

УДК 541(64+127):542.952

## ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ГОМОПОЛИМЕРОВ, ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ И ГЕЛЬ-ФРАКЦИИ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

© 2007 г. И. А. Новаков\*, Я. С. Выгодский\*\*, М. А. Ваниев\*,  
Т. В. Волкова\*\*, В. В. Лукьяничев\*, Н. В. Сидоренко\*

\*Волгоградский государственный технический университет  
400131 Волгоград, пр. В.И. Ленина, 28

\*\*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмиянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 13.03.2006 г.  
Принята в печать 23.11.2006 г.

Изучены закономерности образования гомополимеров, привитых сополимеров и гель-фракции в процессе полимеризации мономер-полимерных систем. Установлено, что образование привитых сополимеров происходит при конверсии мономеров до 30–40%, а интенсивное накопление гомополимеров соответствует степени превращения, при которой начинается автоускорение. Посредством электронной микроскопии выявлены особенности структуры композитов. Показано, что одним из способов целенаправленного регулирования свойств материалов является применение сомономеров с двумя двойными связями.

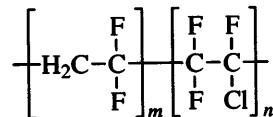
Мономер-полимерные системы на основе стирола, его производных и акрилатов в комбинации с каучуками (ПБ, СКС, НК, СКЭП и т.д.) нашли широкое применение при получении ударопрочных ПС, АБС-пластиков, привитых сополимеров и материалов со структурой взаимопроникающих сеток. В работах [1–3] обобщены основные термодинамические, кинетические и структурные закономерности процессов, протекающих при полимеризации мономеров в присутствии этих каучуков. Особенности полимеризации мономер-полимерных систем, содержащих ПИ, полисульfony (ПСФ), полифениленоксиды (ПФО) и фторкаучуки (ФК) в качестве модифицирующих добавок исследованы мало. Ранее показано, что использование систем такого состава позволяет создавать материалы с новым комплексом свойств [4–8]. Была изучена радикальная полимеризация стирола в присутствии ПСФ и ПФО, раствора фторкаучука в ММА, инициированная системой пероксид–третичный ароматический амин [9]. Отличительной особенностью процесса является то, что он протекает в присутствии растворенного матричного высокомолекулярного компонента. Получаемый композит представляет собой сложную для идентификации смесь полимера 1 (ПСФ, ПФО или ФК) и гомополимера 2 (образующегося из мономера), а также привито-

го сополимера, частично сшитых структур и остаточного мономера. Содержание той или иной фазы зависит от природы и количества растворенного полимера, концентрации инициатора и связано с глубиной превращения мономера. Информации, касающейся этих аспектов полимеризации систем ароматический полиэфир–стирол и фторкаучук–акрилат в массе, недостаточно.

Цель настоящей работы – исследование особенностей образования гомополимеров, привитых сополимеров и гель-фракции в процессе полимеризации некоторых мономер-полимерных систем и оценка свойств композитов.

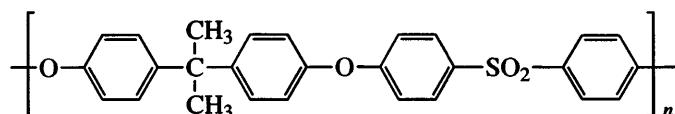
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве матричных полимеров использовали фторкаучук марки СКФ-32 со следующей формулой элементарного звена:

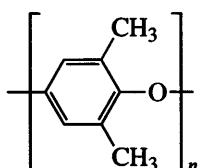


Объектами исследований также являлись ароматические полиэфиры ПСФ

E-mail: vaniev@vstu.ru (Ваниев Марат Абдурахманович).



с  $M = 4.0 \times 10^4$  и ПФО марки Арилокс 100 ( $M = 3.0 \times 10^4$ )



Данные полимеры характеризуются высокой теплостойкостью, ударной прочностью, атмосфера-, износо- и химической стойкостью. Мономером-растворителем для ПСФ и ПФО служил стирол, а для фторкаучука – ММА.

Очистку мономеров проводили известными способами. С целью оценки возможности увеличения количества гель-фракции вводили добавки ДВБ и олигоэфиракрилата марки ТГМ-3.

Инициирование полимеризации осуществляли системой, состоящей из пероксида бензоила и активатора его распада  $\text{N,N}$ -диметиланилина (DMA). Применение указанной инициирующей окислительно-восстановительной системы целесообразно в связи с ее способностью частично подавлять гомополимеризацию [10]. Концентрацию пероксида бензоила варьировали при мольном соотношении пероксидов бензоила : DMA = 2 : 1. Для сравнения использовали ДАК, не подвергающийся индуцированному распаду.

Разделение продуктов полимеризации осуществляли методами избирательной экстракции, селективного фракционирования и седиментационного центрифугирования при частоте вращения  $8.0 \times 10^3$  об/мин [11]. Количество гомополимера 2, привитого сополимера и исходного полимера 1 определяли с использованием методик [12, 13]. Растворители (МЭК, ДМСО, ДМФА, толуол, циклогексанон, тетрахлорметан) подбирали таким образом, чтобы вначале отделить гомополимер 2 от полимера 1 и привитой части. Затем отделяли привитой сополимер путем повторного растворения с последующим центрифугированием. Степень прививки  $G$  рассчитывали по количеству привитого полимера, отнесенному к массе исходного полимера 1. Так как в процессе ради-

кальной полимеризации изменение ММ привитых цепей незначительно, оно не учитывалось. Количество гель-фракции оценивалось путем седиментационного центрифугирования.

Надмолекулярную структуру композитов исследовали с помощью электронного микроскопа УМВ-100К с использованием угольных реплик при увеличении в  $10^4$  раз. Поверхность образцов подвергали травлению в течение 80 мин. Статистическую обработку размеров частиц осуществляли в соответствии с работой [11].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было описано ранее [14], в реакциях полимеризации на степень прививки наибольшее влияние оказывают природа и концентрация инициатора, температура, а также количество растворенного полимера и наличие в его макромолекулах потенциальных центров прививки. Считается, что наиболее эффективно процесс протекает по  $\alpha$ -углеродному атому двойной связи. Использованные нами в качестве матричных высокомолекулярные соединения не содержат связей  $>\text{C}=\text{C}<$ , поэтому представляло особый интерес исследовать возможность и особенности получения привитых сополимеров с их участием под действием перечисленных факторов.

Зависимости степени прививки от содержания пероксида бензоила в реакционной системе представлены на рис. 1, из которого следует, что с ростом содержания инициатора до 3.0–3.5% увеличивается выход привитого сополимера, и в дальнейшем он не изменяется. Это не противоречит результатам работы [15] о существовании определенной, “пороговой” концентрации инициатора, выше которой она не влияет на степень прививки. Отличительной особенностью является то, что при комнатной температуре “пороговая” концентрация инициирующей системы имеет большую величину. Максимальные значения  $G$  достигаются при содержании окислительно-восстановительной системы в несколько раз больше, чем при гомолитическом распаде пероксида бензоила при повышенной температуре и более низ-

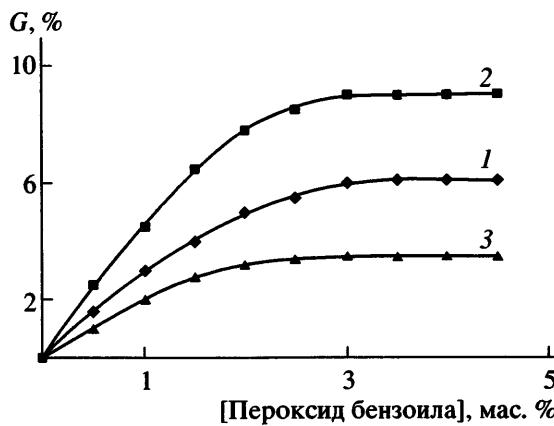


Рис. 1. Влияние количества пероксида бензоила на степень прививки  $G$  в зависимости от состава полимеризующихся систем стирол : ПСФ = 75 : 25 (1), 55 : 45 (2) и ММА : ФК = 85 : 15 (3). Здесь и на рис. 3 и 4 начальная температура 25°C.

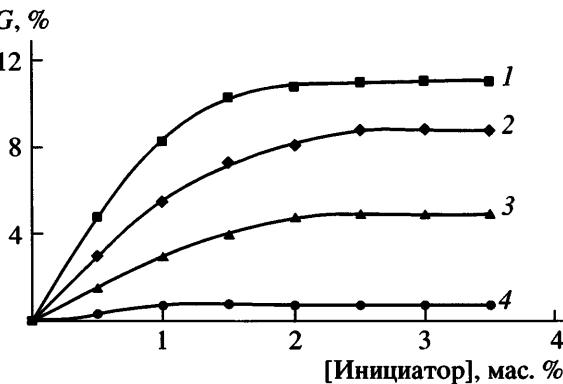


Рис. 2. Влияние количества пероксида бензоила (1–3) и ДАК (4) на степень прививки  $G$  в зависимости от концентрации инициатора в материалах, полученных при 70°C под действием пероксида бензоила и ДАК. Из приведенных данных следует, что повышение температуры полимеризации в присутствии пероксида бензоила обеспечивает увеличение  $G$  в 1.3–1.7 раз в зависимости от состава полимеризующейся системы. Как и следовало ожидать, повышение температуры реакции способствует росту степени прививки, очевидно, из-за изменения энергии активации передачи цепи на полимер 1. При использовании слабого инициатора прививки ДАК доля привитых сополимеров в образцах незначительна (кривая 4).

кой вязкости полимеризующейся системы. Вероятно, наблюдаемые отличия определяются эффективностью и скоростью инициирования, а также протеканием реакции в высоковязких средах. Поскольку в результате окислительно-восстановительной реакции из одной молекулы пероксида бензоила образуется один, а не два радикала, эффективность инициирования посредством окислительно-восстановительной системы существенно ниже [16]. Следовательно, в условиях конкуренции между мономером и активными фрагментами растворенного полимера за инициирующие радикалы это может приводить к тому, что при малых концентрациях пероксида бензоила количество первичных бензоатных радикалов оказывается недостаточным для активации макромолекул матричного полимера и последующей привитой полимеризацией за счет передачи цепи на него. Увеличение содержания пероксида бензоила в составе окислительно-восстановительной системы приводит к повышению числа привитых цепей. Определенное влияние на степень прививки оказывает и доля растворенного полимера (рис. 1, кривые 1 и 2). Чем его больше в реакционной смеси, тем выше показатели  $G$ . По-видимому, это связано с ростом вязкости системы по мере увеличения содержания полимера 1, что обусловливает образование микрообъемов с более высокой концентрацией активных центров. Данное обстоятельство приводит к прогрессирующей прививке за счет ускорения передачи цепи на полимер уже в начале полимеризации.

На рис. 2 представлена зависимость степени прививки от концентрации инициатора в материалах, полученных при 70°C под действием пероксида бензоила и ДАК. Из приведенных данных следует, что повышение температуры полимеризации в присутствии пероксида бензоила обеспечивает увеличение  $G$  в 1.3–1.7 раз в зависимости от состава полимеризующейся системы. Как и следовало ожидать, повышение температуры реакции способствует росту степени прививки, очевидно, из-за изменения энергии активации передачи цепи на полимер 1. При использовании слабого инициатора прививки ДАК доля привитых сополимеров в образцах незначительна (кривая 4).

Таким образом, на примере пар стирол–ПСФ и ММА–ФК были установлены оптимальные концентрации пероксида бензоила (2.0–3.5 мас. %), позволяющие проводить сополимеризацию компонентов мономер–полимерной системы с наибольшим выходом привитого сополимера.

Анализ полученных и литературных данных [17–19] позволил предположить возможные направления течения прививки при полимеризации мономеров в присутствии матричных полимеров.

Благоприятным местом для прививки могут быть группы  $\sim\text{CH}_2\sim$  и  $\text{CH}_3$  [17]. Было предположено, что в случае использования ПФО прививка ПС может осуществляться по одной из метильных групп в положении 2 и(или) 6, а при сополимеризации ПСФ – стирольных систем – по аналогичным группам  $\text{CH}_3$  полимерной цепи.

**Таблица 1.** Изменение количества гель-фракции в зависимости от состава мономер-полимерной системы и конверсии мономеров

Мономер-полимерная система	Состав, мас. %	Содержание гель-фракции (%) при конверсии		
		70%	80%	95%
Стирол-ПФО	85 : 15	Не обнаружена	5	9
	55 : 45	4	7	8
Стирол-ПСФ	80 : 20	3	4	7
	50 : 50	4	6	6
ММА-ФК	50 : 50*	30	43	59
	95 : 5	Не обнаружена	3	5
	85 : 15	2	5	8
	85 : 15**	26	37	48

\* Состав дополнительно содержит 5 мас. % ДВБ на 100 мас. % мономер-полимерной системы.

\*\* Состав дополнительно содержит 5 мас. % ТГМ-3 на 100 мас. % мономер-полимерной системы.

При полимеризации мономер-полимерных композиций MMA-ФК наиболее вероятным местом прививки является метиленовая группа фторкаучука. Это обусловлено тем, что атом водорода при вторичном атоме углерода стерически более доступен, а энергия связи C-H понижена индуктивным влиянием соседних атомов фтора [18]. Поэтому акцептирование такого атома водорода может приводить к образованию центра прививки.

В ходе процесса привитые сополимеры образуются параллельно с гомополимером 2, причем в итоге доля последнего больше, чем привитого. В продуктах отверждения также присутствует и гель-фракция, образующаяся в результате разветвлений и частичного сшивания фазы полимера 1 на поздних стадиях (табл. 1).

Кинетику накопления гомополимера и изменение значений  $G$  в зависимости от конверсии мономера иллюстрируют рис. 3 и 4. Видно, что при степенях превращения 30–40% превалирует образование привитых сополимеров. Содержание гомо-ПС при указанной конверсии  $X$  не превышает 15%, а концентрация растворенного ПСФ и ПФО существенно не влияет на его количество. Тем не менее, уже при  $X = 3\text{--}5\%$  реакционная система характеризуется микрогетерогенностью [20]. В данный период в реакционной массе содержится еще много непрореагировавшего мономера. По мере протекания реакции происходит накопление гомополимера 2 и привитого сополимера за счет

реакций роста и передачи цепи на полимер. Скорость таких процессов при одинаковых условиях инициирования в изученных композициях различна. Особенно четко это прослеживается для систем стирол-ПСФ и стирол-ПФО (рис. 3). В области конверсий до 25% в данных системах образуется больше привитого сополимера, чем ПС. Иными словами, преимущественно протекают реакции передачи цепи на полимер 1. Затем, с ростом глубины превращения мономера, скорость этих реакций снижается и происходит интенсивное накопление ПС за счет реакции гомополимеризации. С увеличением концентрации матричного полимера 1 степень прививки возрастает. Подобный эффект наблюдали и авторы статьи [21].

В реакционной смеси MMA-ФК вначале, до конверсии мономера около 5%, процессы образования гомо- и привитых сополимеров протекают практически одновременно. Вместе с тем уже при  $X = 10\text{--}15\%$  преобладает гомополимеризация MMA. Причиной этого явления могут быть, во-первых, большая реакционная способность MMA по сравнению со стиролом; во-вторых, меньшая доля растворенного ФК в системе. При конверсии мономеров более 30–40% преимущественно протекает реакция гомополимеризации.

Установлена зависимость момента обращения фаз от количества полимера 1 в составе мономер-полимерной системы. Так, например, при содержании ПСФ 20 мас. % начало инверсии фаз наблюдается при  $X = 10\text{--}20\%$ , а полное ее заверше-

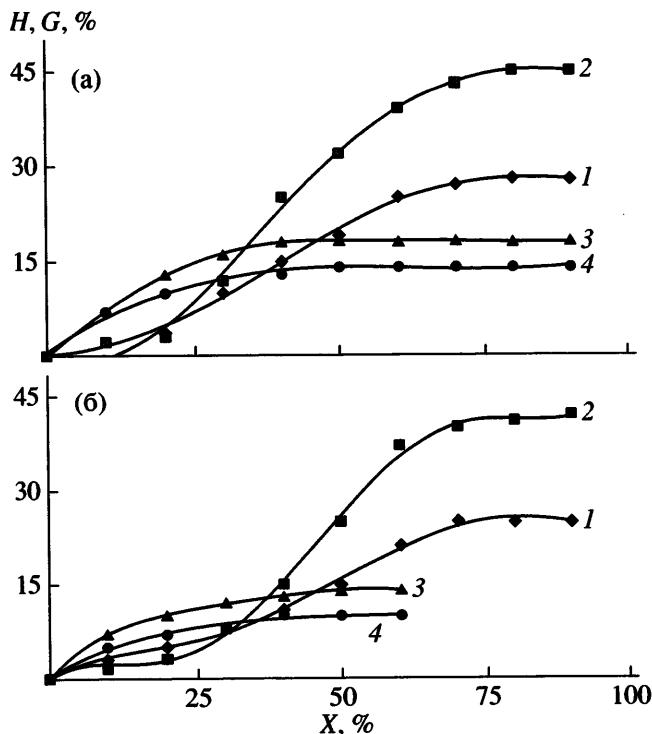


Рис. 3. Влияние конверсии мономера  $X$  на выход гомополимера  $H$  (1, 2) и степень прививки  $G$  (3, 4) в зависимости от состава полимеризующейся системы. а: стирол : ПСФ = 50 : 50 (1, 3) и 80 : 20 (2, 4); б: стирол : ПФО = 55 : 45 (1, 3) и 85 : 15 (2, 4).

ние соответствует  $X = 25\%$ . В то же время при его доле 50% объемы фаз выравниваются только при конверсии около 40%. Аналогичные зависимости отмечены и для систем ФК–ММА. Из-за сравнительно небольшой концентрации ФК инверсия фаз имеет место при конверсии MMA 10–15% [20]. Полученные результаты свидетельствуют о возможности смещения момента обращения фаз при полимеризации мономер–полимерной системы в ту или иную сторону путем изменения исходной концентрации полимера 1. После инверсии при соответствующих  $X$  значительно увеличивается скорость образования гомополимера 2, обусловленного гель-эффектом.

На заключительных стадиях при  $X > 70\%$  обнаруживается нерастворимая гель-фракция, образующаяся в результате разветвлений и частичного сшивания фазы полимера 1 по механизму рекомбинационного обрыва. С увеличением глубины превращения количество ее несколько повышается (табл. 1).

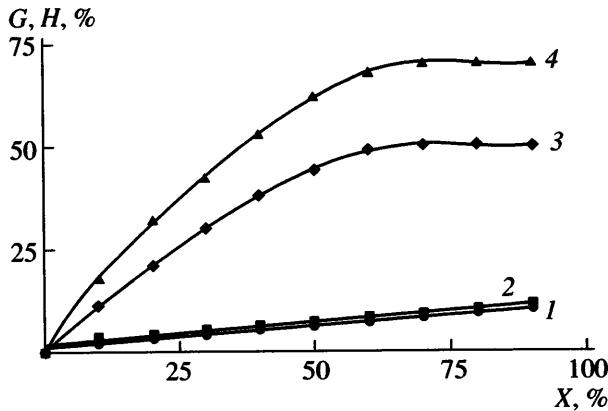


Рис. 4. Влияние конверсии мономера  $X$  на степень прививки  $G$  (1, 2) и выход гомополимера  $H$  (3, 4) в зависимости от состава полимеризующейся системы ММА : ФК = 95 : 5 (1, 4) и 85 : 15 (2, 3).

Введение добавок сомономеров с двумя двойными связями обеспечивает дополнительное структурирование материалов, на что указывает повышение доли нерастворимой фазы до 26–59%. Такой методологический подход является одним из дополнительных вариантов целенаправленного регулирования свойств композитов, создаваемых из мономер–полимерных систем. В частности, при осуществлении трехмерной радикальной полимеризации MMA с аллилметакрилатом в присутствии полиимида получены сшитые, нерастворимые сополимеры с повышенной термостойкостью [22].

Своеобразие условий полимеризации компонентов мономер–полимерных систем приводит к образованию композитов со сложной морфологической структурой, во многом определяющей их перерабатываемость и свойства. В табл. 2 даны значения показателя текучести расплава (ПТР) при 320°C и нагрузке 0.5 МПа, ударной вязкости по Изоду  $A_1$  и деформационной теплостойкости по Вика  $D$  чистых ПФО, ПСФ и ПС, их механических смесей, полученных из расплавов, а также продуктов сополимеризации по исследуемому методу.

Величины ударной вязкости и теплостойкости механических смесей имеют примерно аддитивные значения, а сополимеры характеризуются более низкими показателями индекса расплава. В целом композиты сохраняют признаки термопластичных материалов, однако литьевые свойства

Таблица 2. Влияние состава материала на некоторые свойства

Материал	ПТР, г/10 мин	$A_1$ , кДж/м <sup>2</sup>	$D$ , °C
ПФО	7.0	95	170
ПСФ	9.2	110	180
ПС	24.5	18	90
Механическая смесь расплавов			
ПФО : ПС (45 : 55)	14.0	60	125
ПСФ : ПС (50 : 50)	15.0	68	136
Продукты полимеризации мономер-полимерных систем при конверсии около 96%			
ПФО : стирол (45 : 55)	10.6	80	143
ПСФ : стирол (50 : 50)	11.7	85	156
ПСФ : стирол (50 : 50) + 5% ДВБ	Не определяется	31	205

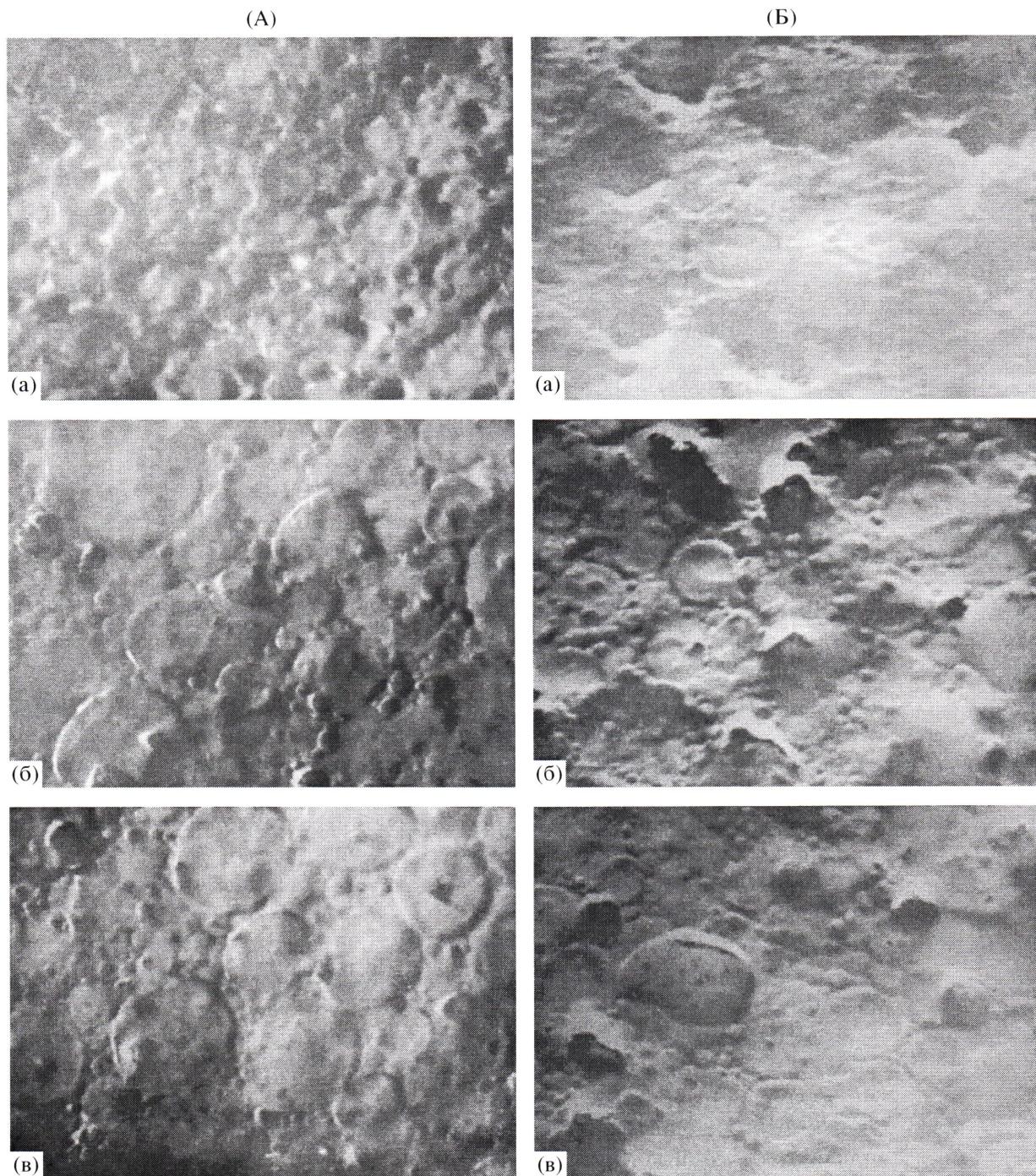
их изменяются из-за образования привитых и частично спищих структур. Этим же обусловлено и увеличение показателей ударной вязкости и теплостойкости в продуктах сополимеризации по сравнению с механическими смесями. Последние имеют два существенных недостатка: во-первых, вследствие высокой вязкости расплавов трудно достичь однородного перемешивания и получения материала, в котором размер и форма частиц дисперсной фазы были бы заранее известны и способны сохраняться в процессе смешения; во-вторых, две фазы связаны друг с другом только слабыми физическими связями, и материал характеризуется более низкими значениями ударной вязкости. Кроме того, ПФО и ПСФ по сравнению с ПС имеют более высокую температуру расплава. Гомогенизация смеси через расплав указанных термопластов может приводить к термодеструкции полистирольной составляющей.

Метод привитой полимеризации в растворе мономера позволяет добиться лучшего межфазного взаимодействия. Продукты сополимеризации характеризуются более высокими показателями ударной вязкости, что обусловлено специфическими взаимодействиями между макромолекулами матричного полимера 1 и полимеризующегося мономера. Главный результат этих взаимодействий – образование привитых сополимеров и гель-фракции. Они играют определяющую роль в формировании переходного слоя на границе раздела фаз и повышении ударопрочностных свойств. Добавка ДВБ приводит к получению

трехмерно-спищего композита, что отражается на увеличении деформационной теплостойкости и снижении показателей ударной вязкости.

Исследования структуры образцов, проведенные с помощью электронной микроскопии, свидетельствуют о том, что независимо от исходного соотношения компонентов мономер-полимерной системы композиты на их основе представляют собой сложные микрогетерофазные системы. Надмолекулярная структура характеризуется наличием сферических образований, равномерно распределенных в объеме. Их количество и размеры увеличиваются по мере повышения доли исходного полимера в составе мономер-полимерной системы. Размер элементов надмолекулярной структуры колеблется в пределах 0.5–15.0 мкм. Именно материалы со структурой типа б и в на рис. 5 обладают повышенной ударопрочностью.

Таким образом, установлены особенности образования гомополимеров, привитых сополимеров и гель-фракции при полимеризации в массе систем ароматический полиэфир–стирол и фторкаучук–ММА. Выявлено, что интенсивное накопление гомополимера соответствует степеням превращения, при которых начинается автоускорение реакции в процессе полимеризации мономеров (около 30% для стирола и 10–15% для ММА). Определены условия, обеспечивающие получение максимального количества привитого сополимера.



**Рис. 5.** Электронно-микроскопические фотографии структуры композитов на основе стирол–ПСФ (А) и ММА–ФК (Б). [ПСФ] = 15 (а), 30 (б) и 50% (в); [ФК] = 5 (а), 10 (б) и 20% (в). Увеличение  $1.0 \times 10^4$ .

Показано, что возможно смещение инверсии фаз в ту или иную сторону путем изменения доли растворяемого полимера. Количество гель-фракции в мономер–полимерной системе поддается регулированию как за счет изменения природы и концентрации матричного полимера, так и в ре-

зультате введения полифункциональных сомономеров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krzysztof Matyjaszewski, Thomas P. Davis. Handbook of Radical Polymerization. New York: Wiley, 2002.

2. Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers / Ed. by John Scheirs, Duane Priddy. New York: Wiley, 2003.
3. Cheremisinoff N. Handbook of Engineering Polymeric Materials. New York: Marcel Dekker, 1997.
4. Выгодский Я.С., Волкова Т.В., Сахарова А.А., Сапожников Д.А., Матиева А.М. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 12. С. 2096.
5. Выгодский Я.С., Матиева А.М., Волкова Т.В., Сахарова А.А., Сапожников Д.А. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 4. С. 604.
6. Ваниев М.А., Кирюхин Н.Н., Огрель А.М. Пат. 2058339 Россия // Б. И. 1996. № 11.
7. Ваниев М.А., Огрель А.М., Кирюхин Н.Н., Маркина Е.В. Пат. 2069674 Россия // Б. И. 1996. № 33.
8. Ваниев М.А., Огрель А.М., Кирюхин Н.Н., Егорова А.В. Пат. 2189992 Россия // Б. И. 2002. № 27.
9. Новаков И.А., Выгодский Я.С., Ваниев М.А., Волкова Т.В., Лукасик В.А., Гресь И.М. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 7. С. 1095.
10. Ивата Х., Сузуки М., Икада И. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 4. С. 313.
11. Методы исследования ударопрочных полистиролов/Под ред. Гальперина В.М. Л.: Химия, 1975.
12. Попова Г.С., Будтов В.П., Рябикова В.М., Худобина Г.В. Анализ полимеризационных пластмасс. Л.: Химия, 1988.
13. Поздеева Р.М., Поликарпов В.В., Луховицкий В.И. // Пласт. массы. 1983. № 10. С. 8.
14. Берлент У., Хоффман А. Привитые и блоксополимеры. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
15. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. Л.: Химия, 1985.
16. Лещин В.В., Абрамова Л.И., Колегов В.И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 374.
17. Полимеризация виниловых мономеров / Под ред. Хэма Д. М.: Химия, 1972.
18. Фторполимеры / Под ред. Кнунианца И.Л. М.: Мир, 1975.
19. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров / Под ред. Дженкинса А., Ледвиса А. М.: Мир, 1977.
20. Ваниев М.А. Дис. ... канд. техн. наук. Волгоград: Волгоградский гос. техн. ун-т, 1996.
21. Тевлина А.С., Иванкин А.Н., Акулова Т.П. // Пласт. массы. 1983. № 2. С. 22.
22. Выгодский Я.С., Волкова Т.В., Сахарова А.А., Сапожников Д.А., Никифорова Г.Г., Бузин М.И. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 7. С. 1125.

## Formation of Homopolymers, Graft Copolymers, and a Gel Fraction During Polymerization of Monomer–Polymer Systems

I. A. Novakov<sup>a</sup>, Yu. S. Vygodskii<sup>b</sup>, M. A. Vaniev<sup>a</sup>, T. V. Volkova<sup>b</sup>,  
V. V. Lukyanichev<sup>a</sup>, and N. V. Sidorenko<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Volgograd State Technical University,  
pr. Lenina 28, Volgograd, 400131 Russia

<sup>b</sup> Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

e-mail: vaniev@vstu.ru

**Abstract**—The formation of homopolymers, graft copolymers, and the gel fraction in the course of polymerization of monomer–polymer systems has been studied. It has been demonstrated that the graft copolymers form at monomer conversions up to 30–40% and the intense accumulation of homopolymers corresponds to the degree of conversion at which autoacceleration begins. Structural features of the polymer composites have been revealed by electron microscopy measurements. The use of comonomers containing two double bonds has been shown to provide a way of controlling the properties of polymeric materials.