanisms of chain termination in two typical heterogeneous systems: polymerization of monomers adsorbed on the aerosil surface and sorbed in the polymer matrix — have been studied. «Immobilization» of active centres in polymerization of MMA is specially described. The physical phenomena which can play some role in observed effects are discussed. The experimental data illustrated some properties of immobilized PMMA radicals (molecular mobility, reactivity and so on) are presented.