

УСПЕХИ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

B. B. Коршак

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	569
II. Новые методы синтеза высокомолекулярных соединений	571
А. Стереоспецифическая полимеризация	572
1. Механизм реакции	572
2. Образование стереорегулярных полимеров	576
3. Полимеризация с литийалкилами	579
Б. Получение привитых и блок-сополимеров	579
1. Использование реакции передачи цепи	581
2. Метод сополимеризации	581
3. Метод активных точек	582
4. Применение радиации	585
5. Механический способ	586
6. Получение блок-сополимеров	587
В. Циклополимеризация	588
Г. Дегидратационная полимеризация	590
Д. Полирекомбинация	590
Е. Радикальная полимеризация	591
Ж. Поликонденсация	591
З. Полимеризация циклов	593
И. Получение полимеров посредством комплексообразования	593
III. Новые высокомолекулярные соединения	594
А. Карбоцепные соединения	595
1. Насыщенные полиуглеводороды (полиметилен и его гомологи)	595
2. Галоидопроизводные полиметилены	601
3. Кислородные производные полиметилены	603
4. Азотистые производные полиметилены	604
5. Ненасыщенные полиуглеводороды	604
6. Полимеры с циклами в цепи	608
Б. Гетероцепные соединения	609
1. Простые полиэфиры	609
2. Сложные полиэфиры	611
3. Полисульфоны	615
4. Полиангидриды	615
5. Полиамиды	615
6. Элементоорганические полимеры	618
7. Полисилоксаны	618
8. Полититаноксаны	619
9. Полиалюмоксаны	619
10. Фосфороганические полимеры	620
11. Координационные полимеры	621
12. Неорганические полимеры	621
IV. Заключение	622

I. ВВЕДЕНИЕ

Химия высокомолекулярных соединений является, в настоящее время, одной из наиболее интенсивно развивающихся областей химической науки. Наиболее быстрый прогресс имеет синтетическая химия высокополимеров, успехи которой особенно ярко проявились в последнее время.

Этот быстрый темп развития объясняется тем, что синтетическая химия высокополимеров обеспечивает своими успехами развитие таких важных областей техники как пластические массы, синтетический каучук, синтетическое волокно, синтетические пленкообразующие. В свою очередь, производство этих материалов играет важную роль в развитии таких отраслей промышленности как авиационная, автомобильная, электро- и радиотехническая, машиностроительная, строительная и др. Новые синтетические высокополимеры, с одной стороны, обеспечивают решение задач, связанных с созданием новых материалов с высокой термостойкостью, прочностью и т. п. С другой стороны, производство синтетических материалов позволяет получать огромное количество дешевых материалов для промышленности, производящей предметы народного потребления.

ТАБЛИЦА 1

Рост мирового производства различных полимерных материалов²⁻⁵ (в тыс. тонн)

Название материалов	Годы		
	1950	1955	1957
Волокна (природные и искусственные)	8648	12343	12419
Пластические массы	1500	3100	4000
Каучуки (натуральные и синтетические)	2434	3045	3280
Лаки и краски	—	—	4562
Всего			24261

в начале нашего века. С тех пор выросла мощная промышленность синтетических высокополимеров, особенно быстрое развитие которой мы наблюдаем в наши дни.

Быстрый рост производства полимерных материалов можно видеть из табл. 1, в которой приведены данные по их мировому производству (без СССР и стран народной демократии).

Интересно отметить, что этот быстрый рост продукции происходит главным образом за счет развития производства различных синтетических полимерных материалов, как это видно из табл. 2, где приведены сравнительные данные о масштабах развития производства различных природных и синтетических полимерных материалов, начиная с 1940 г.

Как видно из табл. 2, суммарное производство синтетических полимерных материалов в 1957 г. увеличилось в 5,38 раза, в то время как

ТАБЛИЦА 2

Рост производства различных видов полимерных материалов² (в тыс. тонн)

Название материала	Годы					Производство 1957 г. в % к	
	1940	1946	1950	1955	1957	1940	1950
Синтетические полимерные материалы							
Синтетический каучук	43	844	583	1303	1350	3434	232
Искусственное и синтетическое волокно	4106	760	1624	2560	2700	244	166
Пластические массы	350	720	1530	3600	4000	1140	261
Итого	1499	2324	3737	7463	8050	538	216
Природные полимерные материалы							
Натуральный каучук	1437	851	1890	1915	1930	135	102
Хлопок	6100	4300	5400	7200	6700	110	124
Шерсть	1130	940	1050	1140	1180	104	112
Итого	8667	6091	8340	10255	9810	116	113

производство природных материалов осталось почти на уровне 1940 г. (рост всего в 1,16 раза).

Масштаб производства различных полимерных материалов в настоящее время достаточно велик. Для иллюстрации в табл. 3 приведены сравнительные данные о производстве цветных металлов и пластических масс.

ТАБЛИЦА 3

Производство цветных металлов и пластмасс²

Название	Годы			Производство 1956 г. в % к	
	1940	1950	1956	1940	1950
Алюминий	710	1310	2894	408	221
Медь	2330	2290	3016	129	132
Цинк	1540	1860	2488	162	134
Свинец	1640	1560	1861	113	119
Олово	232	177	180	77	102
Итого тыс. т	6452	7197	10430	162	145
тыс. м ³	919	1166	1954	215	167
Пластмассы тыс. т	350	1530	3600	1028	236
тыс. м ³	259	1133	2667		
Отношение пластмасс к цветным металлам					
по весу, %	5,4	21,3	34,5		
по объему, %	28,2	97,2	137,0		

При сравнении металлов и пластмасс необходимо вносить поправку на плотность материала, как это сделано в табл. 3. Тогда при сравнении не по весу, а по объему легко увидеть, что производство пластмасс уже в 1956 г. превзошло суммарное производство цветных металлов.

Исходя из темпов роста производства полимерных материалов и черных металлов Семенов⁶ считает, что через 15—20 лет масштаб производства полимерных материалов достигнет масштабов выплавки черных металлов.

Параллельно с быстрым ростом производства происходит столь же быстрый рост числа научных исследований по синтезу высокомолекулярных соединений.

Целью настоящего обзора является обобщение литературных материалов с целью показа тех успехов, какие имеются в разработке методов синтеза и получения высокомолекулярных соединений.

В последнее время ежегодно публикуется свыше 1000 статей и патентов по синтетическим высокомолекулярным соединениям⁶. Естественно, что отразить в рамках данной статьи весь этот огромный материал совершенно невозможно. Поэтому мы ограничились лишь материалами, опубликованными за последние 2—3 года. Однако и здесь, ввиду обилия литературных данных, мы выбрали то, что казалось нам более интересным в практическом отношении.

II. НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Рост производства полимеров происходит на основе развивающихся таким же быстрым темпом научных исследований. В результате этого открыто много новых путей синтеза полимеров и получено много тысяч новых высокополимерных соединений.

Укажем лишь на главнейшие успехи в области новых методов синтеза полимеров. К их числу принадлежит открытие Циглером и Натта

новых катализаторов для полимеризации олефиновых углеводородов, позволивших получить стереорегулярные полимеры; открытие способов получения привитых и блок-сополимеров; открытие циклополимеризации диеновых мономеров; применение дегидратационной полимеризации; открытие реакции полирекомбинации различных соединений; проведение поликонденсации на границе раздела фаз, образованных двумя несмешивающимися жидкостями; развитие гидролитической полимеризации циклических соединений, получение координационно-цепных полимеров. Ниже мы остановимся вкратце на каждом из перечисленных случаев.

А. СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

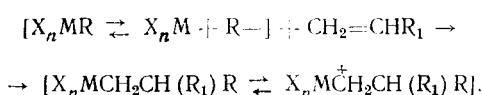
Рассмотрение успехов в области развития методов синтеза высокополимеров мы начнем с работ Циглера, открывающих новый путь синтеза полиэтилена. Найденные Циглером⁷ катализаторы, состоящие из триалкилалюминия и четыреххлористого титана, позволяют проводить полимеризацию этилена при обычном давлении^{8, 9}.

1. Механизм реакции

Реакция полимеризации протекает в этом случае как ионный процесс. При этом молекула этилена присоединяется по связи C—Al в исходном катализаторе или в растущей цепи по схеме: $Al—R + C_2H_4 \rightarrow Al—(CH_2)_2—R$ и т. д. Особенностью этой реакции является отсутствие свободнорадикальных процессов, приводящих к разветвлению образующихся полимеров. Поэтому полиэтилен низкого давления не имеет разветвленных макромолекул, в отличие от полиэтилена высокого давления, имеющего весьма разветвленную макромолекулу, как это показано на рис. 17 (см. стр. 596).

Применяя $TiCl_3$ и триалкилалюминиевые соединения, Натта получил стереорегулярные полимеры пропилена и других α -олефинов^{10, 11}.

Механизм реакции образования стереорегулярных полимеров представляется следующим образом: начало роста цепи происходит путем присоединения молекулы мономера к атому металла катализатора и одному из радикалов по уравнению:

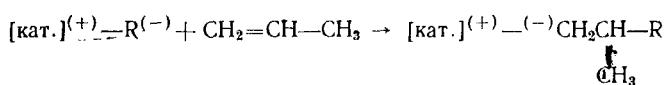


В этом случае реакция протекает как анионная полимеризация, в которой растущая молекула связана с алюминием, а не с титаном. Рост и обрыв цепи в этом случае происходит по схеме, показанной на рис. 1 (см. стр. 576).

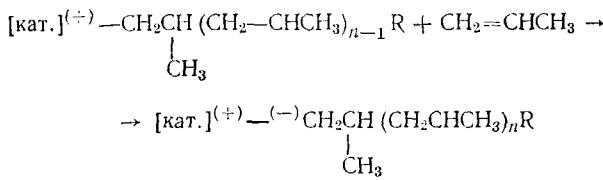
Алелио и Миранды¹² считают, что система катализатора, состоящего из триалкилалюминия и четыреххлористого титана, может действовать по катионному механизму в присутствии избытка четыреххлористого титана и по анионному механизму при избытке триалкилалюминия.

Натта¹³ предполагает следующую схему отдельных этапов в процессе полимеризации:

Первый этап реакции — инициирование протекает следующим образом:

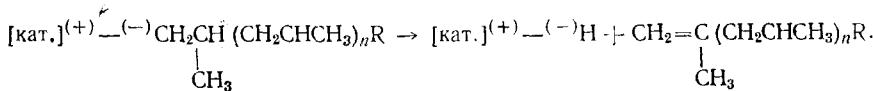


Рост цепи происходит далее по схеме:

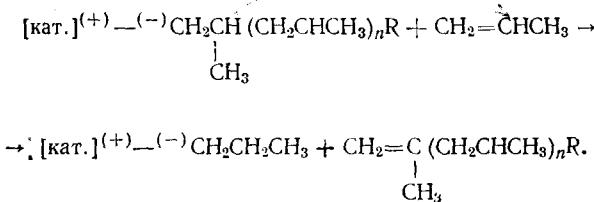


Обрыв цепи происходит несколькими способами: а) обрыв мономолекулярный, б) обрыв первого порядка по мономеру и в) обрыв под влиянием алюминийалкила.

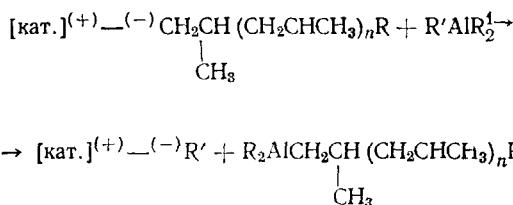
а) Обрыв мономолекулярный, который состоит в отщеплении катализатора:



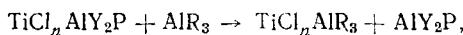
б) Обрыв первого порядка по мономеру, состоящий в передаче цепи через мономер:



в) Обрыв под действием алюминийалкила, состоящий в обмене алкильных групп между растущей цепью и алюминийалкилом:

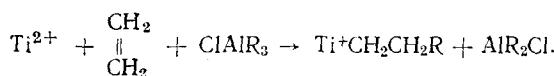


или

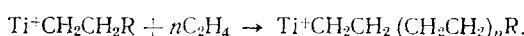


где Y — алкил, P — полимерная цепь.

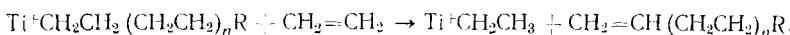
Купер и Розе¹⁴ дают следующую схему реакции, в которой первым этапом является адсорбция этилена на поверхности титана:



Далее полимеризация протекает путем внедрения молекулы мономера по связи Ti—C.

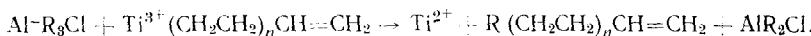
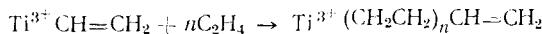


Передача цепи возможна через этилен:

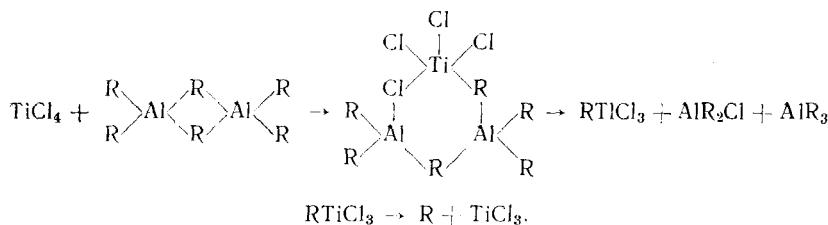


В этом случае полимер содержит те же концевые группы, что и в схеме Натта.

Возможен и другой механизм с образованием гидрид-иона:

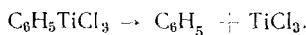
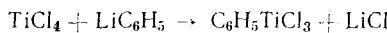


Имеются и другие взгляды на механизм реакции. Так, Бэдин¹⁵ предлагает следующий механизм:



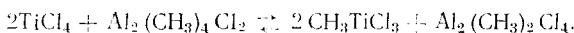
Он считает, что образующийся радикал может инициировать реакцию полимеризации. Вместе с тем, образующийся TiCl_3 тоже может активировать двойную связь олефина.

В случае полимеризации с катализатором, состоящим из четыреххлористого титана и фениллития, возможен следующий механизм:



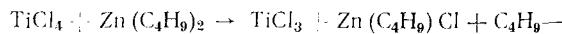
И действительно, в образующемся полимере методом инфракрасной спектроскопии Бэдлиным было обнаружено наличие фенильных групп¹⁵.

Исследование инфракрасных спектров системы $\text{TiCl}_4 \vdash \text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ показало, что при действии четыреххлористого титана на диметилалюминийхлорид образуется CH_3TiCl_3 по реакции¹⁸:



Беерман¹⁷ при действии $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ на TiCl_4 выделил CH_3TiCl_3 (темно-фиолетовые кристаллы с т. пл. 28,5°) и показал, что он в присутствии TiCl_3 является катализатором полимеризации этилена, более активным, чем система $\text{AlR}_3 \vdash \text{TiCl}_4$.

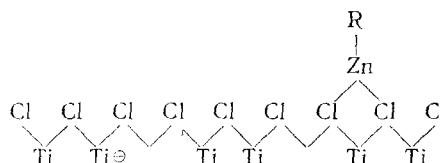
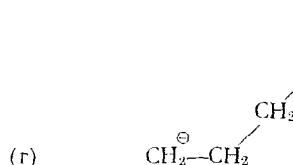
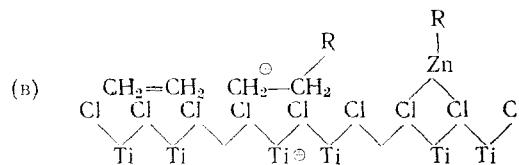
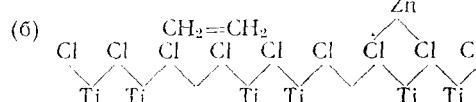
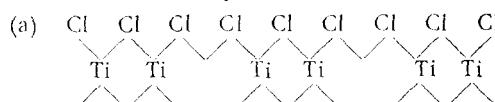
Гильхрист¹⁹ дает иную схему действия катализатора Циглера. Он считает, что реакция полимеризации протекает на поверхности частиц кристаллов TiCl_3 , образующихся при восстановлении TiCl_4 по реакции:



TiCl_3 выделяется в виде частиц, поверхностный слой которых образован атомами хлора. На этих частицах равновесно адсорбируется этилен и $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ и при этом происходит медленная реакция инициирования. Рост цепи происходит со скоростью, пропорциональной количеству адсорбирован-

ного этилена на поверхности, причем положительный заряд передвигается по поверхности вслед за отрицательным, как это показано на схеме:

поверхность



При этом рост цепи происходит вдоль поверхности, а не из одного центра, являющегося металлоорганическим соединением.

Гильхрист¹⁹ видит подтверждение своей схемы в том, что продукты радиолиза $TiCl_4$ полимеризуют этилен в отсутствие других веществ, точно также смесь этилена и паров $TiCl_4$ при облучении ультрафиолетовым светом дает полиэтилен низкого давления.

Как мы видим из рассмотренных работ, в настоящее время нет еще единого взгляда на механизм реакции стереоспецифической полимеризации, что объясняется, очевидно, сложностью этого процесса и трудностью его исследования, как это и показано в обзорах^{16,20,22}.

Кроме катализаторов системы $TiCl_4 + AlR_3$ предложен ряд других, например, $CH_3TiCl_3 + TiCl_4$ ¹⁷, $TiCl_4 + C_6H_5Li$ ¹⁵, $TiCl_4 + C_5H_11Na$ ²¹, $TiCl_4 + RLi$ ^{22,23}, $TiCl_3 + AlR_3$ ¹¹, $TiCl_4 + Zn(C_4H_9)_2$ ¹⁹, $HLi + AlCl_3 + TiCl_4$ ²⁴.

Общим недостатком указанных катализаторов является их нерастворимость в реакционной массе и трудности, связанные с их удалением из полученного полимера. Поэтому большой интерес представляют растворимые катализаторы. Первый из них состоит из тетрафенилолова, хлористого алюминия и хлористого ванадия $[(C_6H_5)_4Sn + AlCl_3 + VCl_3]$ ²⁵, а второй из дихлоропентадиенилтитандихлорида и диэтилалюминийхлорида $[(C_6H_5)_2TiCl_2 + (C_2H_5)_2AlCl]$ ²⁶.

Баун и Симко²⁷ получили растворимый катализатор для поли-

меризации этилена из тетрабутилортотитаната и триэтилалюминия $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$.

Применение растворимых катализаторов позволяет провести реакцию в гомогенной системе с меньшим расходом катализатора и дает неразветвленный полиэтилен с узким распределением по молекулярным весам.

Как показали Болдырева, Долгоплоск и Кроль²⁸ четыреххлористый титан под влиянием триалкилалюминия восстанавливается до Ti^{3+} , Ti^{2+} и даже до металлического титана. Глубина восстановления зависит от природы алюминийалкила. Наиболее энергичным восстановителем является $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

Регулирование молекулярного веса полимера Натта²⁹ достигает прибавлением различных веществ: $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, HCl , $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$. Применение водорода (под давлением) понижает, а кислородсодержащих катализаторов повышает молекулярный вес полимеров.

Каргин, Кабанов и Зубов³¹ показали, что при большом раздроблении катализаторов, что достигается методом молекулярных пучков, полимеризация стирола, α -метилстирола, метилметакрилата и других мономеров в присутствии хлористого бериллия, хлористого лития или металлического магния происходит при температуре жидкого азота.

2. Образование стереорегулярных полимеров

Интересной особенностью образующихся в этом случае полимеров является их регулярное пространственное строение, в отличие от полимеров, получаемых при реакции радикальной полимеризации. Натта¹¹ объясняет это тем, что молекулы мономеров внедряются между поверхностью катализаторов и концом растущей цепи полимера, которая растет, подобно дереву, получающему питание корнями из почвы, как показано на рис. 1. Поэтому каждая внедряющаяся молекула мономера

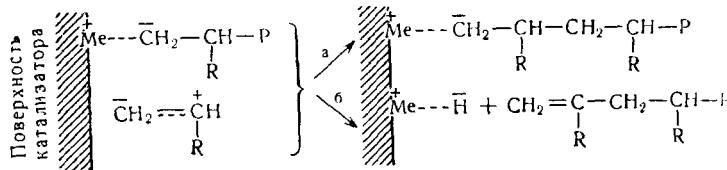


Рис. 1. Схема роста (а) и обрыва (б) цепи в ионной полимеризации при образовании стереорегулярных полимеров.

располагается в том же порядке, как и все бывшие до этого, и полимерная цепь оказывается построенной совершенно единообразно из *d*-или *l*-единиц. Поскольку при этом не бывает такого момента, когда растущий конец макромолекулы был бы совершенно свободен, то и не происходит рацемизации.

В противоположность этому при реакции радикальной полимеризации каждый из аналогичных атомов углерода бывает в течение короткого промежутка времени в состоянии свободного радикала.

Присоединение этого свободного радикала к следующей молекуле олефина может происходить двояким образом так, как это показано на рис. 2. Так как здесь обычно нет никаких причин, затрудняющих то или иное направление присоединения, то образующийся полимер имеет хаотическое расположение атомов и является атактическим³². Однако в некоторых случаях и при радикальной полимеризации возможно образование стереорегулярных полимеров, если созданы условия, обеспечивающие

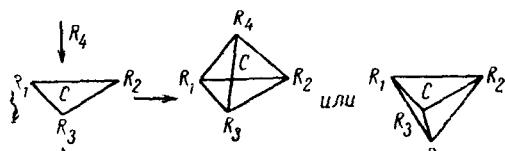


Рис. 2. Схема присоединения к свободному радикалу.

хаотическое расположение атомов и является атактическим³². Однако в некоторых случаях и при радикальной полимеризации возможно образование стереорегулярных полимеров, если созданы условия, обеспечивающие

ориентацию молекул мономера и уменьшающие их подвижность (см. стр. 578).

Каждый атом углерода у полимера, получаемого в стереорегулярной полимеризации, имеет определенную повторяющуюся конфигурацию. Если все асимметричные атомы углерода имеют одну и ту же конфигурацию, то образуется изотактический полимер. Если строго чередуются атомы с *d*- и *l*-конфигурацией, то возникает синдиотактический полимер. И, наконец, если расположение беспорядочное, как в случае неактивных катализаторов, а также при радикальной полимеризации, то будет получаться атактический полимер (см. стр. 599).

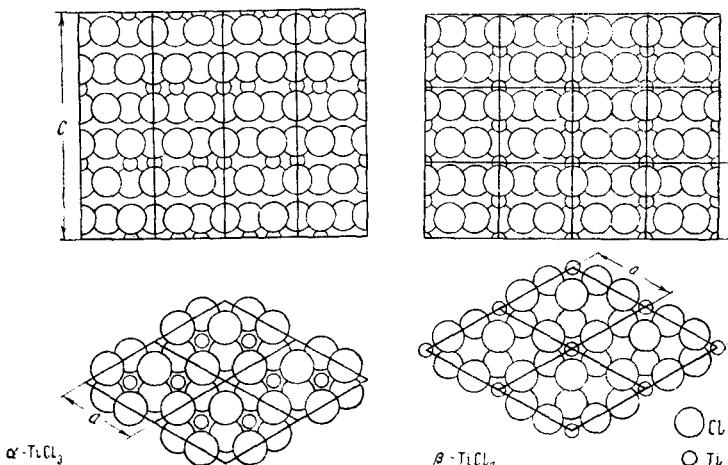


Рис. 3. Кристаллическая структура α (фиолетовой) и β (коричневой) модификаций треххлористого титана.

Интересной особенностью изотактических полимеров, привлекающей к ним внимание, является то обстоятельство, что благодаря регулярному строению цепей полимеров они легко упаковываются в твердом состоянии и образуют кристаллические продукты, обладающие высокими температурами плавления и большой прочностью (см. стр. 598).

Натта¹³ считает обязательным условием для образования изотактических полимеров наличие твердой поверхности катализатора. В присутствии растворимой в углеводородах системы катализатора $Ti(OCH_3)_4 + Al(C_2H_5)_3$ не образуется изотактический полипропилен. При нанесении этого катализатора на алюмосиликат ($SiO_2 + Al_2O_3$) получается уже 10%, а при нанесении на $CoCl_2$ 35—45% изотактического полипропилена. Таким образом, этим показана необходимость наличия структуры твердой фазы¹³. У $TiCl_3$ обнаружено существование трех кристаллических форм: α -фиолетовая, β -коричневая и γ -форма¹³. Строение α - и β -форм показано на рис. 3. α -Форма дает наиболее чистые стереополимеры, С диенами α - и γ -формы дают 1,4-транс-, а β -форма дает 1,4-циклический полимер.

Натта¹³ показал, что стереоспецифичность катализитической системы зависит также от ионного радиуса металла в металлокомплексе. При полимеризации пропилена с $TiCl_3$ и металлокомплексом количество изотактического полимера уменьшается с увеличением ионного радиуса, составляя для: $Be(r=0,35 \text{ \AA})$ — 94—97%; $Al(r=0,51 \text{ \AA})$ — 80—90%; $Mg(r=0,66 \text{ \AA})$ — 78—85%; $Zn(r=0,74 \text{ \AA})$ — 30—40%.

Как показали Дануссо и Сианези³³, стереоспецифичность катализаторов системы $TiCl_4 + AlR_3$ зависит от соотношения компонентов и является максимальной при соотношении $TiCl_4/AlR_3$, равным 1:2,5.

Весьма сходными свойствами с полиэтиленом, получаемые с катализаторами Циглера, обладает также полиэтилен, получаемый при среднем давлении (~ 50 atm) в присутствии гетерогенного катализатора, представляющего CrO_3 , нанесенную на алюмосиликатный носитель ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) (метод Филипса)^{34, 35}. Сейчас разработан непрерывный способ полимеризации этилена и пропилена при среднем давлении³⁶. Особенно интересен этот процесс в том случае, когда в качестве растворителя применяется полиэтилен³⁷.

Топчиев и Кренцель с сотрудниками³⁸ исследовали строение и свойства окисно-хромового и молибденового катализаторов и показали, что при их помощи можно получать полиэтилен и полипропилен с высокой кристалличностью.

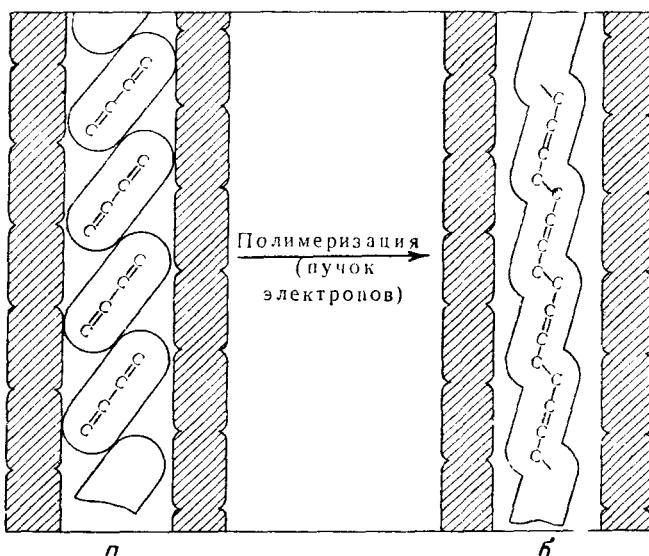


Рис. 4. Схема стереорегулярной полимеризации бутадиена в канальных соединениях под действием быстрых электронов.
а — положение молекул бутадиена до полимеризации, б — положение после полимеризации.

Нужно отметить, что в последнее время удалось получить стереорегулярные полимеры с другими катализаторами. Так, Фридлендер и Томас³⁹ получили кристаллические полимеры α -метилстирола и α, β -диметилстирола в присутствии фтористого бора, хлорного олова и т. д.

При полимеризации в присутствии реактива Гриньяра Мюллер и др.⁴⁰ получили изотактические и синдиотактические полимеры метилметакрилата, а Геррет и другие — изопропилакрилата⁴¹.

Фокс и другие⁴² показали, что при низких температурах (от 0 до 75°) метилметакрилат даже при радикальной полимеризации образует кристаллические полимеры.

Браун и Уайт⁴³ нашли, что образование кристаллических полимеров может происходить в результате радикальной полимеризации бутадиена, акрилонитрила, хлористого винила, винилиденхлорида и циклогексадиена под действием электронного пучка. Основным условием успеха является применение клатратных соединений (соединений включения), указанных мономеров с мочевиной. После завершения полимеризации мочевину удаляют. Молекулы мономеров находятся в определенном положении относительно друг друга и это приводит к образованию стереорегулярных полимеров. Бутадиен в этих условиях образует кристаллический 1,4-транс-полибутадиен.

Клатратные соединения представляют собой кристаллические твердые вещества, в которых имеются каналы, наполненные мономером, со строго фиксированным расположением молекул. Поэтому, при облучении быстрыми электронами (1 meV) происходит присоединение мономерных молекул друг к другу в фиксированном положении. По этой же причине не возникает разветвлений, так как цепь может расти только путем соединения мономера голова к голове, как показано на рис. 4.

В результате получается твердый 1,4-транс-полибутадиен. Этот процесс напоминает стереоспецифические синтезы в живых организмах.

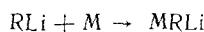
Сакурада и Намбу⁴⁴ получили синдиотактический полимер винилхлорида, подвергая облучению γ -лучами (от Co^{60} интенсивностью 1000 кюри при 75° в течение 50—70 часов) комплексное соединение винилхлорида с мочевиной.

3. Полимеризация с литийалкилами

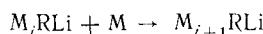
Литийорганические соединения в применении к диенам позволяют проводить процесс таким образом, что образующийся полимер содержит до 90% звеньев, связанных в положении 1,4-*cis*.

Коротков с сотрудниками⁴⁵ исследовали полимеризацию изопрена, метилметакрилата и других мономеров в присутствии бутиллития и предложили следующий механизм процесса:

начало цепи:



рост цепи:



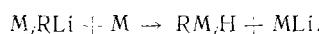
обрыв цепи при реакции двух растущих цепей:



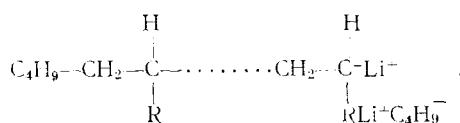
или в случае реакции с молекулой катализатора:



перенос цепи:



Строение реакционного комплекса в этой реакции следующее³⁹:



На конце цепи имеется квадруполь, который регулирует поступление мономера в растущую цепь.

Литийалкилы в присутствии четыреххлористого титана образуют изотактические и аморфные полимеры олефинов^{15, 23}.

Фокс и другие⁴⁶ нашли, что полимеризация метилметакрилата в присутствии флуоренонития приводит к образованию стереорегулярных высокополимеров.

Б. ПОЛУЧЕНИЕ ПРИВИТЫХ И БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Вторым новым типом полимеров, которые хотя и существовали ранее, но строение их не было известно, являются блок- и привитые полимеры и сополимеры. Все полимеры, давно уже получаемые при помощи радикальной полимеризации, вследствие реакции передачи

цепи, представляют разветвленные полимеры, в которых на основную цепь макромолекулы насажены «привитые» цепи боковых ответвлений. На рис. 5 показана схема «идеального» линейного полимера

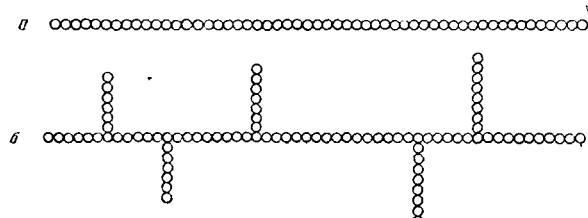


Рис. 5. Схема строения «идеального» линейного полимера (а) и реального полимера (б), получаемого в радикальной полимеризации.

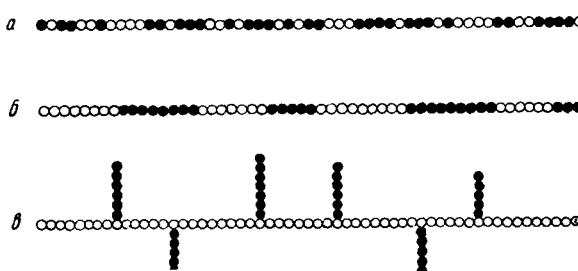


Рис. 6. Схема строения «идеальных» сополимеров: а — обычных; б — блок- и в — привитых.

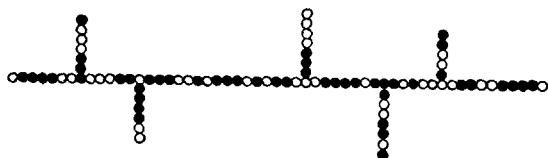


Рис. 7. Схема строения реального сополимера, полученного в радикальном процессе.

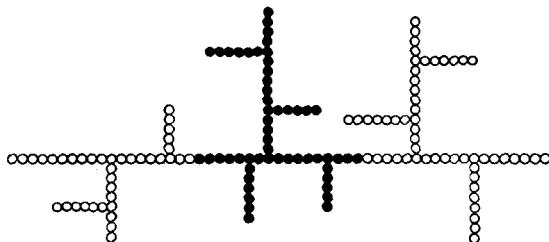


Рис. 8. Схема строения блок-сополимера, полученного в радикальном процессе.

при помощи радикальных процессов, имеют очередь они отличаются наличием большего или меньшего количества боковых ответвлений различного размера. Для иллюстрации на рис. 7 показана схема строения такого полимера. Точно также и блок-сополимеры, получаемые радикальным путем, имеют разветвленную макромолекулу, как это схематически показано на рис. 8. Этот рисунок довольно наглядно показывает, что различие между блок-сополимером и привитым сополимером весьма условно. Еще более разветвленными являются привитые сополимеры, как это можно видеть на рис. 9.

Для получения привитых и блок-сополимеров предложен ряд способов, основанных на использовании процессов поликонденсации, ра-

и реального полимера, получаемого в радикальной полимеризации. Наличие боковых цепей оказывает большое влияние на свойства полимера, что показано за последнее время на большом числе примеров. Особенно большое влияние разветвленность оказывает на способность к кристаллизации.

Еще большее изменение свойств полимера происходит в том случае, когда боковые цепи у привитого сополимера имеют иную природу, чем основная цепь. Такие привитые сополимеры весьма интенсивно исследуются в последнее время; уже известно много способов получения таких привитых сополимеров.

Блок-сополимер представляет собой такой полимер, макромолекула которого построена из чередующихся остатков полимеров различного состава (блоков). Схематическое строение привитых и блок-сополимеров показано на рис. 6. Однако такое строение имеют только те сополимеры, а также блок- и привитые сополимеры, которые получены при помощи поликонденсации или ионной полимеризации. Полимеры, которые получаются иное строение. В первую очередь они отличаются наличием большего или меньшего количества боковых ответвлений различного размера. Для иллюстрации на рис. 7 показана схема строения такого полимера. Точно также и блок-сополимеры, получаемые радикальным путем, имеют разветвленную макромолекулу, как это схематически показано на рис. 8. Этот рисунок довольно наглядно показывает, что различие между блок-сополимером и привитым сополимером весьма условно. Еще более разветвленными являются привитые сополимеры, как это можно видеть на рис. 9.

дикальной и ионной полимеризации. К ним следует отнести: 1) использование реакции передачи цепи; 2) метод активных точек; 3) метод сополимеризации; 4) применение радиации; 5) получение блок-сополимеров; 6) механохимический метод. В такой же последовательности мы рассмотрим далее имеющиеся в литературе данные.

1. *Использование реакции передачи цепи* для получения привитых сополимеров осуществляется несколькими способами.

В этом случае, к полимеризующемуся мономеру добавляют полимер, на котором, благодаря передаче цепи, прививаются остатки взятого мономера; при этом наряду с привитым сополимером образуется смесь двух гомополимеров^{47, 48}.

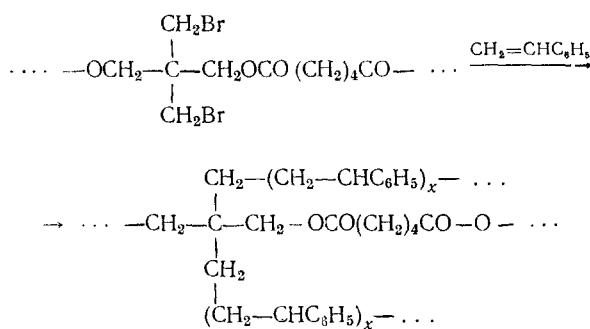
Берлин осуществил получение привитых сополимеров, проводя полимеризацию винилхлорида в латексе сополимера бутилметакрилата с метакриловой кислотой⁴⁹ и, наоборот, полимеризацию смеси бутилметакрилата и метакриловой кислоты в латексе поливинилхлорида⁴⁹.

Этим путем им получен привитой сополимер бутадиен-стирольного каучука с полистиролом⁴⁹.

Наиболее простым случаем является проведение реакции в набухшем полимере. Свифт⁵⁰ наблюдал, что мономер и инициатор, находящийся в набухшем полимере образуют привитой сополимер (~25%) наряду с гомополимером.

Хартлей⁵¹ получил привитой сополимер винилацетата с поливиниловым спиртом, проводя полимеризацию винилацетата в супензии, стабилизированной поливиниловым спиртом.

При полимеризации стирола в присутствии полиэфира из дибромида, пентаэритрита и адипиновой кислоты Шонфельд и Валчер получили привитой сополимер⁵²:



В этом случае создаются более активные точки (атомы брома) и этим фиксируется положение прививок.

2. *Метод сополимеризации* основан на использовании полимеров, содержащих двойные связи, с которыми и вступает в сополимеризацию добавляемый мономер. Обычно при этом идет образование прививок за счет реакции передачи цепи. Удельный вес каждой из этих реакций зависит от строения полимера.

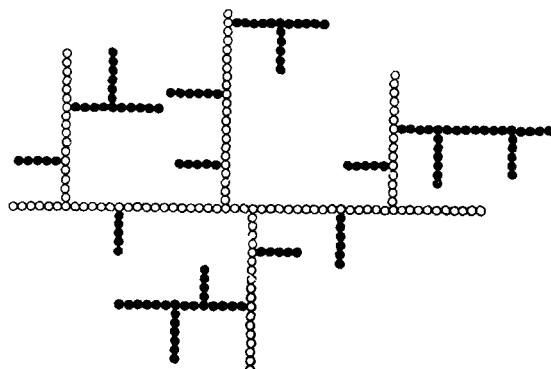


Рис. 9. Схема строения привитого сополимера, полученного в радикальном процессе.

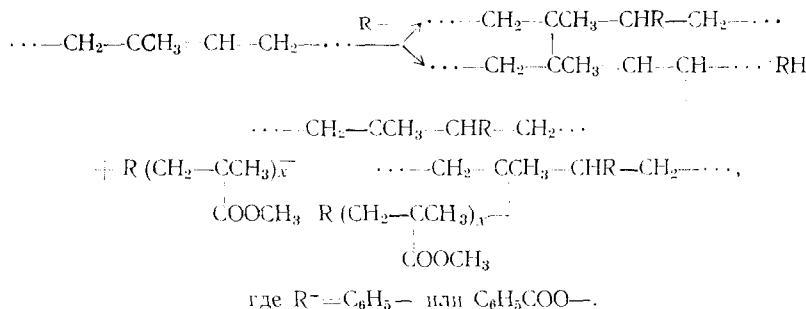
Широко применяемый метод получения стеклопластиков, усиленных полиэфирами, основан на применении, в качестве связующего, полиэфиров малеиновой, фумаровой или иной ненасыщенной кислоты. Эти полиэфиры сополимеризуют со стиролом или другими мономерами. При этом происходит образование привитого сополимера. Реакции образования таких сополимеров подробно исследовал Спасский с сотрудниками⁵³.

При введении групп с двойными связями, например, при образовании акриловых эфиров целлюлозы и затем при полимеризации их совместно с метакриловыми эфирами, получают как показал Берлин, нерастворимые трехмерные полимеры⁴⁹.

Мерретт и Вуд⁴⁸ модифицировали натуральный каучук путем образования привитых сополимеров с метилметакрилатом и стиролом, и доказали образование привитых сополимеров путем фракционирования.

Свифт⁵⁰ пропитывал каучук мономером и инициатором и затем проводил полимеризацию, получая привитой сополимер, наряду с гомополимером.

Кобринер и Бандере⁵⁴ исследовали реакцию прививания метилметакрилата к натуральному каучуку и пришли к выводу, что прививки возникают в результате рекомбинации растущей цепи полиметилметакрилата со свободным радикалом в цепи каучука по схеме:

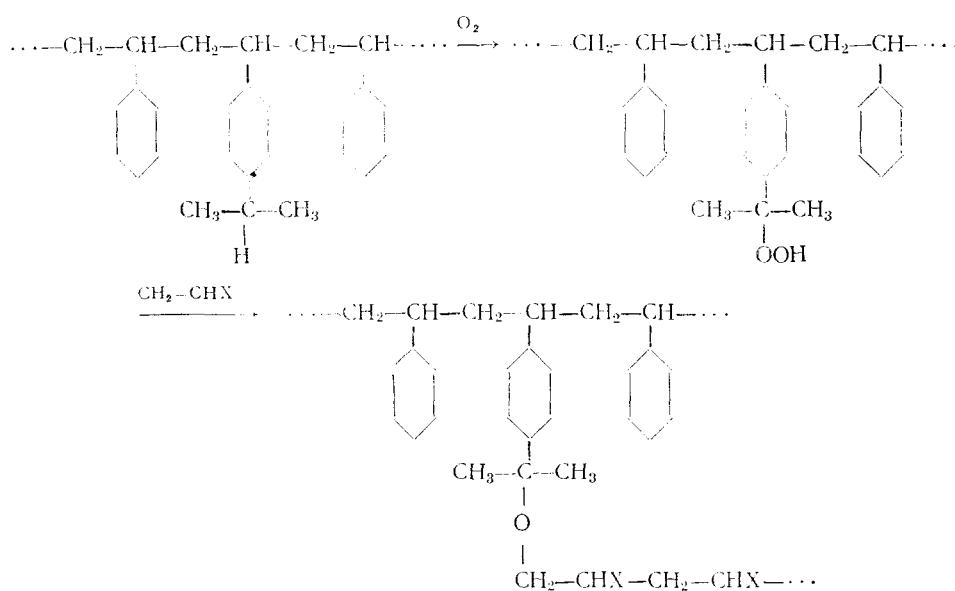


Таким образом реакция прививания протекает частично путем со-полимеризации за счет двойных связей, а частично путем передачи цепи.

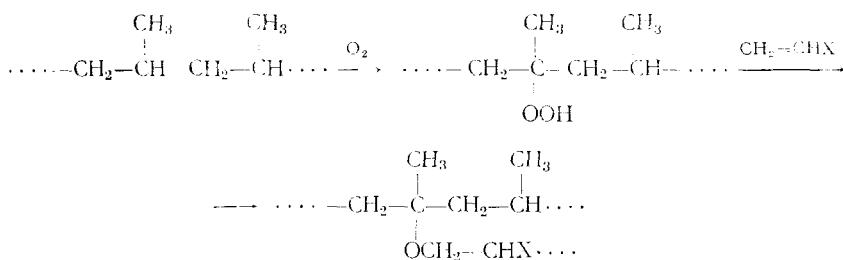
Абкин, Каменская и Медведев⁵⁵ считают маловероятной реакцию сополимеризации за счет двойной связи, так как более вероятной, по энергетическим соображениям, является реакция наращивания цепи у метиленовой группы.

Бандере и Кобринер⁵⁶ разрушили привитой сополимер метилметакрилата на натуральном каучуке действием озона и выделили полиметилметакрилат. Молекулярный вес последнего оказался равным 350 000.

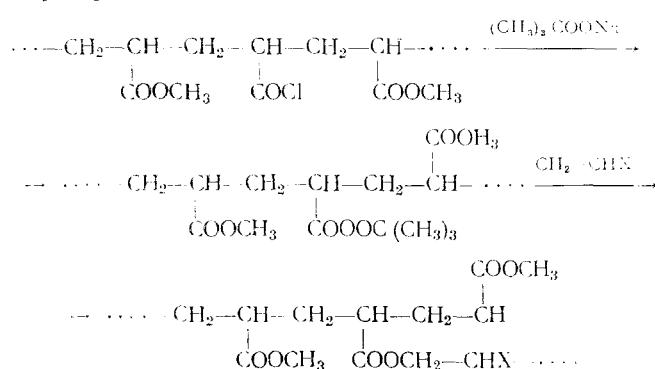
3. *Метод активных точек.* Более надежным путем получения привитых сополимеров с определенным расположением прививок является образование на макромолекуле исходного полимера активных точек, к которым дальше прививаются молекулы мономера. Эти активные точки образуются различными путями. Они могут быть получены окислением таких легкоокисляющихся групп, как изопропильная, или введением перекисных групп путем окисления озоном. Далее активными группами в гидролитической полимеризации являются группы с неподвижными атомами водорода и т. д. Месробиан⁵⁷ вводил активные группы предварительным окислением сополимера стирола и *p*-изопропилстирола кислородом воздуха. Образующиеся в этом случае гидроперекисные группы являются точками, на которых прививаются молекулы мономера по реакции⁵⁷:



Натта^{58,59} использовал этот метод для прививания метилметакрилата к полипропилену и другим изотактическим полиолефинам. При пропускании воздуха в 15–20%-ный раствор полипропилена образуются гидроперекисные группировки, на которых потом наращивается мономер:



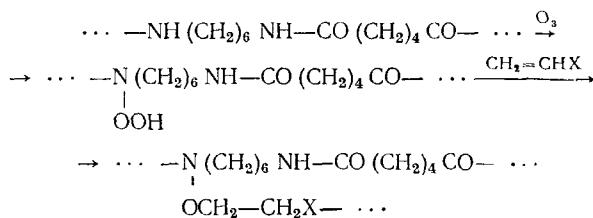
Сметс, Пут, Мюллэр и Бекс^{59,60} получили привитые сополимеры из со-
полимера метилакрилата с акрилхлоридом, замещением хлора действием
трет.-бутилгидроперекиси:



Джонес получил привитой сополимер, облучая ультрафиолетовым светом метилметакрилат, содержащий бромированный стирол⁶¹.

Менсон и Кран ⁶² применяли окисленный полистирол или сополимер

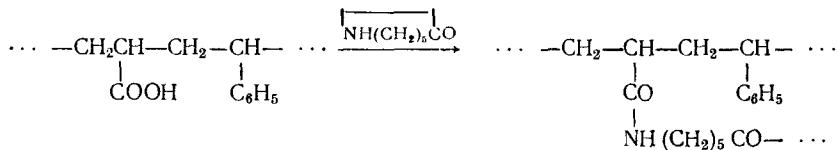
Автором данного обзора совместно с Мозговой⁶³ был найден способ получения привитых сополимеров, основанный на том, что исходные высокополимеры подвергаются сначала действию озона, в результате чего возникают активные гидроперекисные группы. Затем такой полимер обрабатывается винильным мономером и на активных группах возникают прививки. Этот метод позволяет производить прививку к любому полимеру. При помощи этого метода были получены привитые сополимеры таких полиамидов, как поли- ϵ -капронамид (капрон, перлон)^{63, 64}, полигексаметиленадипинамид (анид, найлон)⁶⁵, смешанный полиамид-анид Г-669^{63, 65, 66}, а также таких полиэфиров как полиэтилентерефталат (лавсан, терилен)⁶⁷ с такими мономерами, как стирол, метилметакрилат, акрилонитрил, винилиденхлорид. Реакция, протекающая при этом, вероятно, следующая:



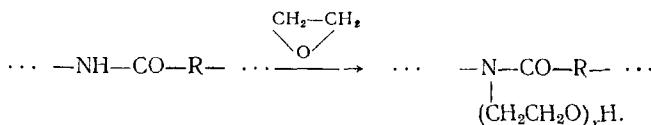
Этот метод позволяет прививать только в поверхностном слое, давая возможность изменять поверхностные свойства готовых изделий из различных высокомолекулярных соединений. Метод озонирования оказался пригодным и для других полимеров, он был успешно применен Каргиним с сотрудниками для прививания стирола к крахмалу⁶⁸, а также акрилонитрила или стирола к целлюлозе⁶⁹. Козлов, Иовлева и Платэ⁷⁰ этим путем получили привитые сополимеры из полистирола и акриловой кислоты.

Вихтерле и Грегор^{71, 72} предложили способ прививания поликапролактама на основную цепь полиметилметакрилата. Сначала получают сополимер N-метакрилкапролактама со стиролом, а затем в среде ϵ -капролактама в присутствии щелочи происходит прививка боковых ответвлений, обычно приводящая к гелеобразованию.

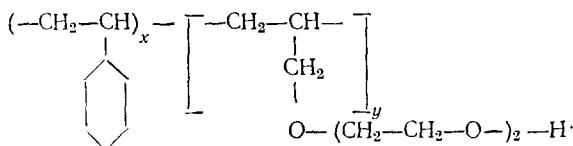
Чапмен и Валентайн^{59, 73} получили привитой сополимер поликапролактама на винильных полимерах, содержащих группы COOH, COOCH₃ и NH₂, как например, сополимер стирола с метилакрилатом, акриловой кислотой или малеиновым ангидридом. Реакция проводится в присутствии воды:



Хаас, Коен, Оглесби и Кармен⁷⁴, а также Рафиков, Челнокова и Грибкова⁷⁵, действуя окисью этилена на полiamиды, получили привитые сополимеры:



Вейсс, Герехт и Крамс⁷⁶ синтезировали привитые сополимеры окиси этилена на сополимере стирола с диметилмалеинатом и стирола с аллилацетатом следующего строения:



4. Применение радиации большой энергии или ультрафиолетовых лучей весьма перспективный путь. В этом случае исходный полимер, часто содержащий атомы галоида или какие-нибудь другие, подвергают облучению ультрафиолетовым светом, а еще лучше — γ -лучами Co^{60} . В результате этого происходит образование свободных радикалов в различных местах полимера за счет разрыва цепей, отрыва атомов водорода, брома и др., и на эти места происходит прививка. Ввиду того, что процесс изменения полимера под действием излучения протекает неоднозначно, в результате образуется сложный продукт, представляющий смесь привитых и блок-сополимеров, а также их гибрида, являющегося одновременно и привитым и блок-сополимером. На рис. 10 показана схема такого привитого блок-сополимера. Радиационный метод был очень широко использован различными исследователями, в частности Шапиро⁷⁷, Баллантайном⁷⁸ и другими⁵⁹. Известно несколько способов получения привитых и блок-сополимеров при помощи ионизирующих излучений⁷⁹.

Первый из них заключается в облучении смеси или раствора двух высокополимеров. В этом случае образующиеся макрорадикалы рекомбинируют с образованием блок-сополимера. Однако выход последнего невелик, так как на каждую макромолекулу привитого сополимера возникают две молекулы гомополимера^{79, 80}.

Второй способ состоит в облучении полимера, находящегося в контакте с мономером, а также в растворе или эмульсии⁷². При этом образуется смесь привитого сополимера и гомополимера за счет полимеризации взятого мономера^{80–82}. Образование гомополимера можно уменьшить подбором соответствующих исходных веществ или уменьшением количества исходного мономера. В последнем случае то или иное изделие из готового полимера вымачивают в мономере и затем такой набухший образец подвергают облучению^{79, 83, 84}.

Третий способ заключается в том, что облучению подвергают только полимер в атмосфере воздуха. В этом случае образующиеся макрорадикалы реагируют с кислородом воздуха, образуя перекисные группы⁸³. При помещении обработанного таким образом полимера в среду мономера, перекисные группы являются теми активными точками, на которых начинается полимеризация мономера, приводящая к образованию прививок^{79, 84}. В последнем случае образование гомополимера незначительно. Этим способом можно прививать на образец количество второго полимера в 122 раза больше по весу, чем исходный полимер.

Баллантайн и сотрудники⁸⁵ показали, что можно облучать полимеры в отсутствие кислорода и затем прибавлять мономер. Образующиеся радикалы инициируют рост прививок.

Шапиро⁸⁶ привил акрилонитрил к полиэтилену; выше 135° образуется сшитый сополимер.

Купер и сотрудники⁸⁷ получили привитые сополимеры метилметакрилата и натурального каучука, облучая латекс видимым светом, ультрафиолетовыми лучами и γ -лучами.

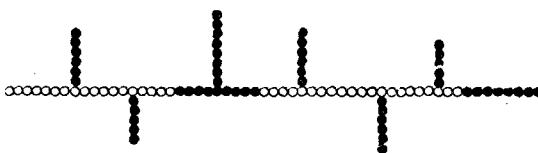
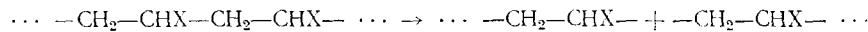
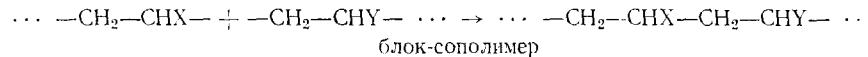


Рис. 10. Схема строения привитого блок-сополимера, полученного с помощью радиации или механическим методом.

5. При механическом методе воздействия на полимеры (перетирание, вальцевание, дробление, ультразвук, замораживание раствора и т. д.) происходит деструкция макромолекул и образуются макрорадикалы.

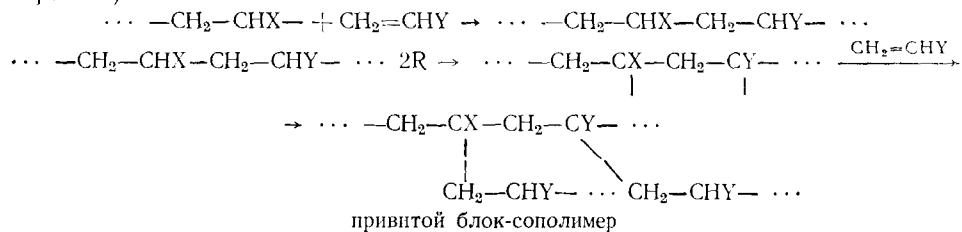


Если подобной обработке подвергнуть смесь нескольких полимеров, то при рекомбинации разнородных макрорадикалов должны получиться блок-сополимеры:



Однако наличие реакции передачи цепи должно приводить к образованию разветвленных привитых сополимеров и привитых блок-сополимеров (см. стр. 585).

Если механическую деструкцию полимера проводить в среде мономера, то возникающие макрорадикалы инициируют полимеризацию мономера и образуется, по-видимому, главным образом блок-сополимер наряду с привитым сополимером и привитым блок-сополимером (см. стр. 585).



Эти два варианта используют на практике для получения привитых блок-сополимеров механическим методом⁸⁸.

Анжи и Ватсон⁸⁹ показали, что при совместном холодном вальцевании натурального каучука с хлоропреновым каучуком образуется привитой сополимер, наличие которого было доказано фракционированием полученного продукта.

Догадкин, Кулезнев и Тарасова⁹⁰, используя метод фракционирования, показали, что при пластикации смеси натурального и бутадиенстирольного каучуков на микровальцах образуются привитые и блок-сополимеры.

Каргин⁹¹ и другие исследователи применили механический метод для получения привитых и блок-сополимеров пластицированием смеси фенолформальдегидной смолы с сополимером бутадиена и акрилонитрила.

Берлин, Петров и Просвирнина ⁹² при длительном вальцевании смеси поливинилхлорида с фенолформальдегидной смолой получили привитой и блок-сополимер.

Коварская и други⁹³ получили механическим способом из готовых полимеров привитые и блок-сополимеры бутадиенитрильного каучука с полистиролом и фенолформальдегидной смолой.

Слонимский, Каргин и Резцова⁹⁴ синтезировали привитые блок-сополимеры бутадиенстирольного и натрийбутадиенового каучуков со стиrolом или метилметакрилатом, подвергая механической обработке каучук в смеси с мономером. Полученные сополимеры обладали более высокими показателями, чем исходные каучуки.

Анжи, Фарми и Ватсон⁹⁵ наблюдали образование привитых и блок-сополимеров при холодной пластикации каучука с метилметакрилатом, метакриловой кислотой, хлоропреном, стиролом, однако винилхлорид и винилацетат в этих условиях не вступают в сополимеризацию с каучуком.

Анжи, Цереза и Ватсон⁹⁶ получили блок-сополимеры путем механического смешения полимера с мономером на примере 12 полимеров с 12 мономерами в различных комбинациях. Они исследовали взаимодействие таких полимеров как: полиметилметакрилат, полистирол, поливинилацетат, поливинилхлорид, полиэтилен, поливинилиденхлорид, поливинилпирролидон, сополимер стирола и бутадиена (85 : 15), полигексаметиленадипинат (нейлон 66), этилцеллюлоза, хлорированный каучук и крахмал. Для реакции применялись следующие мономеры: метилметакрилат, этилметакрилат, метакриловая кислота, винилацетат, стирол, акрилонитрил, винилпирролидон, винилпиридин, винилиденхлорид, аллилакрилат, акрилат кальция и дивинилбензол. Оказалось, что образование сополимеров в случае винилацетата и полистирола или полиметилметакрилата не происходит. В большинстве других случаев образование сополимера происходило после 20—30 минут пластикации.

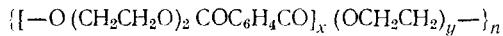
Каргин и Платэ⁹⁷ осуществили прививку мономеров на поверхности твердых кристаллических веществ. Для этого последние (кварц, поваренная соль и графит) подвергались дроблению в среде стирола или метилметакрилата путем вибропомола.

Ультразвук вызывает деструкцию полимеров; поэтому облучение ультразвуком смеси двух полимеров приводит, в результате последующей рекомбинации, к образованию блок-сополимеров, как это было показано на примере смеси полистирола с полиметилметакрилатом^{98, 99} и в других случаях¹⁰⁰. Действие ультразвука на раствор полимера в мономере приводит к образованию привитых и блок-сополимеров^{101, 102}.

Берлин с сотрудниками¹⁰³ показал, что при замораживании растворов полимеров происходит деструкция макромолекул и образование макрорадикалов. Если криолиз крахмала проводить в среде мономера, то образуются привитые сополимеры крахмала с винильными мономерами. Этим путем был получен привитой сополимер крахмала со стиролом.

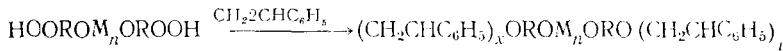
6. *Получение блок-сополимеров*, так же как и привитых сополимеров возможно как путем поликонденсации, так и радикальной или ионной полимеризации.

Блок-сополимер был получен Алленом¹⁰⁴ при поликонденсации диметилового эфира терефталевой кислоты со смесью этиленгликоля и полиоксиэтилена. В нем содержатся блоки полиоксиэтилена и полиэтилентерефталата, что можно изобразить следующим образом¹⁰⁵:



Интересный метод получения блок-сополимеров предложили Хикс и Мелвилль¹⁰⁶. Они пропускали мономер через капиллярную трубку, освещаемую ультрафиолетовым светом. При этом происходит полимеризация, и раствор образующегося полимера поступает во второй мономер, где и происходит дальнейший рост активных растущих цепей за счет второго мономера.

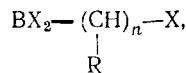
Орр и Вильямс¹⁰⁷ получили блок-сополимер стирола с бутадиеном и другими мономерами. Сначала синтезировался блок, содержащий на концах пероксидные группы, что достигалось полимеризацией соответствующего мономера в присутствии гидроперекиси *p*-диизопропилбензола. Затем полученный блок помещали в среду стирола и на его концах вырастали блоки полистирола по схеме:



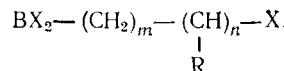
Дунн, Стид и Мельвилль¹⁰⁸ для получения блок-сополимеров использовали полистирол, полученный в присутствии четырехбромистого углерода и содержащий на концах макромолекул группы CBr_3 . Такой поли-

стирол растворяли в метилметакрилате и облучали ультрафиолетовым светом, в результате чего атом брома заменялся растущей цепью, образующей блок из метилметакрилатных звеньев.

Баун, Ледуитт и Маттис^{72, 109} получили блок-сополимеры при разложении алифатических диазосоединений $R-\text{CHN}_2$ под влиянием боралкилов. Сначала разлагалось одно диазосоединение, и получался первый блок с активными концевыми группами:



затем действуют вторым диазосоединением и получают блок-сополимер:

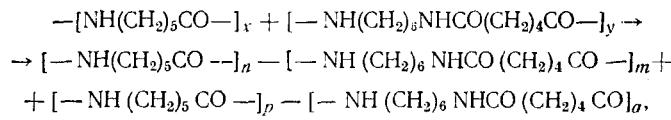


Этот процесс можно повторять многократно.

Натта²⁹ разработал способ получения блок-сополимеров этилена и пропилена, основанный на том, что катализатор, находящийся на конце цепи, не теряет своей активности. Поэтому сначала полимеризуют этилен, а затем, удалив ту часть его, которая не вступила в реакцию, туда же вводят пропилен. Эти операции можно повторять многократно. Полученные блок-сополимеры отличаются высокой эластичностью и интересны как каучуки.

Натта²⁹ предложил способ получения блок-полимеров пропилена и других олефинов, основанный на использовании малоактивных катализаторов. В этом случае цепь полимера состоит из отдельных участков различной стерической конфигурации. Эти, так называемые стереобlockные полимеры отличаются высокой эластичностью в ориентированном состоянии и являются истинными эластомерами.

Блок-сополимеры из полиамидов получаются, как показали Коршак, Фрунзе и Макаркин¹¹⁰, при нагревании смеси двух и более полиамидов в расплавленном состоянии. При этом имеют место обменные реакции между макромолекулами разнородных полиамидов. Эти реакции, как показали ранее Коршак и Фрунзе¹¹¹, приводят к обмену звеньями. На первых порах это будут большие блоки:



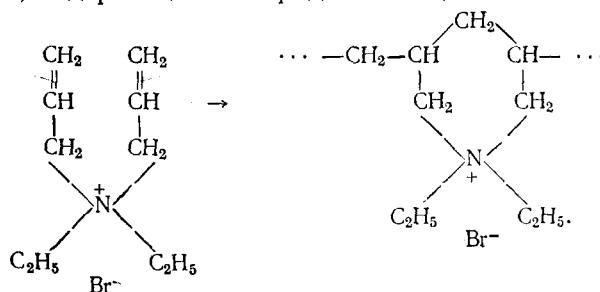
где $x = n + p$; $y = m + q$.

При дальнейшем нагревании размер блоков уменьшается.

В. ЦИКЛОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Циклополимеризация, открытая Батлером^{112, 113}, представляет собой новый способ получения полимеров, содержащих циклические группировки в основной цепи макромолекулы. При полимеризации бромистого диаллилдиэтиламмония, имеющего две двойные связи, Батлер обнаружил, что образуется растворимый полимер, в то время как обычно в таких случаях получается спицовый трехмер¹¹⁴. Это объясняется протеканием циклополимеризации, заключающейся в чередовании внутримолекулярного и межмолекулярного взаимодействия, в результате чего

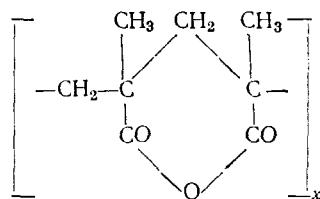
возникает цепь, содержащая пиперидиновые циклы:



Другими исследователями было показано, что циклополимеризация имеет место у различных диенов, содержащих разделенные двойные связи.

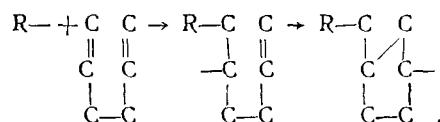
Марвел и Вест^{115, 116} показали, что при полимеризации α, α -диметилентимелиновой кислоты, ее эфиров, амида и нитрила образуется полимер, содержащий гидроароматические кольца в цепи. При дегидрировании его был получен продукт, в котором показано наличие ароматических группировок.

Бреслер, Котон и другие¹¹⁷ показали, что ангидрид метакриловой кислоты дает при радикальной полимеризации полимер с циклами в цепи:

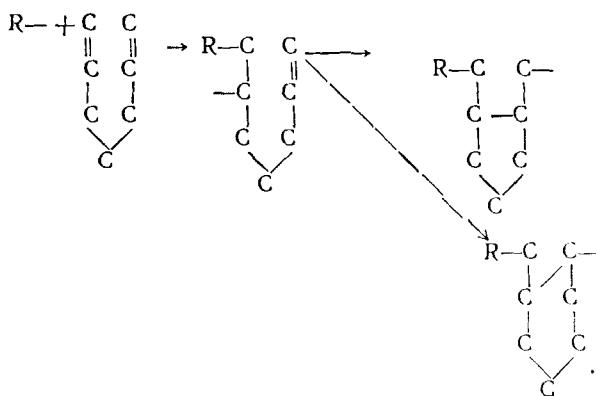


который плавится около 200°.

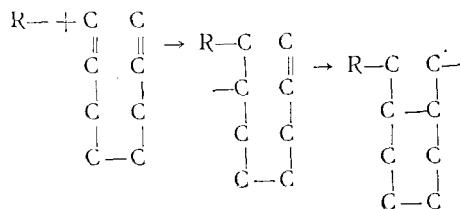
Вообще при циклополимеризации образуются пяти- или шестизвенные кольца. Образование пятизвенных колец происходит следующим образом:



Могут образоваться также пяти- и шестизвенные кольца одновременно:



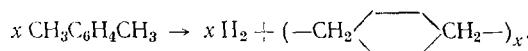
Образование шестизвенных колец происходит так:



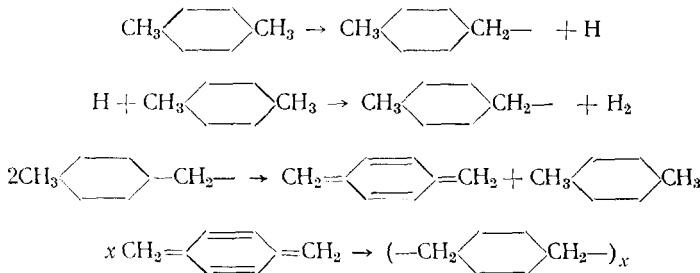
Таким образом, решающим фактором является число атомов углерода (или других элементов), разделяющее двойные связи. Оно изменяется в пределах от 2 до 4. Очевидно, при большем, чем 4 и меньшем, чем 2 числе атомов, циклополимеризация не имеет места, а будет происходить образование линейных или трехмерных полимеров.

Г. ДЕГИДРАТАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Большое внимание в последнее время привлекают полимеры, содержащие ароматические ядра в цепи. Так, Шварк¹¹⁸ получил полимер *p*-ксилилена, подвергая пиролизу пары *p*-ксиола в вакууме. Реакция, происходящая при образовании поли-*p*-ксилилена, выражается следующим уравнением:



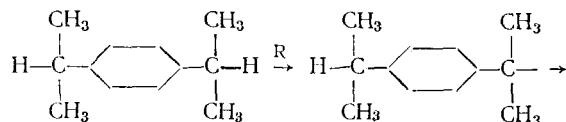
Эрреде и Лендрум¹¹⁹ показали, что эта реакция проходит через промежуточную стадию образования свободных радикалов по реакции:

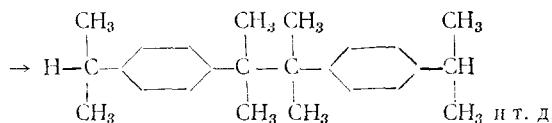


При быстром охлаждении продуктов пиролиза эти авторы получили раствор бирадикалов в замороженном состоянии при -78° . Эти радикалы, по-видимому, стабилизированы благодаря образованию хиноидной структуры. При действии йода они образуют *p*-ксилиленйодид, при нагревании раствора до 20° полимеризуются, образуя поли-*p*-ксилилен

Д. ПОЛИРЕКОМБИНАЦИЯ

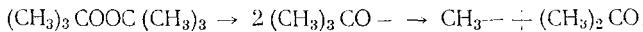
Коршак, Сосин и Чистякова нашли новый путь для получения соединений, близких к вышеописанным по структуре, путем полирекомбинации¹²⁰⁻¹²². В этом случае исходный углеводород подвергается действию перекиси. Образующиеся вторичные радикалы путем рекомбинации соединяются друг с другом и образуют полимерную цепь. Схема реакции выражается следующим уравнением:





Таким образом, из *p*-дизопропилбензола получается полимер в результате ступенчатого процесса полирекомбинации.

Исходные первичные радикалы можно получить при распаде перекиси третичного бутила, протекающей по уравнению:



При этом обычно образуются как бутоксильные, так и метильные радикалы в соотношении, зависящем от температуры и свойств растворителя.

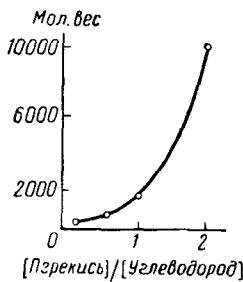


Рис. 11. Зависимость молекулярного веса полимера *p*-дизопропилбензола от молярного отношения перекиси к *p*-дизопропилбензолу.

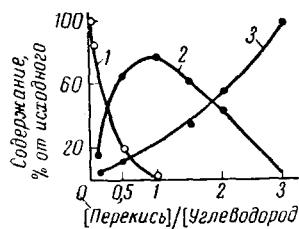


Рис. 12. Состав продуктов реакции полирекомбинации в зависимости от количества прибавленной перекиси: 1 — дизопропилбензол, 2 — низкомолекулярные полимеры, 3 — высокомолекулярные полимеры.

рителя. Молекулярный вес полимера зависит от количества взятой перекиси, как это показано на рис. 11. В ходе реакции, протекающей по ступенчатому механизму, имеет место постепенный переход от мономера к полимеру. На рис. 12 показано изменение состава реакционной массы в зависимости от количества прибавленной перекиси.

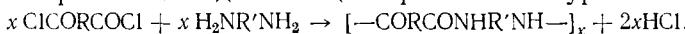
Е. РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Радикальная полимеризация является в настоящее время основным способом получения важнейших полимеров. В ряде монографий^{123, 124} и обзоров^{125, 126} обобщены большие научные и практические достижения этого раздела химии высокомолекулярных соединений, поэтому мы не будем касаться их здесь.

Ж. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Результаты многочисленных исследований в области поликонденсации обобщены в монографиях^{127, 128}. В области поликонденсации наряду с широким развитием исследований в классических направлениях, с целью изучения механизма и кинетики процесса, появилось новое направление, заключающееся в проведении реакции на границе раздела двух фаз¹²⁹⁻¹³².

В качестве исходных веществ применяют хлорангидрид дикарбоновой кислоты, растворенный в бензоле, четыреххлористом углероде, хлороформе и т. п., а вторым компонентом является диамин, диенол и т. п., растворенный в воде. Реакция протекает по уравнению:



Для нейтрализации выделяющейся кислоты в водный слой добавляют щелочь. На границе двух фаз образуется пленка полиамида. Если исходные растворы быстро перемешивать, то получается мелкий порошок. Возможно получение продукта реакции также и в виде волокна.

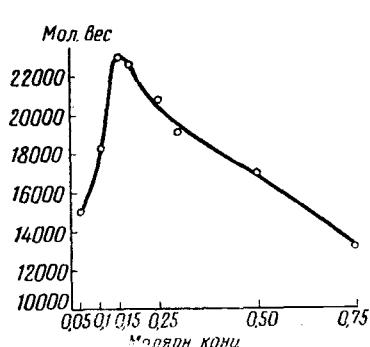


Рис. 13. Изменение молекулярного веса полиамида в зависимости от исходных концентраций реагирующих веществ.

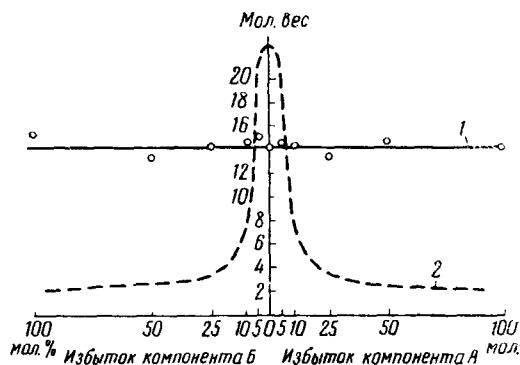


Рис. 14. Зависимость молекулярного веса полиамида от избытка исходных веществ. 1 — в двухфазной (неравновесной) поликонденсации в зависимости от избытка гексаметилендиамина (A) и хлорангидрида адипиновой кислоты (B); 2 — же зависимость в равновесной поликонденсации.

Морган¹²⁹ указывает, что образование полимеров происходит в органической фазе, куда диффундирует диамин. Роль водной фазы состоит в том, что она является растворителем для диамина или дифенола, акцептором кислоты и средой, куда удаляется образующаяся кислота. Закономерности поликонденсации на границе двух фаз отличаются от таковых в обычной поликонденсации. Отличия заключаются в неравновесном характере процесса, отсутствии влияния избытка исходных веществ на величину молекулярного веса получаемого полимера и т. п.¹³⁰.

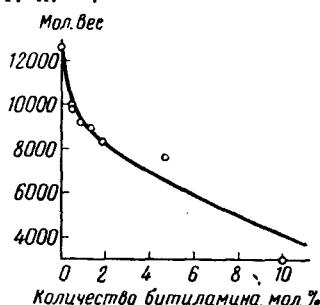


Рис. 15. Изменение молекулярного веса полиамида в зависимости от количества добавленного бутиламина.

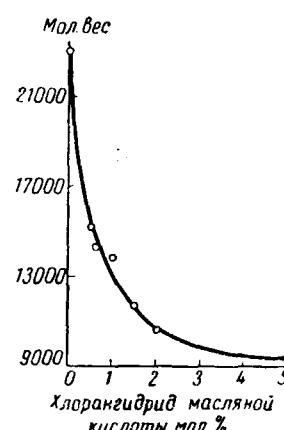


Рис. 16. Изменение молекулярного веса полиамида в зависимости от количества добавленного хлорангидрида масляной кислоты.

Коршак, Фрунзе, Курашев и Алыбина¹³⁰ нашли, что имеется зависимость молекулярного веса образующегося полиамида от концентрации реагентов, показанная на рис. 13. Наблюдается отсутствие зависимости молекулярного веса получаемого полиамида от соотношения исходных веществ (см. рис. 14). Для иллюстрации на этом же рисунке приведена

кривая зависимости молекулярного веса от соотношения исходных веществ в равновесной поликонденсации. Вместе с этим имеется сильное влияние на величину молекулярного веса таких монофункциональных веществ как моноамины и хлорангидриды монокарбоновых кислот, как это показано на рис. 15 и 16.

Коршак, Виноградова и Лебедева¹³³ исследовали реакцию дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот с дифенолами и показали, что в этом случае имеется оптимальная концентрация реагентов, при которой получается полиарилат с наибольшим молекулярным весом.

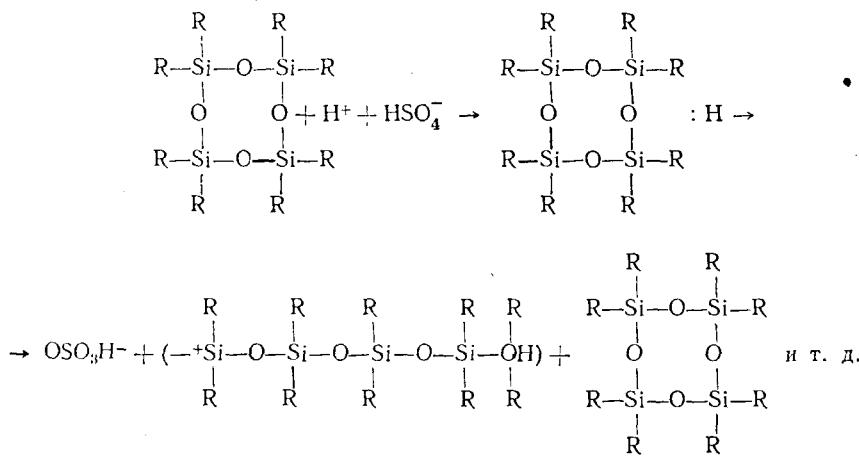
Поликонденсацию в двухфазной системе проводят при сравнительно низких температурах, и она может приводить к получению продуктов очень высокого молекулярного веса с неравновесным распределением³⁰. Этим методом можно получать полиамиды и полиуретаны с очень высокими температурами плавления, которые обычным способом получить нельзя, вследствие их разложения при тех высоких температурах, какие требует обычная поликонденсация.

3. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОВ

Большие успехи имеются в области полимеризации циклических соединений. Особенно много исследований посвящено полимеризации ϵ -капролактама¹³⁴. Вихтерле¹³⁵ разработал способ быстрой полимеризации ϵ -капролактама в присутствии щелочных агентов, позволяющий провести этот процесс в течение нескольких минут вместо многих часов, требующихся при полимеризации в присутствии воды.

Нужно упомянуть об обратимой полимеризации шестизвездных карбонатов ε,ε -дизамещенного 1,3-пропандиола, изученной Согрелем и Погоринесом¹³⁶.

Большой интерес привлекает полимеризация циклических силоксанов в присутствии серной кислоты и других катализаторов, приводящая к образованию линейных высокомолекулярных полисилоксанов¹³⁷⁻¹⁴⁰. Андрианов и Якушкина¹³⁷ предлагают следующий механизм реакции:



И. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ ПОСРЕДСТВОМ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

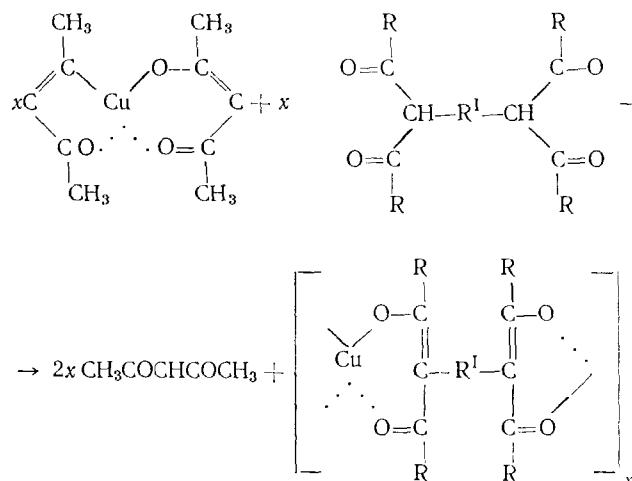
Новый способ получения полимеров неизвестного ранее типа состоит в использовании реакции комплексообразования для построения полимерной цепи^{133, 140-143}. В этом случае реакцию проводят между комплексом, содержащим несколько комплексообразующих групп, и ионами металла или такими более простыми комплексными соединениями, как ацетилацетонаты металлов. При этом возникают хелатные структуры,

представляющие собой внутрикомплексные гетероциклы с центральным атомом металла, гораздо более устойчивые, чем обычные комплексы. Этот эффект повышения стабильности при образовании «хелатных» соединений объясняется увеличением энтропии внутрикомплексных систем, по сравнению с исходными веществами.

При получении комплексных полимеров в качестве акцепторов, обычно, применяют катионы переходных металлов: V^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} , Ag^{+} , Pt^{+} , и т. д. или следующим за ними Ga^{3+} , In^{3+} , Te^{3+} , Ce^{4+} , Pb^{2+} . Небольшие размеры этих катионов в сочетании с большим эффективным зарядом, а также наличие в некоторых случаях незаполненных d -орбит обеспечивают прочную связь с донорными группами. Ионы щелочноземельных металлов и лантанидов являются слабыми акцепторами, а ионы щелочных металлов образуют комплексы только в редких случаях.

Комплексоны, применяемые для получения хелатных полимеров, должны содержать в своей молекуле такие донорные группы: $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $=\text{N}$, $=\text{NOH}$, $-\text{OH}$, $=\text{CO}$, $-\text{COO}-$, $-\text{POOHO}-$, $-\text{SOOO}-$, $-\text{S}-$, $=\text{C}=\text{S}$ и др.

Одним из типичных примеров образования комплексного полимера является реакция между тетракетонами и ацетилацетонатом металла ^{140, 142, 143}:



Об отдельных представителях см. стр. 621.

III. НОВЫЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В результате применения новых методов синтеза и использования ранее известных, получено много новых полимеров. Естественно, что ввиду их обилия, сколько-нибудь полное описание всех этих полимеров в кратком обзоре совершенно невозможно, и я вынужден ограничиться лишь отдельными примерами, которые будут служить для иллюстрации наиболее важных достижений в области синтеза и показа основных тенденций развития этой области.

Прежде всего нужно отметить выявившуюся в последние годы тенденцию к развитию производства и исследовательских работ в области полимеров, получаемых на базе нефтехимического сырья, каменного угля и природных газов, представляющих наиболее доступные и дешевые виды сырья, обеспечивающие массовое производство большого числа полимеров. К этому направлению относится получение полиэтилена, изотактического полипропилена и других стереорегулярных полимеров

а-олефинов, полиформальдегида, полиакрилонитрила, полистирола, полибутидена, полизопрена и других полимеров, которые являются исходным материалом для производства пластических масс, синтетического волокна и синтетического каучука. Массовое производство дешевых полимеров преследует цель удовлетворения повседневных нужд техники и потребностей населения в различных товарах народного потребления.

Вместе с этим, отчетливо выделяется тенденция к изысканию полимеров с более высокими качественными показателями, чем у уже известных, что необходимо для удовлетворения нужд новой техники, предъявляющей требования высокой термостойкости, большой хемостойкости, высокой механической прочности, наличия электроизоляционных или полупроводниковых свойств и т. д.¹⁴⁴.

Несмиянов¹⁴⁵ указывает, что одним из путей решения этой задачи является использование различных элементов для синтеза полимеров и вовлечение в эту область всех других элементов периодической системы Д. И. Менделеева. Эта тенденция находит свое отражение в развитии кремнийорганических и других элементоорганических полимеров.

Наряду с этими тенденциями имеет место большой прогресс в области синтеза и переработки высокополимерных материалов и изыскания новых областей для использования уже известных веществ. В результате появляется все больше и больше новых изделий на основе уже давно известных полимеров.

В качестве одного из примеров мы приведем применение мономеров очень высокой степени очистки, что позволяет получать высокополимерные продукты с очень высокой стойкостью к действию повышенных температур, света и т. п.¹⁴⁶. Этот метод в применении к поливинилхлориду позволяет получать полимер, который может перерабатываться без применения пластификаторов. Таким образом, в этом случае мы хотя и имеем дело с уже давно знакомым нам полимерным веществом, однако усовершенствование технологии его получения фактически дает нам в руки совершенно новый продукт.

Аналогичную картину мы видим в случае блок-сополимеров и привитых сополимеров, которые включают звенья известных мономеров, однако их расположение иное, чем в случае обычных, не регулярных сополимеров. В связи с этим меняются и свойства, которые напоминают скорее свойства смеси полимеров, чем обычного сополимера.

Прививание на поверхности полимера слоя другого полимера является новым способом модификации поверхностных свойств полимеров, позволяющим изменять такие его характеристики как адгезия, окрашиваемость, стойкость к свету, химическим агентам и т. п. воздействиям, и дает нам в руки полимер уже с другим комплексом свойств.

Теперь мы перейдем к рассмотрению отдельных высокополимеров, разбив их на отдельные группы по химическому строению в соответствии с предложенной нами ранее химической классификацией высокомолекулярных соединений, в основу которой положено строение основной цепи, природа и количество заместителей¹⁴⁷.

А. КАРБОЦЕПНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. *Насыщенные полиуглеводороды* — первая группа карбоцепных высокополимеров с насыщенной цепью. Давно известными представителями этой группы являются полиэтилен, полизобутилен, полистирол. В последнее время после работ Циглера и Натта^{7, 10}, открывших новые способы полимеризации олефинов, эта группа обогатилась рядом новых соединений. В разработке способов полимеризации этилена и других олефинов большие успехи достигнуты советскими учеными: Топчиевым, Кренцелем и другими^{8, 24, 35}.

Благодаря доступности исходных мономеров, получаемых из нефти, эти полимеры приобретают все большее значение. Среди них, в первую очередь нужно отметить полиэтилен низкого давления. Он отличается

от ранее известного полиэтилена высокого давления почти полным отсутствием разветвлений и большим молекулярным весом.

На рис. 17 показана схема строения макромолекулы полиэтилена высокого давления и полиэтилена, получаемого под низким давлением.

Полиэтилен низкого давления уже приобрел широкие права гражданства. Получение полиэтилена низкого давления по способу Циглера⁴⁸ основано на использовании в качестве катализаторов полимеризации алюминийорганических соединений с добавкой четыреххлористого титана. Полимеры, получаемые с этими катализаторами, не имеют разветвлений, что отражается на их физических свойствах.

Так, обычный разветвленный полиэтилен высокого давления плавится при 107—120°, в то время как неразветвленный полимер, полученный при низком давлении, по методу Циглера, плавится при 130—138°. Полипропилен низкого давления плавится при 165—175°, в то время, как при радикальной полимеризации пропилен дает только низкомолекулярные жидкые полимеры.

В последнее время получение полиэтилена по способу Филипса, основанному на применении твердых катализаторов ($Al_2O_3 + SiO_2 + CrO_3$) под небольшим давлением^{34, 38, 149} (50 атм.) успешно конкурирует со способом Циглера. Отметим также способ, основанный на использовании очень высоких давлений (5—20 тыс. атм.)^{150, 151}.

Новым способом получения полиэтилена — полимеризацией этилена при облучении γ -лучами^{152, 153} можно получить высококристаллический полиэтилен, похожий на продукт, получаемый при низком давлении.

В табл. 4 приведены некоторые свойства полиэтилена, полученного различными способами.

ТАБЛИЦА 4

Свойства полиэтилена, получаемого различными способами

Название образца полиэтилена	Т. пл., °C	Плотность, g/cm^3	Прочность на разрыв, kg/cm^2	Относит. удлинение при разрыве, %	Содержание аморфной части, %	Отношение боковых цепей к числу атомов углерода в основной цепи
Высокого давления	105	0,92	110—140	150—600	36—45	1 : 46
Низкого давления	130	0,96	200—300	112—1000	7—13	1 : 333
Среднего давления	127	0,97	200—400	400	7—10	1 : 667
Сверхвысокого давления	127	0,96	200—400	1200	10	1 : 200

Применение полиэтилена весьма разнообразно и освещено в ряде статей и обзоров^{20, 22, 154}.

Весьма перспективным новым полимером из числа полиолефинов является изотактический полипропилен.

Топчиев и Кренцель^{155, 156} с сотрудниками исследовали полимеризацию пропилена на металлоорганическом катализаторе и показали, что хороший полимер можно получать даже из технического пропилена.

Полипропилен имеет небольшой удельный вес и высокую температуру плавления¹⁵⁷. Он плавится при 160—170°, имеет удельный вес, колеблющийся от 0,842 до 0,914, в зависимости от степени его кристалличности. Изотактический полипропилен имеет спиральное расположение боковых групп¹⁵⁸, как это показано на рис. 18.

На рис. 19 показан внешний вид модели макромолекулы полипропиlena¹⁵⁸. Полипропилен предложен в качестве исходного материала для

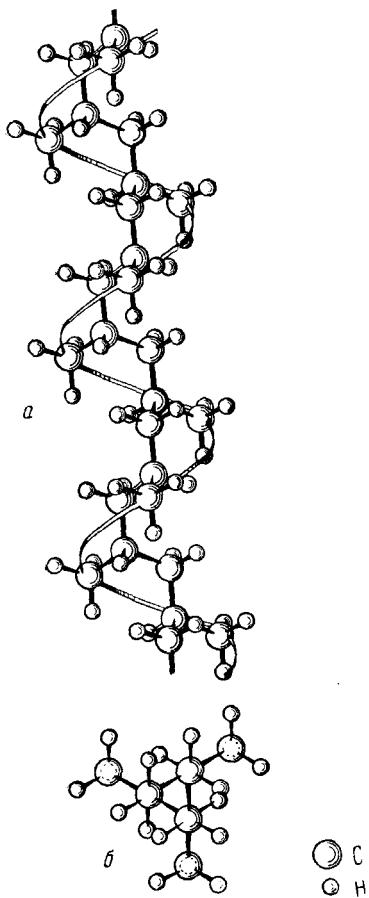


Рис. 18. Конформация макромолекулы изотактического полипропиленена. *а* — вид сбоку, *б* — вид сверху.

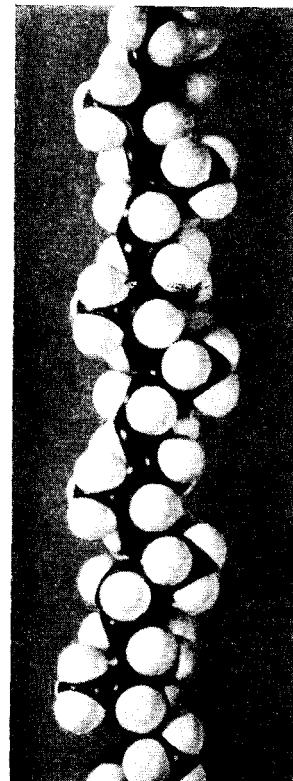


Рис. 19. Внешний вид модели макромолекулы изотактического полипропиленена.

синтетического волокна. Волокно из полипропиленена отличается большой прочностью и не уступает в этом отношении другим синтетическим волокнам¹⁵⁸, как это показано на рис. 20.

Из полипропиленена изготавливают трубы, могущие работать до температуры 100°. Прочность этих труб значительно больше, чем таких же труб из полиэтилена¹⁵⁹. Полипропилен известен в Италии под названием «моплен», в США «профакс», а в ФРГ «хостален».

Гомологи этилена при полимеризации с катализаторами Циглера дают полимеры, свойства которых указаны в табл. 5.

Как видно из табл. 5, большинство этих высокополимеров имеют высокие температуры плавления, представляют кристаллические вещества с

большой механической прочностью и несомненно найдут широкое применение в технике.

Кроме изотактического полипропилена получены и другие изотактические полимеры, которые отличаются более высокими температурами плавления, чем соответствующие им атактические полимеры²⁰.

В настоящее время получены изотактические полимеры стирола¹⁶¹, метилметакрилата⁴², винилхлорида⁴³ и др.⁴³.

Интересной особенностью стеро-регулярной полимеризации, протекающей в присутствии алкилалюминиевых катализаторов, как уже отмечалось ранее (см. стр. 576), является возможность получения трех типов высокополимеров, отличающихся своей конформацией (изотактические, синдиотактические и атактические). На рис. 21 приведены структуры указанных трех типов полимеров и показано отличие их друг от друга.

Рис. 20. График изменения удлинение — нагрузка для различных синтетических волокон. 1 — нейлон, 2 — дакрон, 3 — орлон, 4 — полипропилен.

В табл. 6 приведены для сравнения свойства изотактических и атактических полимеров.

Изотактические полимеры представляют собой новый класс высокомолекулярных соединений весьма интересный в практическом отношении, так как эти полимеры отличаются высокой теплостойкостью и боль-

ТАБЛИЦА 5
Свойства некоторых полиуглеводородов^{8, 160}

Название	Структура звена	T _{п. п.} °С	Плотность, г/см ³
Полиэтилен	—CH ₂ —CH ₂ —	130—138	0,95—0,96
Полипропилен	—CH ₂ —CH— CH ₃	165—175	0,90—0,92
Поли- α -бутилен	—CH ₂ —CH— CH ₂ CH ₃	126—128	0,91—0,92
Полиамилен	—CH ₂ —CH— (CH ₂) ₂ CH ₃	75—80	0,87
Поли-3-метилбутен-1	—CH ₂ —CH— C ₄ H ₉	245—300	0,90
Поли-4-метилгексан-1	—CH ₂ —CH— C ₅ H ₁₁	188	—

шой механической прочностью по сравнению с соответствующими атактическими полимерами^{8, 20}. Это объясняется тем, что стеро-регулярные полимеры легко упаковываются благодаря правильному расположению боковых групп, в отличие от атактических полимеров, у которых боковые группы мешают плотному расположению макромолекул, как это показано на рис. 22.

Регулярное строение цепи облегчает кристаллизацию полимера, поэтому большая часть макромолекул входит в состав кристаллической фазы, количество же аморфной фазы, которая заполняет промежутки между кристаллами, невелико. На рис. 23 показано строение кристаллического полимера.

Натта и сотрудники^{162, 163} сообщили о получении стереоблочных полимеров пропилена, в молекуле которых имеются изотактические и атактические блоки. Такие полимеры плавятся в более широком интервале температур (100—170°), обладают большим удлинением (100—200%) и меньшим модулем упругости, чем изотактические полимеры (рис. 24).

Михайлов, Файнберг и Горбачева¹⁶⁴ выделили стереоблочные полимеры пропилена экстракцией гентаном и показали, что подобное строение специфично для полимеров, получаемых в стереорегулярной полимеризации.

Сополимеры этилена и пропилена, полученные Натта, оказались очень интересными, так как они обладают эластичными свойствами и дают очень хорошие и дешевые каучуки, известные под названием С-23 (Италия). Они имеют такую же упругость, как натуральный каучук, высокую прочность на растяжение и большое относительное удлинение¹⁶⁵.

Вместе с тем они очень устойчивы к действию озона и других окислителей.

Очень интересным является изотактический полимер винилциклогексана (т. пл. 300°)

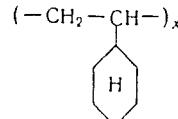


ТАБЛИЦА 6

Название	Т. пл. °С	
	изотактический	атактический
Полипропилен	170	80
Полистирол	220	80
Полиметилметакрилат	200	115

Перспективной областью применения изотактических полимеров и полиэтилена является изготовление синтетического волокна. Эти волокна отличаются большой прочностью как в сухом, так и во влажном состояниях¹⁶⁰.

Такой давно известный высокополимер, который производится в больших масштабах, как полистирол, отличается следующими положительными качествами: прозрачностью, хорошими электроизоляционными свойствами и др., однако он имеет крупный недостаток, заключающийся в присущей ему хрупкости, вследствие низкой ударной вязкости. Этот недостаток удается устранить, получая сополимеры стирола с другими мономерами. Именно этим объясняется появление ряда сополимеров стирола, которые приобрели практическое применение. Из их числа нужно

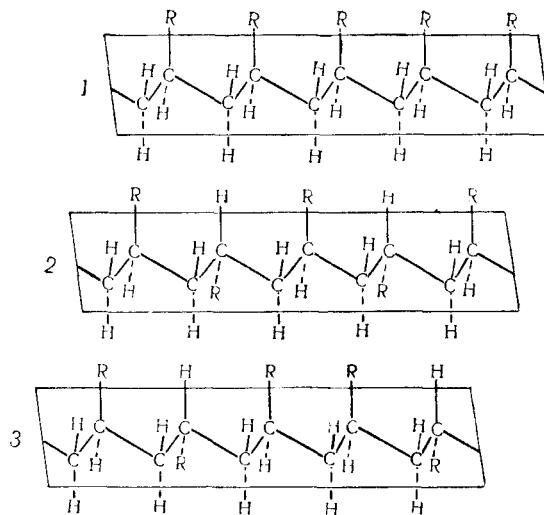


Рис. 21. Плоскостная схема строения цепей полимеров α -олефинов. 1 — изотактического, 2 — синдиотактического, 3 — атактического. Пунктирными линиями соединены атомы и группы, находящиеся под плоскостью.

указать на сополимеры стирола с акрилонитрилом, метакрилонитрилом, или метилметакрилатом, содержащие 15—20% одного из этих мономеров, и на тройной сополимер стирола с акрилонитрилом и бутадиеном.

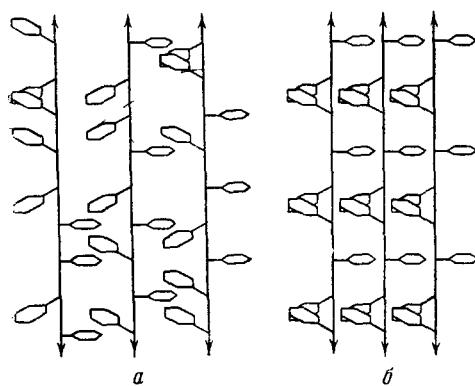


Рис. 22. Схема взаимного расположения боковых групп при тесной упаковке у атактического (нерегулярного) полимера стирола (а) и у изотактического полистирола (б).

пламени с температурой, превышающей 2200° ¹⁶⁰.

Сополимер стирола с метилметакрилатом (церлон 150) представляет собой термопластичный материал, обладающий высокой прозрачностью, хорошей прочностью, термо- и светостойкостью¹⁷⁰. Сополимер стирола

тройной сополимер обладает хорошей стойкостью к удару, повышенной твердостью, высокой прочностью и устойчивостью к действию химических агентов и применяется для изготовления труб, фитингов и т. п.¹⁶⁶, этот сополимер известен под названием «криластик»¹⁶⁷. Трубы, изготовленные из криластика, пригодны для транспортировки горячей воды и пара среднего давления¹⁶⁸.

Тройной сополимер акрилонитрил-бутадиен-стирол был выбран как материал для замены латуни при изготовлении гильз для пушек. Он имеет плотность вдвое меньше, чем плотность латуни и показал хорошие результаты при давлении от 420 до $2450 \text{ кг}/\text{см}^2$ и минутном действии

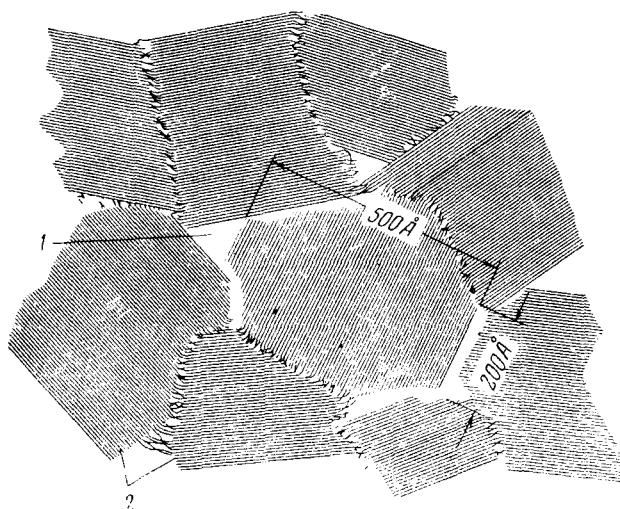
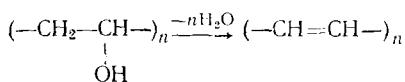


Рис. 23. Структура кристаллического полимера. 1 — аморфные области, 2 — кристаллические области.

с акрилонитрилом (полистирол 51 или стирил 767) обладает более высокой твердостью, ударной прочностью, износостойкостью и стойкостью к действию растворителей^{171, 172}. Эти сополимеры отличаются значительно большей прочностью и меньшей хрупкостью, имеют ударную вязкость в 5 раз выше, чем обычный полистирол.

Интересными полупроводниковыми свойствами обладает полиуглеводород, получаемый в результате нагревания поливинилацетата или обработки поливинилового спирта крепкой серной кислотой. Образующийся в результате этого продукт можно назвать «полиметин» или «полиэтин» в соответствии с его строением¹⁷³:



Он применяется для изготовления поляроидов и выдерживает нагревание до 600°.

2. Галоидопроизводные полиуглеводородов — следующая группа высокомолекулярных соединений. Помимо таких широко и давно известных представителей этой группы, как поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, политетрафторэтилен и политрифторметилхлорэтилен в последнее время получен ряд новых соединений этого типа, а упомянутые соединения нашли ряд новых областей применения. Выпущены новые виды волокна из поливинилхлорида — тревирон (Япония) и из поливинилиденхлорида — розан (США).

Хлорированный поливинилхлорид, неправильно называемый иногда «перхлорвинилом», нашел применение для изготовления синтетического волокна хлорин, ацетохлорин и винитрон^{175, 175}. Ацетохлорин получают из смеси хлорированного поливинилхлорида с ацетилцеллюлозой (15%), а винитрон с нитроцеллюлозой (30%)¹⁷⁴.

Среди хлорпроизводных полиуглеводородов далее нужно указать хлорированный полиэтилен (иногда неправильно называемый перхлорэтилен) и сульфохлорированный полиэтилен. Хлорированный полиэтилен, в зависимости от способа хлорирования, представляет собой продукт, плавящийся в интервале температур 40—90°. Он применяется, подобно поливинилхлориду, для изготовления электроизоляционных материалов и других целей. Сульфохлорированный полиэтилен получается при обработке полиэтилена смесью хлора с сернистым ангидридом. Лучшими свойствами обладает продукт, содержащий 27% хлора и 1,5% серы, в котором имеется одна хлорсульфоновая группа на 90 атомов углерода и один атом хлора на каждые семь атомов углерода. Это способный вулканизироваться каучукоподобный материал, называемый хайлалон; он применяется для изготовления резиновых композиций, различных покрытий и т. п.⁸.

Кренцель, Топчиев и Ильина¹⁷⁶ получили хлорированный и сульфохлорированный полипропилен, которые представляют большой интерес как новые полимерные материалы.

Другими представителями этой группы полимеров являются — фторпроизводные. Эти соединения — наиболее термостойкая группа органических полимеров. Наиболее важный полимер этого типа — политетрафторэтилен (трафлон), который давно применяется как термостойкий материал, очень стойкий к химической коррозии, за что и приобрел образ-

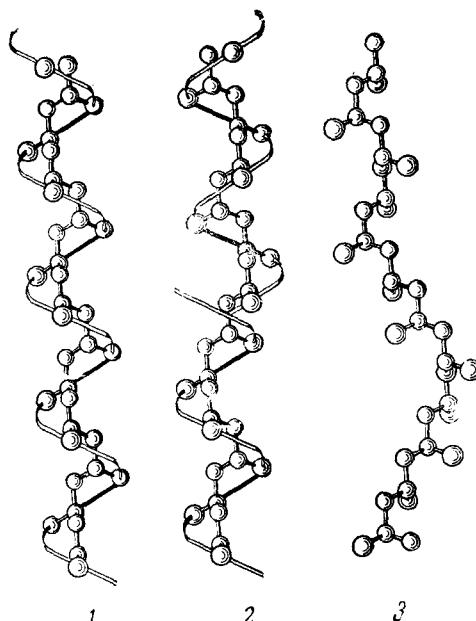


Рис. 24. Пространственная схема строения макромолекулы изотактического полимера (1); полимера, в котором чередуются изотактические и синдотактические звенья (2), и атактического полимера (3)

ное название «органическая платина». Производство политетрафторэтилена в США составляет 2000 т в год¹⁷⁷. В последнее время политетрафторэтилен приобрел новую область применения в текстильной промышленности для изготовления синтетического волокна¹⁷⁸. Это волокно и ткань из него отличаются большой химической и термической стойкостью. Фторопласт применяется для изготовления пленки, служащей для магнитной записи звука и изображения¹⁷⁹.

Новый материал дулоид представляет собой керамическое волокно (50% кремнезема и 50% глинозема), которое покрывают политетрафторэтиленом и затем формуют в гомогенные листы. Этот материал нашел применение для прокладок там, где политетрафторэтилен не может применяться из-за больших давлений, например, во фланцах трубопроводов¹⁸⁰.

Роговин описал волокно — фторлон, отличающееся высокой теплостойкостью. Это волокно получается из сополимера акрилонитрила с винилиденфторидом^{181, 182}.

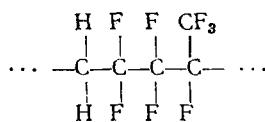
Сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (тефлон 100Х) легче обрабатывается, чем политетрафторэтилен¹⁸³, он прессуется в листы при 300—350° без заметного разложения, имеет высокую упругость и прозрачен в относительно толстых слоях¹⁸⁴. Из него изготавливают трубы, пленки, сосуды и другие изделия. Размягчается он при 285° и может применяться в интервале температур от —185 до +203°.

Широкое применение имеет также политрифторметилен¹⁷⁷.

В последнее время появился ряд новых полимерных фторидов. Поливинилфторид (—CH₂—CHF—)_n (полимер Е) представляет собой новый полимер, отличающийся высокой термостойкостью. Он плавится при температуре выше 200° и, благодаря высокой прочности и сравнительной доступности, найдет, очевидно, широкое применение^{177, 182}.

В настоящее время выпускается пленка из поливинилфторида, отличающаяся большой устойчивостью к действию кислот, щелочей и растворителей¹⁸⁵. Пленка может применяться в интервале температур от —100 до +200°. Диэлектрическая постоянная=7,5. По своей прочности она превосходит майлар¹⁸².

Большое развитие получили фторкаучуки на основе сополимеров фторированных этиленов. Весьма теплостойким каучуком является сополимер винилиденфторида с гексафторпропиленом (Витон А)^{186, 187}.



Температура размягчения его ~300°¹⁸².

Характерной особенностью Витона А является высокая термостойкость¹⁷⁷. Изделия из него в сухом воздухе выдерживают длительное нагревание при 315°, а в масле и других растворителях при 200°. Витон А можно обрабатывать на обычном оборудовании¹⁸⁸. В табл. 7 указана температура и время старения в термостате с циркуляцией воздуха, при котором полностью сохраняются эластические свойства вулканизата (удлинение не менее 100%)¹⁸⁸.

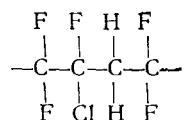
Витон А сохраняет свою эластичность до —70°¹⁸². Он находит применение для изготовления мембран в газовых насосах, воздухопроводов для подачи горячего воздуха и рукавов для перекачивания горячих жидкостей. В смеси с эпоксидными смолами его применяют для связывания керамики с целью получения материала,

ТАБЛИЦА 7

Температура, °C	Время, часы
200	2400
228	1000
255	250
282	72
310	24

применяемого при высоких температурах. Вулканизация Вигона А осуществляется при помощи аминов или перекисей, а также излучения высокой энергии.

Далее, интересен сополимер хлортрифтогтилена с винилиденфторидом:



Он представляет собой каучук, известный под названием Кель-Ф (Kel-F). Его термостойкость выше 300°. Он имеет высокую прочность, высокое сопротивление к истиранию, устойчив к действию масел, топлив и азотной кислоты, набухает в эфирах¹⁸⁶.

Сополимер винилфторида с гексафторпропиленом также обладает свойствами весьма термостойкого каучука¹⁸⁹.

Описаны новые полимеры перфторалкилпропиленов¹⁹⁰, перфторалкилакриламидов¹⁹¹ и полипентафторстирола¹⁹².

3. *Кислородные производные полиметилена*. Давно известный поливиниловый спирт нашел новую область применения для изготовления синтетического волокна, известного под названием куралон (Япония) или винилон (СССР, США).

Ушаков разработал способ получения волокна винилон из поливинилового спирта¹⁹³. Это волокно отличается выдающейся прочностью на разрыв и высокой гидрофильностью.

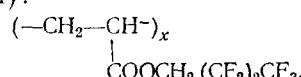
Ушаков¹⁹⁴ получил сополимеры винилацетата с кротонамидом или метилолкротонамидом, которые при нагревании легко дают пространственные сшивки, что интересно для получения синтетического волокна повышенной прочности и для других целей.

В группе акриловых полимеров получен ряд новых соединений. Прежде всего, нужно отметить изотактические и синдиотактические полимеры акрилатов.

Фокс и другие⁴⁶ получили стереорегулярные полимеры метилметакрилата в присутствии флуоренонитрила в растворе. Температуры стеклования и плавления их приведены в табл. 8.

Изотактический полизопропилакрилат⁴¹ является кристаллическим веществом и плавится при 162°.

Помимо давно известных полимерных эфиров акриловой и метакриловой кислот, в настоящее время появилось много новых полимеров и сополимеров этого ряда. Среди них нужно отметить такие соединения, как полимерные эфиры акриловой или метакриловой кислот и различных фторированных одноатомных спиртов. Эти полимеры обладают эластическими свойствами и высокой химической стойкостью, так как основная полимерная цепь окружена достаточно длинными фторированными группами, которые защищают ее от внешних воздействий. Практическое применение находит полигептафторбутилакрилат (фторкаучук F4):

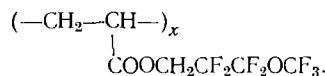


Он устойчив до 300° и обладает высокой прочностью, термостойкостью, бензомаслостойкостью¹⁷⁷.

ТАБЛИЦА 8
Температуры плавления и стеклования стереорегулярных полимеров метилметакрилата

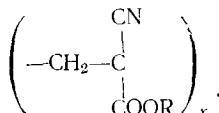
Название полимера	Температура стеклования, °C	Температура плавления, °C
Изотактический	115	200
Синдиотактический	45	160
Стереоблоковый	60—95	170

Интересен также политрифторметоксигексафторпропилакрилат (фторкаучук EF4)¹⁷⁷:



Он имеет лучшие показатели, чем предыдущий, при низких температурах¹⁸⁶.

4. *Азотистые производные полиметилена*. Интересными свойствами обладают полимерные эфиры *α*-цианакриловой кислоты

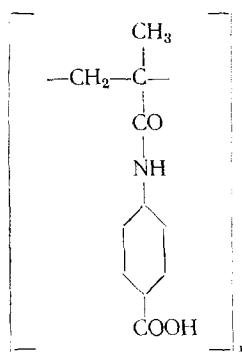


Они нашли применение в качестве kleев, отличающихся способностью очень прочно склеивать разнообразные материалы. Для этой цели рекомендованы β -метоксиэтиловый и β -этоксиэтиловый эфиры *α*-цианакриловой кислоты. Эти kleи не содержат растворителей и быстро отверждаются при обычной температуре прямо в kleевом шве¹⁹⁵. Винилidenцианил, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})_2$ нашел применение в виде сополимера с винилацетатом для изготовления синтетического волокна — дарлан¹⁹⁶.

Наконец, укажем на все расширяющееся применение полиакрилонитрила для изготовления синтетического волокна — орлон и нитрон или зефран¹⁹⁷, являющихся полноценными заменителями шерсти. Показана возможность получения волокна также из полиметакрилонитрила¹⁹⁸.

Ряд сополимеров акриловых производных находит применение для изготовления синтетического волокна. Так, предложено изготавливать волокно из сополимера акрилонитрила с метилакрилатом (волокно креслан или куртель)¹⁹⁹, из сополимера акрилонитрила с винилацетатом (волокно верел)²⁰⁰, из сополимера акрилонитрила с винилиденхлоридом (волокно верел или санив)^{200, 201}. Сополимер акрилонитрила с метакриламидом (5—10%) дает прочное, хорошо окрашивающееся волокно²⁰².

Новыми производными метакриловой кислоты являются синтезированные Котоном²⁰³ полимеры N-карбоксифенилметакриламидов, имеющие высокие температуры стеклования ($\sim 200^\circ$)



5. *Ненасыщенные полиуглеводороды*. В группе полимеров диеновых соединений, которые в большинстве случаев представляют каучукоподобные материалы, имеется значительный прогресс. Эта группа полимеров, кроме натурального каучука, была представлена ранее полибутадиеном (натрийбутадиеновый каучук), полихлоропреном, а также сополимерами бутадиена со стиролом или с акрилонитрилом.

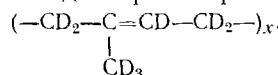
В настоящее время появились полимеры изопрена, разработанные в СССР Коротковым с сотрудниками²⁰⁴ ($-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}-\text{CH}_2-$)_x, получаемые в присутствии литийорганических соединений. Эти полимеры

не только по составу, но и по своим физическим и механическим свойствам весьма сходны с натуральным каучуком и представляют собой «синтетический натуральный каучук». Этот каучук называется СКИ. В США он называется америпол²⁰⁵, или корал²⁰⁶, или натсин²⁰⁷.

Полиизопрен, полученный в присутствии алкиллитиевых катализаторов, содержит 90% и выше звеньев, связанных в положении-1,4 и имеющих *цис*-конфигурацию^{15, 23, 45, 204, 206–208}.

Аналогичные продукты получены в присутствии катализатора Циглера^{205, 207, 209, 210}. В этом случае также получается полиизопрен, дающий вулканизаты, по своим свойствам близкие к вулканизатам натурального каучука²⁰⁹. Интересной особенностью этого полиизопрена является узкое распределение по молекулярным весам²¹¹. Это распределение не зависит от глубины превращения. Этот вид каучука получает большое развитие, и к 1965 г. 25% каучуков, производимых в СССР, будут представлять полимеры изопрена²¹². Они применяются для изготовления автошин и других изделий, ранее изготавливавшихся из натурального каучука, который они полноценно способны заменить²⁰⁹. Пробег опытных автомобильных шин, содержащих СКИ, показал его высокие качества, мало уступающие натуральному каучуку²¹³.

Исходя из дейтероацетона и дейтероацетилена получен новый каучукоподобный полимер — полидейтероизопрен²¹⁴:



Большой интерес представляет полимер бутадиена, полученный с катализаторами Циглера. В этом случае получается, как показал Натта¹³, поли-*цис*-1,4-бутадиен весьма однородного строения. Этот полимер отличается высокоэластическими свойствами, превосходя в некоторых отношениях даже натуральный каучук²¹⁵. Он известен под названием «каучук *цис*-1,4». Испытание шин, изготовленных из полимеров *цис*-1,4-бутадиена (каучук *цис*-1,4), показало, что износостойкость протектора на 30–40% выше, чем при применении натурального каучука. Отмечено, что в случае шин, используемых грузовыми машинами, наблюдается меньшее теплообразование²¹⁵.

Полимеры бутадиена, в зависимости от способа сочетания звеньев 1,2 или 1,4, а также от наличия геометрической изомерии, могут быть построены различно. На рис. 25 приведены плоскостные схемы четырех изомерных полимеров бутадиена.

Из их числа наиболее интересным как каучук, является полибутадиен-1,4-*цис*, конформация цепи которого изображена на рис. 26. Другие полимеры бутадиена, конформация которых показана на рис. 27, 28, 29, не представляют интереса как каучуки, однако они интересны с других точек зрения.

Весьма интересным видом каучуков являются карбоксилатные каучуки, представляющие сополимеры дивинила и других мономерных диолефинов, получаемые в эмульсии с мономерами типа акриловой или метакриловой кислоты^{216, 217}. Они могут быть получены также путем добавления к готовому синтетическому или натуральному каучуку в растворе, латексе или при обработке на вальцах таких веществ, как тиогликолевая кислота, малеиновый ангидрид или акриловая кислота²¹⁷. Долгоплоск и Тинякова²¹⁸ получили карбоксилатный каучук при сополимеризации метакриловой кислоты с бутадиеном или изопреном. Благодаря наличию свободных карбоксильных групп, карбоксилатные каучуки могут вулканизоваться не только серой, но и окислами металлов, а также диаминами. По механическим свойствам карбоксилатные каучуки превосходят обычные: они имеют более высокий модуль и прочность на разрыв и более стойки к озону. Применяются они для изготовления прочных kleев, а также для пропитки корда, тканей и бумаги.

Сополимеры бутадиена с 2-метил-5-винилпиридином, или метиленвинилпиридиновые каучуки отличаются высокой износостойкостью. В США они носят название «фильпрен»²¹⁹. Эти каучуки имеют более высокую прочность на разрыв и сопротивление надрыву и разрастанию порезов, чем

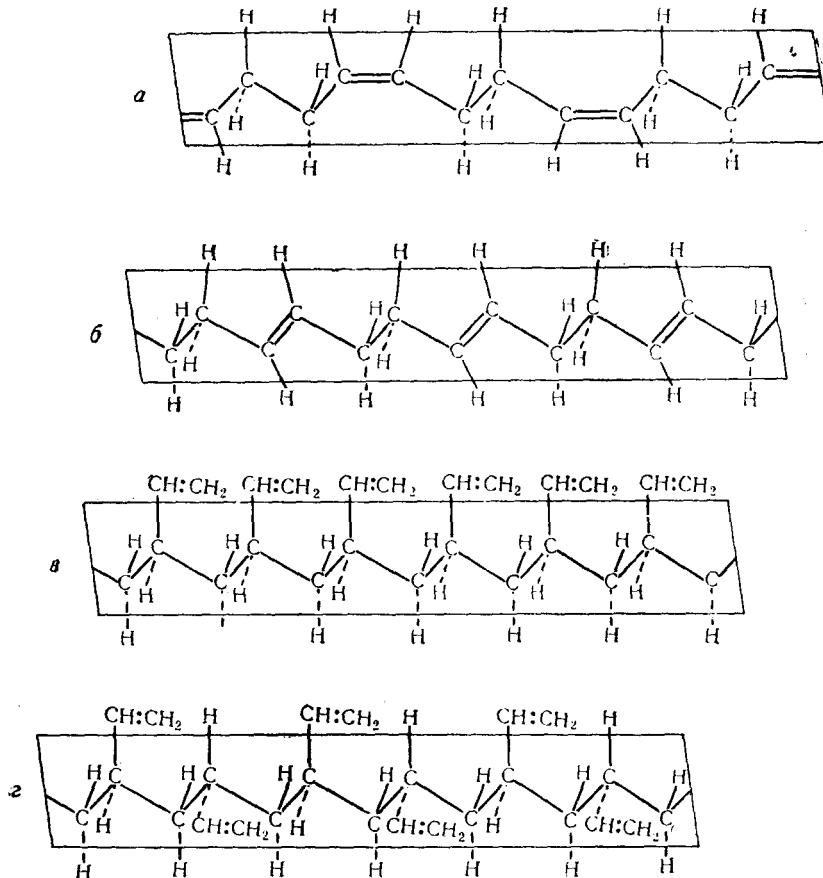
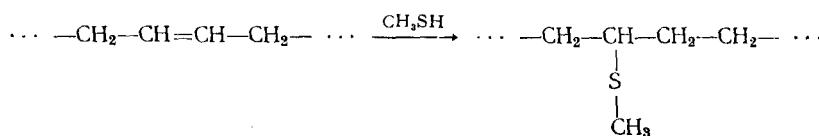


Рис. 25. Структура изомерных полимеров бутадиена: *а* — полибутадиен-1,4-*цис*, *б* — полибутадиен-1,4-*транс*, *в* — изотактический полибутадиен-1,2, *г* — синдиотактический полибутадиен-1,2

обычный бутадиенстирольный каучук²²⁰. По износостойкости вулканизаты метиленвинилпиридинового каучука почти в два раза превосходят резины из дивинилстирольного каучука, т. е. приближаются к полиуретановому каучуку²²¹.

Майер, Джиббс и другие²²² сообщают о новом классе эластомеров с разнообразными свойствами, которые получают путем обработки латексов бутадиенового, хлоропренового, бутадиенстирольного и других каучуков алкилмеркаптанами в присутствии инициатора (обычно изобисизобутиронитрила). При этом молекулы меркаптана присоединяются по двойным связям:



Полученные продукты отличаются повышенной насыщенностью, более устойчивы к действию озона, имеют повышенную теплостойкость, морозостойкость, стойкость к растворителям и к старению.

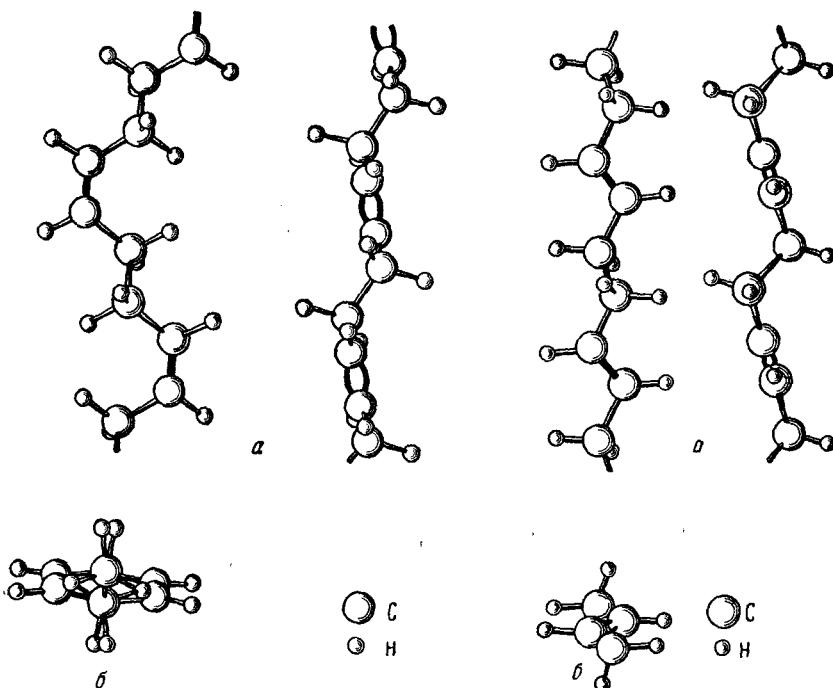


Рис. 26. Конформация цепи полибутадиена-1,4-цис. *а* — вид сбоку, *б* — вид сверху



Рис. 27. Конформация цепи полибутадиена-1,4-транс. *а* — вид сбоку, *б* — вид сверху

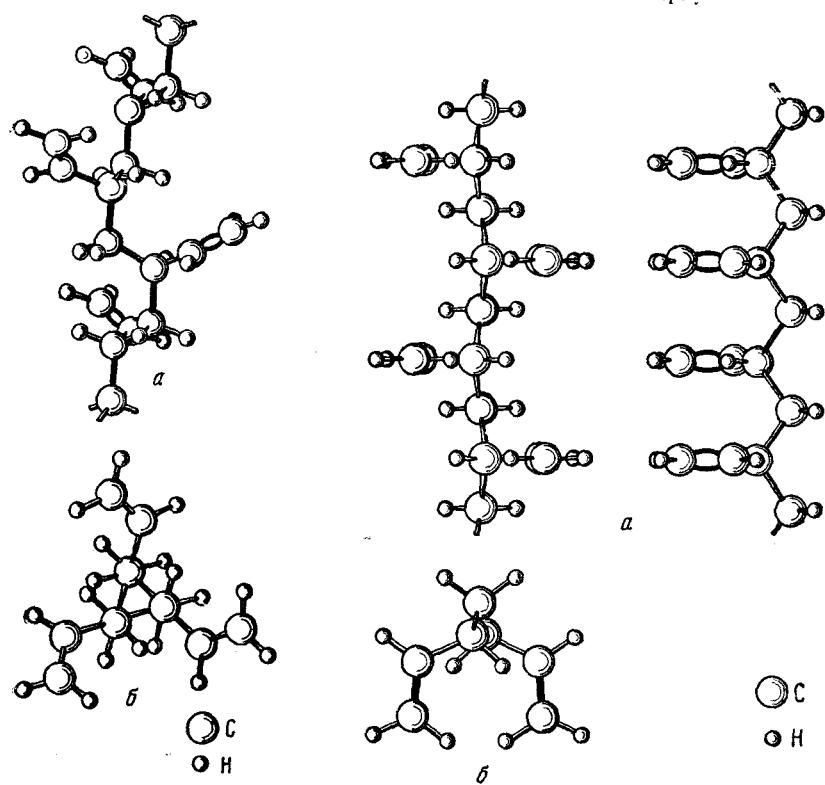
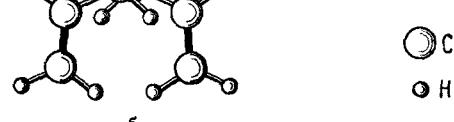


Рис. 28. Конформация цепи изотактического полибутадиена-1,2. *а* — вид сбоку, *б* — вид сверху

Рис. 29. Конформация цепи синдиотактического полибутадиена-1,2. *а* — вид сбоку, *б* — вид сверху



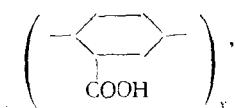
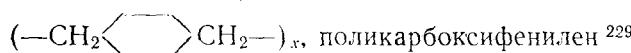
Полифторопрен ($-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$)_x является новым полимером²²³ и в отличие от полихлоропрена не обладает каучукоподобными свойствами.

Жидкий сополимер бутадиена со стиролом, со связью-1,2, предложен в качестве основы, вместо полиэфиров, для получения стеклопластиков, которые устойчивы к гидролизу²²⁴.

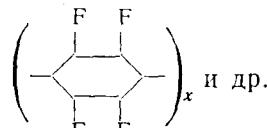
6. *Полимеры с циклами в цепи.* Среди этих полимеров классическим примером является фенолформальдегидная смола, которая по-прежнему привлекает внимание исследователей. С целью устранения присущего ей недостатка — хрупкости, предложено модифицировать ее, смешивая с такими полимерами как каучуки⁹¹⁻⁹³, полиамидные²²⁵, эпоксидные²²⁶ и другие смолы. На основе фенолформальдегидных смол изготавляются различные материалы для защиты от коррозии²²⁷.

Недавно Бурке и Руэтман²²⁸ описали получение линейных фенолформальдегидных полимеров путем поликонденсации *o*-хлорфенола с формальдегидом в автоклаве при 150° в присутствии *p*-толуолсульфокислоты в растворе бис-(β -этокси-этил)ового эфира. Эти полимеры способны давать волокно.

Большой термостойкостью и стойкостью к окислению отличаются полимеры, содержащие в цепи фенильные ядра, как например полифенилен²²⁹ ($-\text{C}_6\text{H}_4-$)_x, полифениленэтил или поликсилилен^{118, 119}

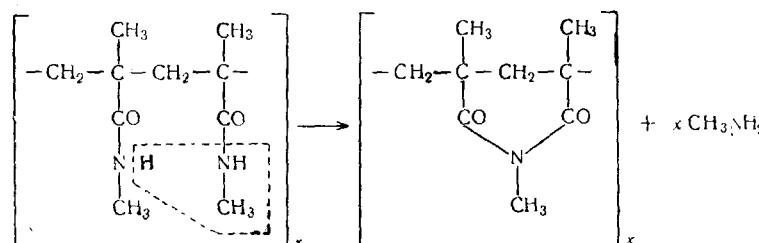


полидиизопропилбензол^{120, 121} $\left(-\text{C}\left(\text{CH}_3\right)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\left(\text{CH}_3\right)_2-$ _x), полиперфторфенилен¹⁹²

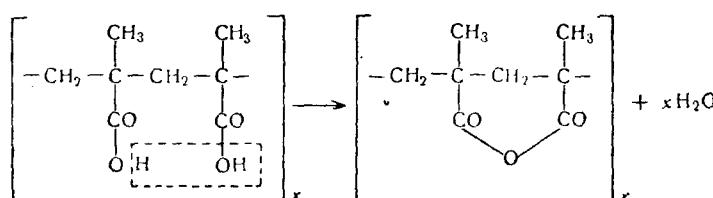


Вообще, введение циклов в цепь часто приводит к повышению термостойкости полимеров. Бреслер, Котон и другие¹¹⁷ показали это на примерах полиметилметакриламида и полиметакриловой кислоты.

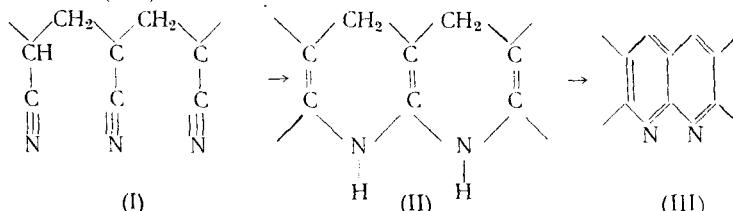
Полиметилметакриламид образует при нагревании кольца следующего строения:



а метакриловая кислота — ангидридные циклы:



Интересный продукт образуется из полиакрилонитрила при термической обработке. Для этого полиакрилонитрильное волокно нагревают на воздухе при 200° , в результате чего волокно чернеет, становится нерастворимым и не изменяется в пламени горелки. Как показал Хаутг²³⁰, при этом получается полимер, состоящий из конденсированных пиридиновых колец (III):



Топчиев и другие²³¹ исследовали продукты термического превращения полиакрилонитрила и показали, что они обладают полупроводниковыми свойствами. Волокна из этого полимера устойчивы при 400°. Они применяются для фильтрования крепкой серной или соляной кислот, растворов едкого натра и т. п.

Большой интерес вызывают в последнее время смолы, получаемые из фурфурола и ацетона. Они отличаются высокой термо- и хемостойкостью и нашли различное применение, в частности для изготовления бесцементного бетона²³².

В последнее время получены гибкие волокна и ткани, содержащие 99,9% графита²³³. Их получают карбонизированием довольно сложным путем таких углеродсодержащих материалов, как хлопок, вискоза и т. п., а затем превращают в графит, нагревая до 2980°. Таким образом можно превратить в графитную форму любой текстильный материал. Эти материалы пригодны для армирования пластмасс, применяемых в условиях высоких температур, для изготовления рукавных фильтров для горячих не окисляющих газов, оборудования для транспортировки коррозионно-активных жидкостей, высокотемпературной тепловой изоляции и т. д.

Б. ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

1. *Простые полиэфиры.* Рассмотрение гетероцетных полиэфиров мы начнем с группы простых полиэфиров. Ранее широко известен был лишь один представитель этой группы — полиэтиленоксид. Сейчас мы знаем ряд полимеров, принадлежащих к этой группе.

Полиформальдегид ($-\text{CH}_2-\text{O}-$)_x хотя известен давно, однако его не удавалось получить с достаточно высоким молекулярным весом, хотя Штаудингер²³⁴ еще в 1929 г. сообщил о получении полимеров формальдегида, способных образовывать волокно. В последнее время были получены высокомолекулярные полимеры формальдегида, которые оказались весьма интересными по своим свойствам²³⁵⁻²³⁸. Полиформальдегид имеет т. пл. 185°, уд. вес 1,25 и высокую механическую прочность²³⁶. Он легко кристаллизуется. Особенностью полиформальдегида является большая ударная прочность, что представляет большой практический интерес. Доступность исходных веществ и высокие механические свойства полиформальдегида приведут, несомненно, к тому что он в недалеком будущем завоюет обширную область применения²³⁶. Сейчас его применяют в производстве синтетического волокна, известного под названием «дельрин», которое имеет прочность 4 г/денье при удлинении 11%. Сравнительно низкая прочность синтетических волокон объясняется тем, что в волокне работает на разрыв только часть макромолекул, как это видно из рис. 30.

Особенностью процесса полимеризации формальдегида является необходимость применения очень чистого мономера, так как наличие даже

ничтожных количеств примеси мешает получению полимеров достаточно высокого молекулярного веса²³⁵, особенно вредно присутствие влаги. Для обезвоживания и очистки мономера применяют концентрированную серную кислоту. Катализаторами полимеризации являются



Рис. 30. Расположение макромолекул в волокне.

фтористый бор, триэтиламин, серный ангидрид, а также карбонилы железа, никеля, кобальта и такие металлоорганические соединения, как дифенилолово, трифенилвисмут, фенилмагнийбромид, гидрид кальция и т. п. Формальдегид поступает в растворитель (бензол), к которому добавлен катализатор, с такой скоростью, с какой происходит полимеризация. Образующийся полимер выпадет в осадок и отфильтровывается²³⁵. Полиформальдегид отличается большой прочностью. В табл. 9 приведены основные физические свойства дельрина.

Полиацетальдегид, пригодный для изготовления изделий из него, недавно синтезирован в Японии. Он получается полимеризацией ацетальдегида в присутствии катализатора из окиси алюминия²³⁹. Полиацетальдегид является эластомером, по своей теплостойкости превосходящим

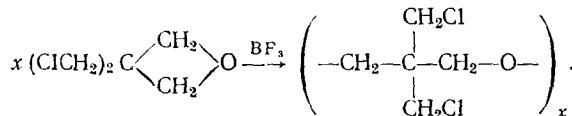
ТАБЛИЦА 9

Физические свойства дельрина²³⁶

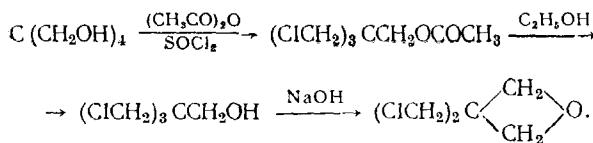
Свойства	Значения
Удлинение, %	
при 23°	16
при 70°	330
Удельная ударная вязкость, см.кг/см	
при 4,5°	6,55
при 23°	7,63
Предел прочности на растяжение, кг/см ²	
при 23°	700
при 70°	525
Модуль упругости при статическом изгибе, кг/см ²	
при 23°	28 700
Предел прочности при статическом изгибе, кг/см ²	
при 23°	990
Предел усталости при 23° и 100 %-ной относительной влажности, кг/см ²	
при 23°	350
Предел прочности на сдвиг, кг/см ²	
при 18,5 кг/см ²	666
при 4,62 кг/см ²	100
при 4,62 кг/см ²	170
Деформация под нагрузкой, % (140 кг/см ² при 50°)	0,5
Напряжение сжатия при 1 %-ной деформации, кг/см ²	364
Влагопоглощение, %	
при погружении в воду на 24 часа	0,4
и 50 % относительной влажности	0,2
Удельный вес	1,425
Твердость по Роквеллу, М94	120
Воспламеняемость, см/мин	2,8
Температура размягчения кристаллического полимера, °С	175
Температура текучести, °С	184
Коэффициент линейного расширения	0,000081
Теплопроводность ккал (м ²), ккал/м ² /°С/час/см	3,08
Удельная теплоемкость, кал/г	0,35

бутадиенстирольный каучук. Он вулканизируется под влиянием излучений.

Интересным новым полимером является полимер 3,3-бис-(хлорметил)-оксациклогубтана, носящий фирменное название «пентон». Он получается при полимеризации циклического эфира по следующей схеме²⁴⁰:



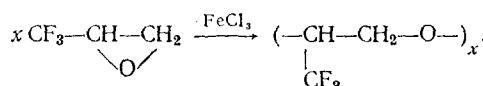
Исходный мономер синтезируют из пентаэритрита через ряд промежуточных стадий, показанных на следующей схеме:



Полимеризацию 3,3-бис-(хлорметил)-оксациклогубтана проводят в среде растворителя (метилхлорид, хлороформ), в присутствии фтористого бора при 0° и ниже²⁴¹. Пентон плавится при 180°. Температура стеклования его 7,5°. Из него можно изготавливать пленки, волокно, пластмассы путем шприцевания^{242, 243}.

Пентон представляет собой вещество, сходное с поливинилхлоридом, но более устойчивое к нагреванию и действию химических агентов.

Из числа других полимерных простых эфиров нужно отметить полимер 1,1,1-трифтор- ϵ , 3-эпоксипропана, получаемый в присутствии хлорного железа:



Он отличается высокой термостойкостью, нерастворим в углеводородах и галоидопроизводных²⁴⁴. Растворим в ацетоне.

Эпоксидные смолы представляют собой большую группу веществ, получаемых при реакции различных дифенолов с эпихлоргидрином и аналогичными окисями алкиленов²⁴⁵. Так, из двуокиси дициклогептадиена получаются смолы с термостойкостью до 300°. Легкость получения этих полимеров, их большая адгезия к различным материалам и высокая прочность изделий из них привели к широкому применению эпоксидных смол в различных областях²⁴⁶.

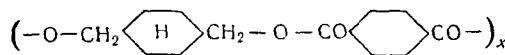
Большой интерес представляют эпоксидные смолы, модифицированные полиамида^{247, 248}. Они применяются в качестве пленкообразующих материалов или kleев. Интересны также смеси эпоксидных смол с фенолформальдегидными смолами²²⁶. В последнее время появились со-полимеры эпоксидных смол с кремнийорганическими смолами, сохраняющими механическую и электрическую прочность до 200—250°^{249, 250}.

2. Сложные полиэфиры давно нашли широкое применение в лакокрасочной промышленности, где они в виде алкидных смол составляют ~50% от всех применяемых пленкообразующих²⁵¹. В настоящее время известно огромное количество различных полиэфиров²⁵².

Сравнительно недавно был получен полиэтилентерефталат $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OOC} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CO}-)_x$, который под названием лавсан, терилен, дакрон, майлар, мелинекс и др. получил применение для производства синтетического волокна и пленок, отличающихся выдающейся прочностью и термостойкостью. Пленка из лавсана отличается исключительной прочностью и применяется как основа кинопленки, для электрополимеризации, а также в различных областях техники²⁵³.

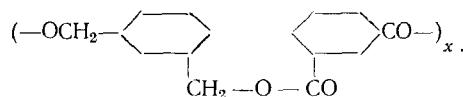
Для получения волокна предложен ряд сополимеров — смешанных полиэфиров, содержащих паряду с терефталевой кислотой и этиленгликолем также себациновую кислоту (10%)²⁵⁴, либо изофталевую кислоту (10—15%)²⁵⁵. Последний сополимер носит название «видена».

Недавно начато производство нового вида волокна (кодел) на основе полиэфира терефталевой кислоты с гидрированным *p*-ксилиленгликолем



Полиэфир плавится при 270°, выдерживает нагревание до 218°, он применяется в смеси с другими волокнами²⁵⁶, изделия из него не мнутся, не электризуются.

Для изготовления пленки предложен полиэфир изофталевой кислоты и гидрированного *m*-ксилиленгликоля (т. пл. 200°):



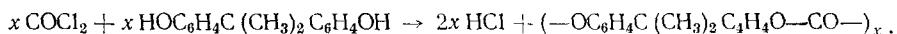
Каучукоподобными свойствами обладают полиэфиры фторированных гликолов и дикарбоновых кислот¹⁸⁶. Полигексафторпентаметиленадипинат $[-OCH_2(CF_2)_3CH_2OCO(CH_2)_4CO-]_x$ имеет рабочий интервал температур от —72 до +150°. Он по своим свойствам наиболее похож на натуральный каучук по сравнению с другими фторэластомерами. Он бензостоек¹⁷⁷, вулканизируется перекисями в присутствии сажи.

Интересный вид каучука представляют собой полиэфируретаны, получаемые реакцией 2,4-толуилидендиизоцианата с разветвленным сложным полиэфиром алифатической дикарбоновой кислоты (адипиновой и т. п.) и алифатического гликоля или смеси гликолов (бутиленгликоля, этиленгликоля, trimетилолпропана и т. п.) или же с простым полиэфиром достаточно большого молекулярного веса²⁵⁷.

Полиэфируретаны производятся в промышленном масштабе и называются адипрен (США), вулколлан (ФРГ), хемигум (Англия). Отличительной особенностью каучуков типа адипрена является исключительно высокое сопротивление истиранию, превосходящее все другие каучуки, поэтому главное применение полиэфируретаны имеют для изготовления протекторов шин и других деталей, подвергающихся трению^{258, 259}.

Лосев и Дацкевич²⁶⁰ получили ряд полиэфируретанов и установили, как изменяются их свойства в зависимости от природы исходных веществ.

Большой интерес представляют полиэфиры угольной кислоты и различных дифенолов — поликарбонаты. Поликарбонаты — новый вид полимеров, отличающихся высокой прочностью, теплостойкостью и особо выдающейся прочностью на удар²⁶¹. Наиболее распространенным продуктом из них является полимер, получаемый из фосгена и диана (*p,p'*-диокси-дифенил-2,2-пропана) по реакции:

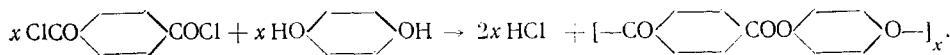


В процессе реакции добавляют фосфорные эфиры для получения бесцветного продукта.

Этот полимер известен под фирменным названием «Лексан»²⁶². Он представляет собой продукт с т. пл. 268°, размягчающийся при 140°, отличается высокой прочностью на удар, в 40 раз больше, чем у полистирола, применяется для изготовления пленки и, особенно, фотопленки, массивных изделий, электрической изоляции и т. п.

Очень интересны «полиарилаты», представляющие собой полиэфиры различных дикарбоновых кислот и дифенолов^{263—265}, они отличаются вы-

сокой термостойкостью, достигающей 500° , и обладают высокой механической прочностью. Получают их реакцией хлорангидридов дикарбоновых кислот с дифенолами:

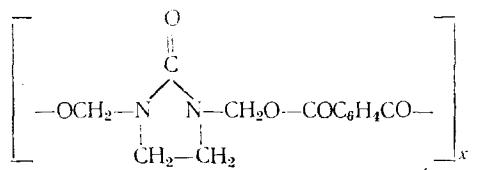


В табл. 10 приведены температуры плавления некоторых представителей полиарилатов.

Полиарилаты растворяются заметно только в тетрахлорэтане и не растворимы в воде и остальных органических растворителях. Получен ряд смешанных полиарилатов, свойства которых благодаря этому можно изменять в широком диапазоне^{264,265}. Получены также полиарилаты из различных фосфиновых²⁶⁶ кислот. Они отличаются негорючностью.

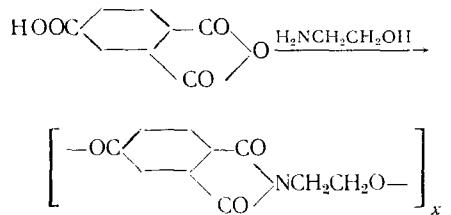
Коникс²⁶⁷ описал большое количество полиэфиров из бисфенолов строения, $\text{HO} \left\langle \text{---} \right\rangle \text{R} \left\langle \text{---} \right\rangle \text{OH}$ и дикарбоновых кислот, а также полиэфиры общей формулы $-\text{OC} \left\langle \text{---} \right\rangle \text{R} \left\langle \text{---} \right\rangle \text{COO} \left\langle \text{---} \right\rangle \text{R} \left\langle \text{---} \right\rangle \text{O}-$ с различными радикалами.

Некоторые из полиэфиров интересны своей высокой температурой плавления. К их числу принадлежит такой полиэфир терефталевой кислоты:

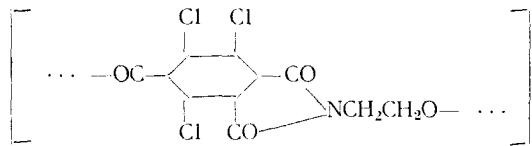


Он плавится при 340° .

Полиэфир тримеллитовой кислоты иmonoэтаноламина²⁶⁸ плавится при 350° . Схема его получения следующая:



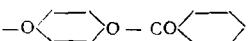
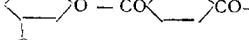
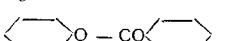
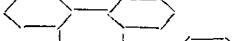
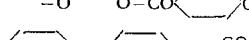
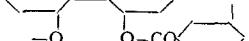
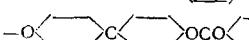
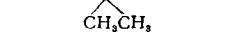
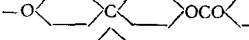
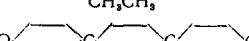
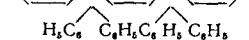
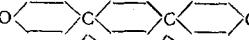
Еще более теплостойким является аналогичный полиэфир из хлорированной тримеллитовой кислоты:



Получено большое количество ди- и триаллиловых эфиров различных поликарбоновых кислот. Эти полиэфиры применяются вместе с полиэфирами ненасыщенных кислот при изготовлении стеклотекстолитов^{53,269}.

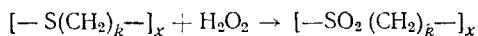
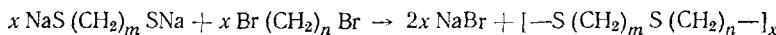
Сополимер полиэфира 1,3-бутиленгликоля и малеиновой кислоты со стиролом представляет значительный интерес в качестве электроизоляционного материала, отличающегося высокой дугостойкостью²⁷⁰.

ТАБЛИЦА 10
Температуры плавления полиарилатов²⁸³

Кислота	Дифенол	Структурная единица	Температура плавления, °C
Терефталевая	гидрохинон		выше 500
Изофталевая	гидрохинон		320
Терефталевая	резорцин		270
Изофталевая	резорцин		230
Терефталевая	<i>o,o'</i> -диоксидифенил		172
Изофталевая	<i>o,o'</i> -диоксидифенил		158
Терефталевая	<i>p,p'</i> -диоксидифенил-пропан		350
Изофталевая	<i>p,p'</i> -диоксидифенил-пропан		275
Терефталевая	<i>p,p'</i> -диоксигексафенилксилол		220
Изофталевая	<i>p,p'</i> -диоксигексафенилксилол		157
Терефталевая	1,7-диоксинафталин		230
Изофталевая	1,7-диоксинафталин		188
Терефталевая	1,6-диоксинафталин		выше 500
Терефталевая	1,5-диоксинафталин		выше 500
Терефталевая	1,5-диоксинафталин		выше 500

Отметим здесь же большой интерес к алкидным смолам на основе изофтальевой кислоты. Они дают более прочную и блестящую пленку, чем алкиды на основе фталевой кислоты²⁷¹.

3. *Полисульфоны*. Нетером²⁷² получен ряд полисульфонов по реакции:

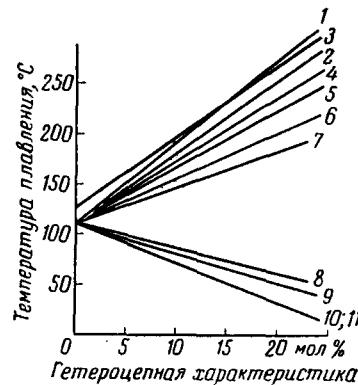


Полигексаметиленсульфон плавится при 220°. Из полисульфонов изготавливают волокна, по своей прочности не уступающие полиамидным. Они легко окрашиваются целлоновыми красителями.

4. *Полиангидриды*. Коникс²⁷³ получил полиангидриды ароматических дикарбоновых кислот типа: $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_x\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$. Полиангидриды оказались хорошими пленко- и волокнообразующими веществами, стойкими к действию кислорода в расплавленном состоянии и устойчивыми к влаге и водным растворам щелочей. Из них можно изготавливать волокно.

5. *Полиамиды* — следующая группа гетероцепных высокополимеров, подлежащих нашему рассмотрению. Прежде всего мы отметим общую зависимость между температурой плавления гетероцепных полиамидов и строением их цепи, установленную Коршаком и Фрунзе²⁷⁴. Они нашли, что между температурой плавления и числом метиленовых групп в звене-

Рис. 31. Изменение температур плавления в ряду:
1 — полимочевина, 2 — полиамиды с четным числом метиленовых групп в диамине и кислоте, 3 — то же по уточненным данным, 4 — полиамиды из диамида с четным и кислот с нечетным числом метиленовых групп, 5 — полиамиды из диаминов с нечетным и кислот с четным числом метиленовых групп, 6 — полиамиды из диаминов и кислот с нечетным числом метиленовых групп, 7 — полиуретаны, 8 — полиангидриды с четным числом метиленовых групп в звене, 9 — полиэфиры из гликолей и кислот с четным числом метиленовых групп, 10 — то же с нечетным числом метиленовых групп в кислоте, 11 — полиангидриды с нечетным числом метиленовых групп в звене



имеется зависимость, выражаемая уравнением: $y = ax + b$, где y — температура плавления полиамида, x — гетероцепная характеристика, представляющая отношение числа групп, включающих гетероатомы, к числу метиленовых групп в %, a и b — константы, характерные для каждого ряда полиамидов ($b = 110$). На рис. 31 приведены графики для ряда полиамидов, полиэфиров и полиангидридов, показывающие зависимость между температурой плавления и гетероцепной характеристикой²⁷⁵.

В табл. 11 приведены величины констант и уравнения для различных групп полимеров.

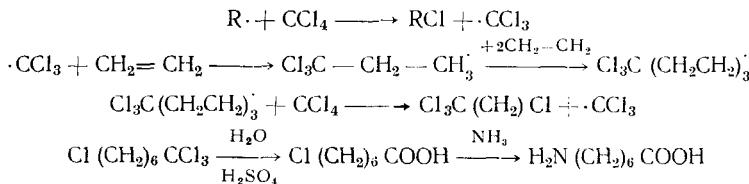
Ранее известными представителями гетероцепных полиамидов являются полигексаметиленадиинамид, известный под названием анид, найлон 66 и поликапролактам, называемый капрон, перлон, найлон 6. В настоящее время появилось много новых представителей этой группы, применяемых в качестве исходного вещества для синтетического волокна, а также как пленкообразующие и для получения пластмасс²⁷⁶. Интересно, что слоистые пластики на основе фенольных смол, армированных полиамидным волокном, отличаются значительно лучшей теплостойкостью по сравнению с аналогичными стеклопластиками²⁷⁷.

В первую очередь нужно назвать оригинальное советское волокно энант, разработанное Стрепихеевым, Несмейновым, Фрейдлиной и другими исследователями, которое представляет собой новый вид синтетического волокна, изготавляемого из поли- ω -энантоамида $[-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-]_x$. Волокно энант отличается высокой прочностью на разрыв и, особенно, на двойные перегибы²⁷⁸.

ТАБЛИЦА 11
Уравнения для различных типов полимеров²⁷⁵

Группа полимеров	Уравнение
Полимочевины с четным числом метиленовых групп в звене	$y=8,4x+110$
Полиамиды с четным числом метиленовых групп в звене	$y=7x+110$
То же (по другим данным)	$y=7x+125$
Полиамиды из дикарбоновых кислот с нечетным и диаминов с четным числом метиленовых групп	$y=6,2x+110$
Полиамиды из дикарбоновых кислот с четным и диаминов с нечетным числом метиленовых групп	$y=5,6x+110$
Полиамиды из дикарбоновых кислот и диаминов с нечетным числом метиленовых групп	$y=4,5x+110$
Полиуретаны с четным числом метиленовых групп в звене	$y=3,5x+110$
Полиамиды с сульфидной серой в цепи	$y=3x+110$
Полиамиды с эфирным кислородом в цепи	$y=1,9x+110$
Полиангидриды с четным числом метиленовых групп в звене	$y=2,5x+110$
Полиэфиры с четным числом метиленовых групп в звене	$y=3x+110$
Полиэфиры с нечетным числом метиленовых групп в звене	$y=3,6x+110$
Полиангидриды с нечетным числом метиленовых групп в звене	$y=3,6x+110$

Несмейнов и Фрейдлина²⁷⁹ разработали оригинальный метод получения ω -аминоэнантовой кислоты, исходя из этилена путем теломеризации с четыреххлористым углеродом:

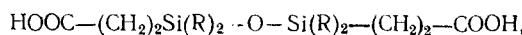


Одновременно с ω -аминоэнантовой кислотой в этой реакции образуются ω -аминопеларгоновая и ω -аминоундекановая кислоты, используемые для получения двух новых видов синтетического волокна: пеларгона $[-\text{NH}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-]_x$ и ундекана $[-\text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}-]_x$ (Рильсан)²⁷⁸.

Среди большого количества полиамидов, содержащих серу в цепи, полиамид из тиодивалериановой кислоты и гексаметилендиамина (т. пл. 180°) оказался пригодным для получения волокна²⁸⁰. Волокно из этого полиамида обладает повышенной эластичностью и представляет большой интерес для изготовления штапельного волокна²⁸¹ ввиду доступности тиодивалериановой кислоты, получаемой из этилена и четыреххлористого углерода²⁸².

Предложено получать волокно из полипирролидона²⁸³. Такое волокно известно под названием найлон-4. Оно сильнее поглощает воду и легче окрашивается чем найлон-6 или 66.

Синтезирован ряд полиамидов, содержащих в цепи силоксановые группировки из кислот строения:



где $R=CH_3, C_6H_5$. Эти полиамиды отличаются каучукоподобными свойствами²⁸⁴.

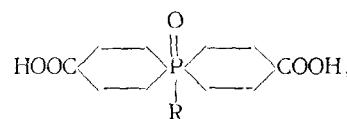
Синтезирован ряд полиамидов из *p*-ксилилендиамина и дикарбоновых кислот, отличающихся высокими температурами плавления²⁸⁵. Применение для получения полиамидов *транс*-изомеров гидрированных диаминов позволяет получить очень высокоплавкие полиамиды²⁸⁶, в то время как *цик*-изомеры дают аморфные более низкоплавкие полиамиды.

Получен ряд высокоплавких полиамидов из терефталевой и изофтальевой кислот с алифатическим и гидроароматическими диаминами²⁸⁷.

Получено большое количество сополимеров — смешанных полиамидов, которые нашли применение как исходные материалы для изготовления синтетического волокна (трелоны)²⁸⁸ и как пленкообразующие (анид Г-669²⁸⁹ и др.). Недавно найден хороший растворитель для полиамидов — трифторэтиловый спирт²⁹⁰.

Федотова, Скриченко и Лосев²⁹¹ реакцией диаминов с динозицинатами получили ряд полимочевин...—CO—NHRNH—COR'—..., которые представляют собой прочные материалы с высокими диэлектрическими свойствами.

Интересные фосфорорганические полиамиды получены при поликонденсации диаминов с карбоксилосодержащими окисями фосфинов, как например:



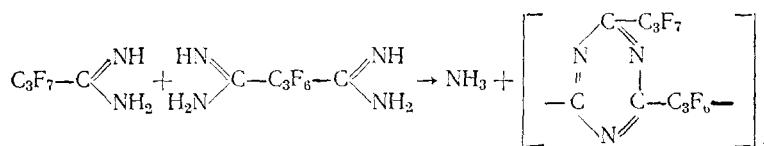
где $R=CH_3$ или C_6H_5 . Эти полимеры способны к волокнообразованию и совершенно не горючи²⁹²⁻²⁹⁴.

Большое применение получили композиции полиамидов с эпоксидными^{247, 248}, фенолформальдегидными²²⁵, мочевино- или меламиноформальдегидными смолами, хлорсульфированным полиэтиленом и др. в качестве покрытий, клеев и т. п.^{247, 295}.

Описано применение полиамидов для изготовления слоистых асбестопластиков, выдерживающих температуру выше 1000° в течение 5 минут²⁹⁶.

Все большее внимание исследователей привлекают синтетические полипептиды, получаемые разложением карбандиидов — α -аминокислот и других соединений. Эти исследования все больше приближают нас к синтезу белков, являющихся носителями жизненных процессов живых существ. Однако получение белков, аналогичных тем, какие имеются в организмах, несомненно, представляет очень сложную задачу, так как 20 аминокислот, встречающихся в природных белках при молекулярном весе в 100 000 (что соответствует, приблизительно, коэффициенту полимеризации 1000), могут дать 10^{1200} различно построенных молекул. Для того чтобы дать представление об этой цифре, укажем, что число атомов в земном шаре составляет лишь 10^{50} .

Очень интересный полимер, отличающийся эластичностью и высокой термостойкостью, был получен Брауном¹⁸⁶ при совместном пиролизе перфтормоноамидина и перфтордиамидина:

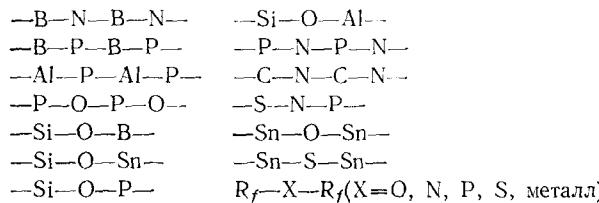


Очевидно, цепь этого полимера содержит триазиновые кольца, соединенные перфтор trimetilenовыми группами. Этот полимер выдерживает нагревание до 540°.

Описан полимерный триазин, получаемый конденсацией пентаафторбензамидина с перфторфталилдиамидином¹⁹².

6. *Элементоорганические полимеры* представляют собой группу веществ, привлекающих все большее внимание исследователей, ищущих здесь материалы с высокой термостойкостью и другими качествами. Несмелянов^{145, 297} подробно рассмотрел различные элементы периодической системы с точки зрения возможности их использования для получения элементоорганических полимеров.

В последние годы изучаются различные полимерные системы с неорганическими цепями молекул²⁹⁸. Особенно большое внимание привлекают элементоорганические полимеры со следующими звеньями¹⁸⁶:

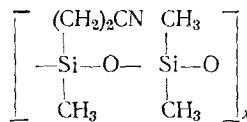


Координационные (хелатные) полимеры

Эти исследования имеют своей целью получение полимеров с высокой термостойкостью (500° и выше).

7. *Полисилоксаны*. Среди элементоорганических полимеров важнейшими являются кремнийорганические соединения, исследования по синтезу и применению которых развиваются очень интенсивно²⁹⁹. Эти соединения нашли широкое применение в виде силиконовых масел, каучуков и лаков³⁰⁰.

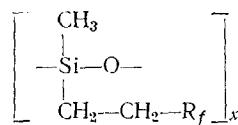
В последнее время появились новые виды кремнийорганических полимеров, в которых, благодаря введению нитрильных групп, достигнута высокая прочность материала. Это нитрилсиликоновые каучуки^{301, 302}, они содержат нитрильные группы в алкильном радикале, связанном с кремнием, и в общем виде могут быть изображены следующей формулой:



Они представляют собой сополимеры диметилсиликонового и метилцианэтилсиликонового каучуков. Возможны и другие комбинации. Эти каучуки весьма стойки к маслам и кипящим углеводородам, они набухают в 10 раз меньше, чем обычный метилсиликоновый каучук, и очень прочны в интервале температур от —70 до +260°.

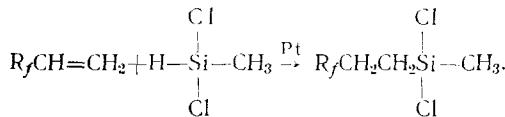
Очень интересным видом кремнийорганических полимеров являются фторсиликоны, содержащие фторированные алкильные группы у атома кремния. Их термическая устойчивость значительно выше, чем у алкилкремниевых соединений.

Фторсиликоновые каучуки имеют строение¹⁸⁶.



где $\text{R}_f = \text{CF}_3; \text{C}_2\text{F}_5; \text{C}_3\text{F}_7$.

Исходные мономеры получают присоединением метилдихлорсилана к олефину:

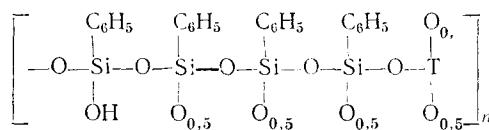


На основе этих мономеров выпускается фторсиликоновый каучук — полиметил-3,3,3-трифторпропилсилоксан (силастик — LS-53), обладающий хорошими показателями^{177, 303}. Точка хрупкости его — 68°, рабочая температура 200°, он отличается высокой маслостойкостью. Однако резины из фторсиликонового каучука имеют низкую прочность и поэтому они применяются для уплотняющих прокладок, рукавов, диафрагм, герметиков и т. п.

Значительный интерес представляют полимеры, получаемые из силианолов, содержащих такие ненасыщенные группы, как винильные³⁰⁴. Эти полимеры легче вулканизируются и дают более прочные каучуки.

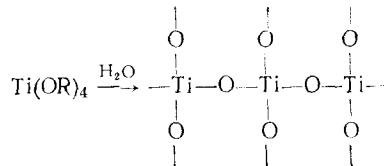
Андиановы получены полимеры, содержащие цепь из атомов кремния, кислорода и металлов³⁰⁵. Например, —Sn—O—Al—O—, которые называются алюмосилоксаны; они отличаются большой термостойкостью³⁰⁶.

Еще более прочной оказалась связь —Si—O—Ti—, которая имеется в полититанорганосилоксана;



Полититанорганосилоксаны отличаются еще более высокой термической и гидролитической стойкостью, чем полиалюмосилоксаны³⁰⁷.

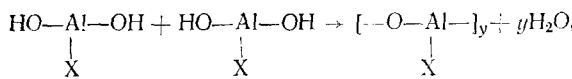
8. Полититаноксаны. Среди элементоорганических высокополимеров практическое применение нашли полимеры окси титана, получаемые в результате гидролиза эфиров ортотитановой кислоты.



Они образуют очень прочные пленки и применяются в оптической промышленности³⁰⁸.

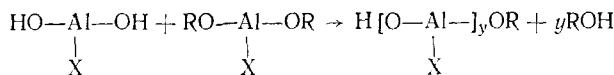
Получены смешанные продукты, содержащие кремний и титан, путем совмещения силиконового полимера с эфирами ортотитановой кислоты^{307, 308}. В этих соединениях, очевидно, осуществляется связь Ti—O—Si; они обладают способностью отверждаться на холода и дают прочные пленки, которые пригодны как покрытия для керамических электрических изоляторов и для придания стенам зданий водоотталкивающих свойств³⁰⁹.

9. Полиалюмоксаны. Описано получение полимерных основных солей органических кислот алюминия³⁰¹; получают при отщеплении воды от основной соли алюминия по реакции:

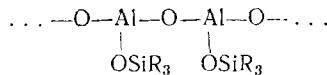


где X — остаток стеариновой или какой-то другой органической кислоты.

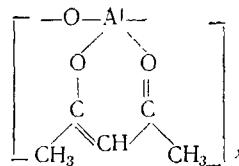
Можно в качестве исходных веществ применять основную соль и диалкоксиалиминиевые соли по уравнению³¹¹:



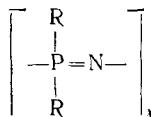
Новый тип подобных соединений представляют полученные Адриановым и Ждановым³¹² полиорганосилоксаноалюмоксаны:



Весьма интересны комплексные полимеры, полученные Куглером³¹³ при гидролизе диалкоксиалиминийацетилацетоната, макромолекула которых построена из следующих звеньев:

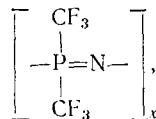


10. *Фосфорорганические полимеры.* Среди фосфорсодержащих полимеров большое внимание привлекает группа веществ, в основе которых лежит цепь из атомов фосфора и азота³¹⁴.



Первый, давно известный представитель этой группы полифосфонитрилхлорид ($-\text{PCl}_2=\text{N}-$)_{*x*} обладает высокой термостойкостью ($\sim 300^\circ$) и является каучукоподобным материалом.

Очень интересен полифосфорнитрилфторид, отличающийся высокой термостойкостью³¹⁵. Получен ряд соединений, у которых с фосфором связаны алкильные, арильные, алcoxильные, ароксильные, алкиламинные и ариламинные группы. Многие из них обладают высокими температурами плавления³¹⁶. Интересно трифторметильное производное



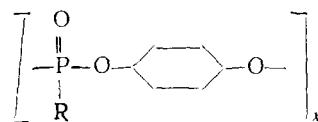
являющееся эластомером.

Предложено применять фосфорнитрильные полимеры в качестве добавок, способствующих повышению теплостойкости фенольных и других смол. Введение таких добавок позволяет применять эти смолы для изготовления тормозных колодок, различных фрикционных, абразивных материалов и т. п.³¹⁴.

Указывается, что линейные фосфинборины —Р—В—, имеющие цепь из атомов фосфора и бора, представляют собой очень термостойкую пластмассу, с молекулярным весом 12500, выдерживающую температуру до 400°³¹⁷.

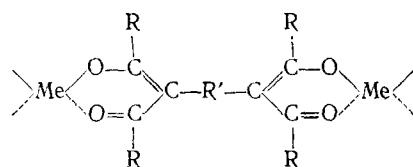
Кроме этого, получено большое количество фосфорорганических полимеров, относящихся к группе полиэфиров и полiamидов. Так, из

алкил- или арилфосфиновых кислот получен ряд полиэфиров с различными гликолями и дифенолами³¹⁸,



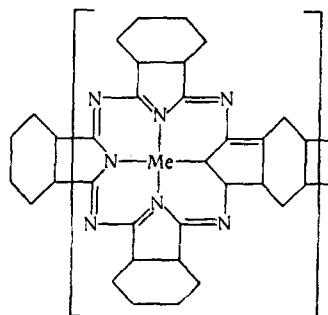
Эти соединения не горючи и могут быть использованы для покрытий.

11. *Координационные полимеры* представляют значительный интерес. Примером подобных соединений являются комплексы тетракетонов с медью, кадмием, цинком и другими металлами, строение цепи которых следующее^{139, 142}.

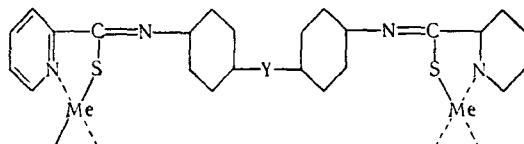


Подобные соединения представляют собой продукты, окрашенные в различные цвета и отличаются высокими температурами плавления (300° и выше).

Еще более термостойки фталоцианиновые комплексы меди и других металлов, описанные Марвелем и сотрудниками^{287, 319}. Из пиромеллитовой кислоты, фталевого ангидрида и мочевины или из 3,3¹, 4,4¹-тетрациандифенилового эфира, фталевого ангидрида и мочевины они получили ряд полимеров типа:



Мартин^{279, 322} получил ряд комплексных полимеров из бис-*α*-тиопи-*κ*олиламидных соединений типа:



12. *Неорганические полимеры* — последняя группа полимеров, которую мы должны рассмотреть³²⁰. Многие вещества этого типа широко применяются в технике, однако — это все природные материалы. В последнее время получен ряд синтетических неорганических полимеров, которые уже завоевали ряд областей применения. Из их числа нужно упомянуть синтетический алмаз, сапфир, александрит, рубин, слюду, асбест и т. п. вещества.

В качестве интересного примера можно привести боразон³²¹. Обычный нитрид бора мягче алмаза и имеет гексагональную структуру. Если его подвергнуть давлению 70 тыс. кг/см², то его гексагональная кри-

сталическая структура изменяется, превращаясь в кубическую. Полученный таким образом боразон тверже алмаза и царапает последний. Он выдерживает температуру до 1800°, а алмаз сгорает при 870°.

Очень интересен «пирокерам», представляющий кристаллическое стекло, отличающееся большой термостойкостью и механической прочностью³²³.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Заканчивая статью нужно отметить, что даже такой беглый просмотр новых полимеров, какой был сделан в данной статье, показывает, что большое количество новых высокополимеров, которое появилось в настоящее время, открывает широкие возможности для более полного удовлетворения нужд современной техники. Задача заключается в использовании этих новых материалов для изготовления различных изделий.

Вместе с тем, сделанный нами просмотр достижений полимерной синтетической науки показывает, что дальнейшее развитие синтеза несомненно сулит принести еще больше новых полимерных соединений с новыми свойствами, поэтому развитие этого направления является важнейшей задачей макромолекулярной химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. H. Wakeland, Ind. Eng. Chem., **1**, 149 (1909).
2. Э. С. Савинский, Хим. наука и пром., **3**, 379 (1958).
3. Г. Е. Биргер, Хим. волокна, **1**, 54 (1959).
4. Я. И. Яшунская, Хим. наука и пром., **2**, 369 (1957).
5. В. Б. Райко, Е. В. Савельева, там же, **4**, 378 (1959).
6. Н. Н. Семенов, Газета «Правда», № 8, 8/1-1958.
7. K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Greil, H. Martin, Angew. Chem., **67**, 541 (1955).
8. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Полиолефины — новый вид полимеров на основе нефтехимического сырья, Изд. АН СССР, М., 1959.
9. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Усп. химии, **25**, 921 (1956).
10. G. Natta, Makr. Chem., **16**, 213 (1955).
11. G. Natta, Materie plast., **1957**, 541.
12. G. F. D'Alilio, T. J. Miranda, Chem. and Ind., **1959**, 163.
13. G. Natta, J. Polymer Sci., **34**, 21 (1959).
14. M. L. Cooper, J. B. Rose, J. Chem. Soc., **1959**, 795.
15. J. E. Badin, J. Am. Chem. Soc., **80**, 6545, 6549 (1958).
16. М. И. Моссевицкий, Усп. химии, **28**, 465 (1959).
17. Angew. Chem., **71**, 195 (1959).
18. M. P. Goenneweg, Ztschr. phys. Chem. (N. F.), **18**, 147 (1958).
19. A. Gilchrist, J. Polymer Sci., **34**, 49 (1959).
20. Е. С. Кронгауз, А. П. Супрун, Усп. химии, **27**, 1956 (1958).
21. C. D. Nenicescu, C. Hirsch, A. Hirsch, Angew. Chem., **68**, 438 (1956).
22. Д. К. Стилл, Усп. химии, **27**, 1437 (1958).
23. К. А. Кочешков, В. А. Каргин, О. Л. Пальев, Т. В. Талалаева, Т. И. Соловьева, J. Polymer Sci., **34**, 121 (1959).
24. А. В. Топчиев, И. М. Толчинский, Б. А. Кренцель, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 375.
25. Chem. Eng. News, **36**, № 17, 32 (1958).
26. Chem. Eng. News, **36**, № 29, 56 (1958).
27. C. F. Haward, R. Symcox, J. Polymer Sci., **34**, 139 (1959).
28. И. И. Болдырева, Б. А. Долгополов, В. А. Кроль, Высокомол. соед., **1**, 900 (1959).
29. G. Natta, J. Polymer Sci., **34**, 531 (1959).
30. Г. Марк, Хим. наука и пром., **4**, 961 (1959).
31. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Высокомол. соед., **1**, 265 (1959).
32. В. В. Коршак, В Сб. Итоги науки. Химические науки. 3. Химия и технология высокомол. соед. Вып. I, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 85.
33. F. Danusso, D. Sianesi, Chimica a. Ind., **40**, 450 (1958).
34. A. Clark, J. P. Hogan, R. L. Banks, W. C. Lanning, Ind. Eng. Chem., **48**, 1152 (1956).
35. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, А. И. Переельман, Усп. химии, **26**, 1355 (1957).
36. Man Made Text., **35**, № 416, 58 (1959).

37. K. Michail, J. Chicos, P. Corlateanu, *Angew. Chem.*, **71**, 125 (1959).
38. А. В. Тончиев, Б. А. Кренцель, А. И. Перельман, К. Г. Миессеров, *J. Polymer Sci.*, **34**, 121 (1959).
39. H. Z. Fridlander, W. M. Thomas, там же, **31**, 215 (1958).
40. R. G. Muller, B. Mills, P. A. Small, A. Turner-Jones, D. G. M. Wood, *Chem. a. Ind.*, **1958**, 1323.
41. B. S. Garrett, W. E. Goode, S. Gratch, J. F. Kincaid, C. L. Levesque, A. Spell, J. D. Stroupe, W. H. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1007 (1959).
42. T. G. Fox, W. E. Goode, S. Gratch, C. M. Huggett, J. F. Kincaid, *J. Polymer Sci.*, **31**, 173 (1958).
43. J. F. Browne, D. M. White, *Chem. Eng. News*, **36**, № 17, 47 (1958).
44. I. Sakurada, K. Nambu, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **80**, № 3, A23 (1959).
45. А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, Л. Б. Трухманова, Высокомол. соед., **1**, 46 (1959).
46. T. G. Fox, B. S. Garrett, W. E. Goode, S. Gratch, J. F. Kincaid, A. Spell, J. D. Stroupe, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1767 (1958).
47. J. R. Roland, L. N. Richards, *J. Polymer Sci.*, **9**, 61 (1952).
48. F. M. Merrett, R. J. Wood, *Inst. Rubber Ind., Trans. and Proc.*, **32**, № 1, 27 (1956).
49. А. А. Берлин, *J. Polymer Sci.*, **34**, 371 (1959).
50. Р. М. Swift, *J. Appl. Chem.*, **8**, 803 (1958).
51. F. D. Hartley, *J. Polymer Sci.*, **34**, 397 (1959).
52. E. Schonfeld, J. Waltcher, там же, **35**, 536 (1959).
53. С. С. Спасский, А. В. Токарев, М. А. Михайлова, А. И. Тарасов, Т. В. Молчанова, М. Е. Матькова, в Сб.: VIII Менделеевский съезд, Секция химии и технологии полимеров, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 7.
54. W. Kobylner, A. Vanderet, *J. Polymer Sci.*, **34**, 381 (1959).
55. А. Д. Абкин, С. М. Каменская, С. С. Медведев, *ДАН*, **88**, 269 (1953).
56. A. Vanderet, W. Kobylner, С. г., **244**, 604 (1957).
57. R. B. Mesrobian, *Ricerca Scient.*, **25**, Suppl. 291 (1955).
58. G. Natta, E. Beati, F. Severini, *J. Polymer Sci.*, **34**, 685 (1959).
59. *Chem. Age*, **80**, 221 (1958).
60. G. Smets, A. Poort, M. Muller, J. P. Bex, *J. Polymer Sci.*, **34**, 287 (1959).
61. M. H. Jones, *Canad. J. Chem.*, **34**, 948 (1956).
62. J. A. Manson, L. H. Cragg, там же, **36**, 858 (1958).
63. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 651.
64. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, Высокомол. соед., **1**, 365 (1959).
65. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, там же, **1**, 1574 (1959).
66. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, *ДАН*, **122**, 609 (1958).
67. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Высокомол. соед., **1**, 1604 (1959).
68. В. А. Каргин, П. В. Козлов, И. А. Платэ, И. И. Конорева, там же, **1**, 114 (1959).
69. В. А. Каргин, Х. У. Усманов, Б. И. Айходжаев, там же, **1**, 149 (1959).
70. П. В. Козлов, М. М. Иовлева, И. А. Платэ, там же, **1**, 1100 (1959).
71. O. Wichterle, V. Gregor, *J. Polymer Sci.*, **34**, 309 (1959).
72. *Chem. Age*, **80**, 189 (1958).
73. C. B. Chapman, L. Valentine, *J. Polymer Sci.*, **34**, 319 (1959).
74. M. C. Haas, S. G. Cohen, A. C. Ogleby, E. A. Karlin, там же, **15**, 427 (1955).
75. С. Р. Рафиков, Г. Н. Челнокова, П. Н. Грибкова, Высокомол. соед., **1**, 378 (1959).
76. P. Weiss, J. F. Gerecht, I. J. Krems, *J. Polymer Sci.*, **35**, 343 (1959).
77. A. Chapiro, M. Magat, A. Prevot-Bernas, J. Sebban, *J. phys. chim.*, **52**, 689 (1955).
78. D. S. Ballantine, A. Clines, D. J. Metz, J. Behr, R. B. Mesrobian, A. I. Restaino, *J. Polymer Sci.*, **19**, 219 (1956).
79. A. Chapiro, *Ind. plast. mod.*, **9**, № 2, 34 (1957).
80. В. И. Серенков, в сб.: VIII Менделеевский съезд, Секция химии и технологии полимеров, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 49.
81. A. Chapiro, *J. Polymer Sci.*, **34**, 481 (1959).
82. A. S. Hoffman, E. R. Gilliland, E. W. Merrill, W. H. Stockmayer, там же, **34**, 461 (1959).
83. A. Chapiro, там же, **34**, 439 (1959).
84. A. Chapiro, там же, **23**, 372 (1957).
85. D. Ballantine, A. Clines, G. Adler, D. J. Metz, там же, **34**, 419 (1959).
86. A. Chapiro, там же, **23**, 377 (1957).
87. W. Cooper, G. Vaughan, S. Muller, M. Fielden, там же, **34**, 651 (1959).
88. А. А. Берлин, Усп. химии, **27**, 94 (1958).
89. D. J. Angier, W. F. Watson, *J. Polymer Sci.*, **18**, 129 (1955).
90. Б. А. Догадкин, В. Н. Кулезнев, З. Н. Тарасова, Колл. ж., **20**, 43 (1958).

91. В. А. Каргин, Б. М. Коварская, Л. И. Голубенкова, М. С. Акутин, Г. Л. Слонимский, ДАН, **112**, 485 (1957).
92. А. А. Берлин, Г. С. Петров, В. Ф. Просвиркина, ЖФХ, **32**, 2565 (1958).
93. Б. М. Коварская, Л. И. Голубенкова, М. С. Акутин, И. И. Левантовская, Высокомол. соед., **1**, 1042 (1959).
94. Г. Л. Слонимский, В. А. Каргин, Е. В. Резцова, ЖФХ, **33**, 988 (1959).
95. D. J. Angier, D. E. D. Farlie, W. F. Watson, Inst. Rubber Ind., Trans. Proc., **34**, № 1 (1958).
96. D. J. Angier, R. J. Ceresa, W. F. Watson, J. Polymer Sci., **34**, 699 (1959).
97. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, Высокомол. соед., **1**, 330 (1959).
98. А. Henglein, Makr. Chem., **18/19**, 37 (1956).
99. P. Renaud, L. Renaud, C. r., **327**, 876 (1953).
100. М. С. Акутин, Б. М. Коварская, Л. И. Голубенкова, К. Н. Власова, С. П. Калинин, Н. Я. Парлашкевич, В. Н. Котрелев, В Сб.: VIII Менделеевский съезд, Секция химии и технологии полимеров, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 46.
101. A. Henglein, Makr. Chem., **15**, 188 (1955).
102. P. Alexander, M. Fox, J. Polymer Sci., **12**, 533 (1954).
103. А. А. Берлин, Е. А. Пенская, ДАН, **110**, 585 (1956).
104. S. J. Allen, J. Text. Inst. (Proc. Abstr.), **44**, 286 (1953).
105. D. Coleman, J. Polymer Sci., **14**, 15 (1954).
106. J. A. Hicks, H. W. Melville, Nature, **171**, 300 (1953).
107. R. I. Orr, H. L. Williams, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3137 (1957).
108. A. S. Dunn, B. D. Stead, H. W. Melville, Trans. Faraday Soc., **50**, 279 (1954).
109. G. E. H. Bawn, A. Ledwith, P. Matties, J. Polymer Sci., **34**, 93 (1959).
110. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. А. Макаркин, Высокомол. соед., **1**, 300 (1959).
111. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, ДАН, **97**, 675 (1954).
112. G. B. Butler, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3129 (1949); **73**, 895 (1951); **74**, 1393, 2543 (1952); **76**, 713, 2148 (1954).
113. G. B. Butler, там же, **78**, 4797 (1956).
114. G. B. Butler, A. Crawshaw, W. L. Miller, там же, **80**, 3615 (1958).
115. C. S. Marvel, R. D. Vest, там же, **79**, 5771 (1957).
116. C. S. Marvel, R. D. Vest, там же, **81**, 984 (1959).
117. С. Е. Бреслер, М. М. Котон, А. Т. Осьминская, А. Т. Попов, М. П. Савицкая, Высокомол. соед., **1**, 1070 (1959).
118. M. Schwarcz, J. Polymer Sci., **6**, 319 (1951).
119. L. A. Egredé, B. F. Landrum, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4952 (1957).
120. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 1271.
121. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова, ДАН, **121**, 299 (1958).
122. В. С. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова, Высокомол. соед., **1**, 937 (1959).
123. В. В. Коршак, В Сб.: Итоги науки. Химические науки. З. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений, вып. 1, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 26.
124. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, М., 1959.
125. П. М. Хомиковский, Усп. химии, **27**, 1025 (1958).
126. П. М. Хомиковский, там же, **28**, 547 (1959).
127. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полиэфиры, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 14—122.
128. В. В. Коршак, В Сб.: Итоги науки. Химические науки. З. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Вып. 1, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 116—153.
129. R. W. Moggap, SPE Journal, **15**, 485 (1959).
130. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курасhev, А. Ю. Алыбина, ДАН, **126**, 1270 (1959).
131. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курасhev, П. А. Алиевский, Высокомол. соед., **1**, 1795 (1959).
132. Chem. Eng. News, **36**, № 37, 32 (1958).
133. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Высокомол. соед., **1**, 61 (1960).
134. В. В. Коршак, В Сб.: Итоги науки. Химические науки. З. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений, Вып. 1, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 89—99.
135. O. Wichterle, Faserforsch. u. Textiltechn., **6**, 237 (1955).
136. S. Sarei, L. A. Pohorgles, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4596 (1958).
137. К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, Высокомол. соед., **1**, 613 (1959).
138. С. И. Дженчельская, К. А. Андрианов, Ю. К. Петрашко, В Сб.: Химия и практическое применение кремнеорганических соединений. Вып. 2. Изд. Центр. Бюро технич. информ., Л., 1958, стр. 3.

139. И. К. Ставицкий, Б. Е. Неймарк, З. М. Крюковская, В. Д. Кирichenко, В. Н. Чурмаева, там же, стр. 57.
140. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Сладков, Л. К. Лунева, В. Е. Шеина, Высокомол. соед., **1**, 1764 (1959).
141. Т. Moeller, Chemistry in Canada, **11**, № 3, 32 (1959).
142. Н. А. Глухов, В Сб.: VIII Менделеевский съезд, Секция химии и технологии полимеров, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 29.
143. J. P. Wilkins, E. L. Wittbecker, Ам. пат. 2659711; С. А., **48**, 11109 (1954).
144. В. А. Карагин, Основные проблемы химии полимеров, Изд. АН СССР, М., 1958.
145. А. Н. Несмеянов, Периодическая система Д. И. Менделеева и органическая химия, Изд. АН СССР, М., 1959.
146. В. А. Карагин, Основные проблемы химии полимеров, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 13.
147. В. В. Коршак, Изв. АН СССР. ОХН, **1953**, 321.
148. K. Ziegler, K. G. Gellert, Angew. Chem., **64**, 323 (1952).
149. Англ. пат. 804175.
150. R. A. Hines, W. M. D. Bryant, A. W. Larchar, D. C. Pease, Ind. Eng. Chem., **49**, 1071 (1957).
151. Канад. пат. 502597; РЖХим, **1955**, № 16, 36020.
152. Chem. Ind. **9**, 21 (1957).
153. E. I. Henley, G. Chong, J. Polymer Sci., **36**, 511 (1959).
154. В кн.: Итоги науки. Химические науки. 3. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Вып. 1, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 192.
155. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, И. М. Толчинский, Г. В. Гарнишевская, ДАН, **114**, 113 (1957).
156. Б. А. Кренцель, А. В. Топчиев, Л. Г. Сидорова, Изв. АН СССР, **1958**, 500.
157. И. А. Луначарская, Хим. наука и пром., **3**, 362 (1958).
158. G. Natta, Materie plast., **1957**, 541.
159. Plast. Technol., **5**, № 2, 78 (1959).
160. W. L. Erlich, Mod. Text. Mag., **39**, № 11, 59 (1958).
161. В. А. Карагин, В. А. Кабанов, И. Ю. Марченко, Высокомол. соед., **1**, 94 (1959).
162. G. Natta, J. Polymer Sci., **34**, 481 (1959).
163. G. Natta, G. Mazzanti, G. Grespi, G. Mogaglio, Chimica e ind., **39**, 275 (1957).
164. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, В. Р. Горбачева, Высокомол. соед., **1**, 147 (1959).
165. Chem. Age, **79**, 1020 (1958); Rubber Plast. Age, **40**, 437 (1959).
166. Там же, **39**, 1118 (1958).
167. R. Sablione da Poliplasti, **5**, № 24, 33 (1957).
168. Plast. World, **15**, № 11, 55 (1957).
169. Mod. Plast., **35**, № 6, 96 (1958).
170. Plast. Ind., **17**, № 1, 14 (1959).
171. Chem. Age, **81**, 787 (1959).
172. Н. В. Бек, Plastverarbeiter, **9**, 441 (1958).
173. W. Kegn, Chem. Ztg., **82**, 71 (1958).
174. Н. В. Михайлов, Полимерные химические волокна. Изд. «Значие», М., 1959, стр. 44.
175. Н. В. Михайлов, З. В. Уханова, Н. Б. Покровская, Л. Г. Токарева, Программа XI Конференции по высокомолекулярным соединениям, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 30.
176. Б. А. Кренцель, А. В. Топчиев, Д. Е. Ильина, ЖПХ, **32**, 1404 (1959).
177. Chem. Age, **81**, 781 (1959).
178. М. Б. Сигал, Т. Н. Козюрова, А. Е. Лимановский, Э. К. Пенская, Хим. волокна, **1959**, № 2, 3.
179. Г. В. Авилов, Программа XI Конференции по высокомолекулярным соединениям, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 9.
180. J. H. Dubois, Mod. Plast., **36**, № 12, 103 (1958).
181. З. А. Роговин, З. А. Зазулина, Изв. Высш. уч. завед. (Химия и хим. технол.), **1958**, № 1, 137.
182. Н. Mark, Rev. gén. caoutchouc, **36**, № 1, 69 (1959).
183. R. S. Mallouk, W. B. Thompson, SPE Journal., **14**, № 10, 42 (1958).
184. Англ. пат. 804561 (19/XI-1958).
185. Chem. Eng. News, **37**, № 13, 44 (1959).
186. W. Postelnik, Ind. Eng. Chem., **50**, 1602 (1958).
187. S. Dixon, D. R. Rexford, J. S. Ragg, там же, **49**, 1687 (1957).
188. E. Tufts, Rubber Age, **84**, 963 (1959).
189. J. C. Tatlow, Rubber Plast. Age, **39**, 33 (1958).
190. D. A. Rausch, L. E. Coleman, A. M. Lovelace, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4983 (1957).
191. F. W. Knoblick, J. Polymer Sci., **25**, 453 (1957).
192. Rev. prod. chim., **62**, 278 (1959).

193. С. Н. Ушаков, Синтетическое волокно из поливинилового спирта, Изд. Центр. Бюро технич. информ., Л., 1959.
194. С. Н. Ушаков, В Сб.: VIII Менделеевский съезд. Секция химии и технологии полимеров, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 40.
195. M. I. Bodnag, W. H. Schraeder, *Mod. Plast.*, **36**, № 1, 142 (1958).
196. R. D. Smith, *Text. Res. J.*, **27**, 730 (1957).
197. G. W. Stanton, *Text. Res. J.*, **27**, 703 (1957).
198. З. А. Роговин, З. А. Зазулина, Р. Н. Мрацинковская, Д. И. Сергиенко, Хим. пром., **1958**, 267.
199. C. W. Bendigo, *Text. Res. J.*, **27**, 701 (1957).
200. H. W. Cooper, W. R. Jucus, W. C. Woollen, R. T. Crawford, там же, **27**, 745 (1957).
201. З. А. Роговин, З. А. Зазулина, Текст. пром., **1955**, № 2, 18.
202. В. С. Дюрибаум, А. Д. Абкин, В. С. Клименков, Хим. волокна, **1959**, № 2, 24.
203. М. М. Котон, Т. А. Соколова, Г. М. Четыркина, *ЖОХ*, **27**, 185 (1957); Высокомол. соед., **1**, 248 (1959).
204. А. А. Коротков, К. Б. Пиотровский, Д. П. Фернингер, *ДАН*, **110**, 89 (1956).
205. S. E. Hodge, J. J. Kiehl, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 784 (1956).
206. F. W. Stavely, там же, **48**, 778 (1956).
207. C. T. Winchester, там же, **51**, 19 (1959).
208. H. Hsien, A. V. Tobolsky, *J. Polymer Sci.*, **25**, 245 (1957).
209. H. E. Adams, R. S. Stearns, W. A. Smith, I. L. Binder, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 1507 (1958).
210. Бельг. пат. 551851.
211. М. И. Мусевицкий, В Сб.: VIII Менделеевский съезд. Секция химии и технологии полимеров, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 35.
212. И. Рябиченко, Каучук и резина, **1958**, № 8, 21.
213. Г. Н. Буйко, А. Г. Шварц, А. И. Туманова, Каучук и резина, **1957**, № 5, 1.
214. W. L. Semop, D. C. Craig, *Rubber Plast. Age*, **40**, 139 (1959).
215. *Rubber World*, **139**, № 1, 86 (1958).
216. Ю. Л. Марголина, В Сб.: VIII Менделеевский съезд. Секция химии и технологии полимеров, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 54.
217. H. R. Brown, *Rubber Revs.*, **1957**, 1347.
218. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, В. Н. Рейх, Т. Г. Журавлева, Г. П. Белоновская, Каучук и резина, **1957**, № 3, 11.
219. H. E. Railsback, C. C. Biard, *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1043 (1957).
220. J. R. Haws, *Rubber Chem. a. Technol.*, **30**, 1387 (1957).
221. H. E. Railsback, C. C. Biard, *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1043 (1957).
222. G. E. Meyer, W. E. Gibbs, F. J. Naples, R. M. Pierson, W. M. Saltman, R. W. Schrock, L. B. Tewksbury, G. S. Frick, *Rubber World*, **136**, 529 (1957).
223. W. J. S. Naunton, *Rubber J.*, **130**, 260 (1956).
224. Brit. Plast., **32**, 69 (1959).
225. D. E. Floyd, *Mater. a. Methods*, **45**, № 5, 136 (1957).
226. L. G. Nowacki, *Corrosion*, **14**, № 2, 60 (1958).
227. В. К. Смирнов, Е. С. Вовшина, Программа XI Конференции по высокомолекулярным соединениям, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 11.
228. W. J. Burke, S. H. Ruettman, *J. Polymer Sci.*, **32**, 221 (1958).
229. В. П. Парини, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 1499.
230. R. C. Houtz, *Text. Res. J.*, **20**, 786 (1950).
231. А. В. Топчиев, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Карагин, Б. А. Кренцель, И. М. Кустанович, Л. С. Полак, *ДАН*, **128**, 312 (1959).
232. В. И. Итинский, А. В. Каменский, Программа XI Конференции по высокомолекулярным соединениям, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 34.
233. *Chem. Eng.*, **66**, № 9, 70 (1959).
234. H. Staudinger, *Ann.*, **474**, 145 (1929).
235. A. L. Hall, *Fibres, Eng. a. Chem.*, **18**, № 8, 257, 271 (1957).
236. J. F. Cogdell, R. H. Hardisty, *SPE Journal*, **14**, № 4, 25, 68 (1958).
237. R. B. Seymour, *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1636 (1957).
238. Г. Марк, Хим. наука и пром., **3**, 358 (1958).
239. *Chem. Eng.*, **66**, № 7, 72, 74 (1959).
240. A. C. Farthing, *J. Appl. Chem.*, **8**, 186 (1958).
241. A. C. Farthing, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 3648.
242. E. W. Cronin, *Mod. Plast.*, **34**, № 6, 150 (1957).
243. *Chem. Age*, **82**, 307 (1959).
244. D. D. Smith, R. M. Murch, O. R. Pierce, *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1241 (1957).
245. A. M. Paquin, *Kunststoff-Rundschau*, **5**, 234, 287 (1958).
246. J. Delmonte, K. Cresssey, *SPE Journal*, **14**, № 11, 29 (1958).
247. D. E. Floyd, D. E. Peerman, H. Wittecoff, *J. Appl. Chem.*, **7**, 250 (1957).
248. D. Glaser, D. Floyd, H. Wittecoff, *Chim. peintures*, **19**, N 9, 331 (1956).

249. Paint. Technol., 22, № 2, 35, 461 (1958).
 250. Англ. пат. 760309 (1959).
 251. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Усп. химии, 23, 314 (1954).
 252. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полиэфиры, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 30—61.
 253. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, там же, стр. 324—349.
 254. W. Grießl, K. Hoffmeister, Faserforsch. u. Textiltechn., 6, 504 (1955).
 255. M. Takahashi, Chem. High. Polymers, Japan, 15, 381 (1958).
 256. Textile Ind., 123, № 5, 150 (1956).
 257. R. Meggiman, Research, 9, 254 (1956).
 258. O. Kerlinger, E. Grubert, Rubber Age, 84, № 6, 959 (1959).
 259. R. P. Dinsmore, Rubber World, 138, 249 (1958).
 260. И. П. Лосев, Л. А. Дацкевич, В Сб.: VIII Менделеевский съезд. Секция химии и технологии полимеров. Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 3.
 261. H. Schnell, Angew. Chem., 68, 633 (1956).
 262. Chem. Eng. News, 35, 28 (1957).
 263. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 637.
 264. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Высокомол. соед., 1, 834 (1959).
 265. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, там же, 1, 838 (1959).
 266. В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, там же, 1, 825 (1959).
 267. А. Сопих, Ind. Eng. Chem., 51, 147 (1959).
 268. R. C. Graham, Rubber Plast. Age, 39, 969 (1958).
 269. M. Cohen, G. A. Cyphers, Ind. Eng. Chem., 50, 1541 (1958).
 270. А. В. Токарев, С. С. Спасский, Труды Ин-та металлургии УФАН СССР, вып. 4, 127 (1958).
 271. J. M. Stanton, D. M. Reholt, J. Will, Paint Ind. Mag., 74, № 9, 7 (1959).
 272. H. D. Noeher, Textil Res. J., 28, 553 (1958).
 273. A. Sopikh, Makr. Chem., 24, 76 (1957); J. Polymer Sci., 29, 171 (1958).
 274. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, ДАН, 121, 458 (1958).
 275. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Высокомол. соед., 1, 809 (1959).
 276. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Н. Г. Матвеева, Усп. химии, 25, 419 (1956).
 277. Chem. Age, 79, 399 (1958).
 278. Р. Х. Фрейдлина, Ш. А. Карапетян, Теломеризация и новые синтетические материалы, Изд. АН СССР, М., 1959.
 279. А. Н. Несмиянов, А. А. Стрепихеев, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, Е. И. Васильева, Г. Б. Овакимян, А. А. Беер, Р. Г. Петрова, С. А. Карапетян, В. Н. Топчибашева, Т. И. Шейн, М. А. Беспрозванный, Chem. Technik, 9, 139 (1957).
 280. В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, П. Н. Грибкова, Высокомол. соед., 1, 208 (1959).
 281. Г. И. Шейн, Г. Н. Челнокова, Л. Н. Власова, Хим. волокна, 1959, № 2, 19.
 282. А. Н. Несмиянов, Л. Захаркин, Р. Петрова, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 253.
 283. Textile Ind., 123, № 6, 77 (1959).
 284. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Д. Н. Андреев, Э. В. Кухарская, Высокомол. соед., 1, 489 (1959).
 285. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Э. А. Краснянская, Высокомол. соед., 1, 489 (1959).
 286. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, З. В. Романова, там же, 1, 518 (1959).
 287. C. S. Maguel, M. M. Magtrel, J. Am. Chem. Soc., 80, 6600 (1958).
 288. H. Ludevig, Faserforschung u. Textiltech., 5, 171 (1954).
 289. В. В. Коршак, С. А. Павлова, Колл. ж., 20, 349 (1958).
 290. Пат. ФРГ, 1017782 (3.IV.1958).
 291. О. Я. Федотова, Н. И. Скрипченко, И. П. Лосев, В Сб.: VIII Менделеевский съезд. Секция химии и технологии полимеров. Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 38.
 292. В. В. Коршак, J. Polymer Sci., 31, 319 (1958).
 293. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Л. В. Козлов, В. В. Курашев, Высокомол. соед., 1, 677 (1959).
 294. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. В. Курашев, там же, 1, 670 (1959).
 295. Mod. Plast., 35, № 8, 230 (1958).
 296. Chem. Eng. News, 36, № 36, 62, 64 (1958).
 297. А. Н. Несмиянов, Усп. химии, 28, 1163 (1959).
 298. К. А. Андранинов, там же, 27, 1257 (1958).
 299. К. А. Андранинов, В Сб.: Химия и практическое применение кремнеорганических соединений. Вып. 2, Изд. Центр. Бюро технич. информ., Л., 1958, стр. 3.
 300. К. А. Андранинов, Кремнийорганические соединения, Госхимиздат, М., 1955, стр. 420—490.
 301. Ind. plast. mod., 10, № 10, 51 (1958).
 302. Rubber World, 183, 628, 869, 904 (1958).
 303. J. O. Copleson, C. M. Douglass, J. Polymer Sci., 36, 195 (1957).

304. В. М. Светозарова, И. К. Ставицкий, В Сб.: Химия и практическое применение кремнеорганических соединений. Вып. 2, Изд. Центр. Бюро технич. информ. М., 1958, стр. 71.
305. К. А. А н д р и а н о в, А. А. Ж д а н о в, J. Polymer Sci., **30**, 513 (1958).
306. А. А. Ж д а н о в, К. А. А н д р и а н о в. В Сб.: Химия и практическое применение кремнеорганических соединений. Вып. 2. Изд. Центр. Бюро технич. информ., М., 1958, стр. 700.
307. К. А. А н д р и а н о в, Э. З. А с н о в и ч, Высокомол. соед., **1**, 743 (1959).
308. R. Sidlow, J. Oil & Colour Chem. Ass., **41**, 577 (1958).
309. Англ. пат. 750947.
310. Англ. пат. 803768.
311. Англ. пат. 783679.
312. А. А. Ж д а н о в, В Сб.: VIII Менделеевский съезд. Секция химии и технологии полимеров. Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 28.
313. V. Kugler, J. Polymer Sci., **29**, 637 (1958); Chem. реum., **9**, 97 (1959).
314. N. L. Paddock, Brit. Plast., **31**, 473, 494 (1958).
315. Chem. Eng. News, **37**, № 16, 57 (1959).
316. R u b b e r J. a. Intern. Plast., **135**, № 17, 628 (1958).
317. Prakt. Chem., **10**, 188 (1959).
318. В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, Высокомол. соед., **1**, 825 (1959).
319. C. S. Marvel, J. H. Rassweiler, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1197 (1958).
320. В. В. Коршак, К. К. М о з г о в а, Усп. химии, **28**, 783 (1959).
321. Chem.-Ztg., **81**, № 5, 147 (1957).
322. K. V. Martin, J. Am. Chem. Soc., **80**, 233 (1958).
323. J. Polymer Sci., **37**, 565 (1959). G. C. Schweiger, P. Robitschek, J. Polymer Sci., **24**, 33 (1957). Chem. Age., **81**, № 2074, 624 (1959).

Ин-т элементоорганических соединений
АН СССР