

УДК 541.6

БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ

Г. С. Колесников и Л. К. Яралов

ОГЛАВЛЕНИЕ

I Введение	454
II. Гомоцепные (карбоцепные) блок-сополимеры	456
1. Синтез блок-сополимеров методом радикальной полимеризации	456
2. Синтез блок-сополимеров методом анионной полимеризации	468
3. Синтез карбоцепных блок-сополимеров соединением полимерных блоков, содержащих химически активные концевые группы, низкомолекулярными бифункциональными соединениями	473
III. Карбогетероцепные блок-сополимеры	474
1. Синтез карбогетероцепных блок-сополимеров методом ионной полимеризации	474
2. Синтез карбогетероцепных блок-сополимеров соединением полимерных блоков, содержащих химически активные концевые группы, бифункциональными низкомолекулярными соединениями	476
3. Синтез карбогетероцепных блок-сополимеров методом радикальной полимеризации	476
IV. Гетероцепные блок-сополимеры	477
1. Синтез гетероцепных блок-сополимеров методом ионной полимеризации	477
2. Синтез гетероцепных блок-сополимеров поликонденсацией	478
3. Синтез гетероцепных блок-сополимеров соединением полимерных блоков, содержащих химически активные концевые группы	479
4. Синтез гетероцепных блок-сополимеров методом межфазной поликонденсации	480
5. Метод, основанный на реакциях межцепного обмена	481

I. ВВЕДЕНИЕ

Многообразие свойств полимерных материалов до последнего времени достигалось главным образом варьированием химического состава и строения исходных мономеров, величины среднего молекулярного веса полимера, пространственной структуры полимерной цепи, молекулярно-весового распределения и т. п. В настоящее время все большее значение начинают приобретать различные способы модификации высокомолекулярных соединений. К числу наиболее перспективных в промышленном отношении способов модификации полимерных материалов, по нашему мнению, следует отнести блок- и привитую сополимеризацию.

Блок-сополимеры представляют собой высокомолекулярные соединения, основная цепь которых состоит из двух или более блоков полимеров, различающихся по своему химическому составу или по пространственной конфигурации, связанных непосредственно между собой или при помощи низкомолекулярных и бифункциональных соединений. Свойства блок-сополимеров, как правило, определяются свойствами индивидуальных гомополимерных блоков, входящих в основную цепь, но одновременно с этим в них обнаруживается комплекс свойств, полностью отсутствующий у образующих его полимерных фрагментов. В качестве примера можно привести блок-сополимер дифильного типа,

состоящий из блока алифатического полиэфира и полиметакриловой кислоты. Такой блок-сополимер, в отличие от полиметакриловой кислоты, обладает способностью плавиться, растворяться в смеси ацетона со спиртом и не растворяется в воде.

Возможность получения на базе хорошо известных мономеров полимерных материалов, отличающихся принципиально новыми свойствами от соответствующих гомополимеров, обусловила в последние годы появление большого числа работ, посвященных синтезу и исследованию блок-сополимеров (см. обзоры¹⁻²⁹). В связи с этим возникла необходимость в классификации блок-сополимеров. Мы полагаем, что наиболее рационально в основу классификации блок-сополимеров положить структурно-химический принцип, предложенный Коршаком для высокомолекулярных соединений³⁰. Этот принцип дает возможность непосредственно в названии блок-сополимера показать химическую природу и структурные особенности составляющих его полимерных блоков, их взаимосвязь, а также положение, занимаемое данным блок-сополимером в ряду других высокомолекулярных соединений. По аналогии с ранее предложенной классификацией для привитых сополимеров^{31, 32} мы предлагаем классификацию, по которой блок-сополимеры могут быть разделены на три типа:

1. Гомоцепные блок-сополимеры (основная цепь состоит из полимерных гомоцепных блоков).
2. Гетероцепные блок-сополимеры (основная цепь состоит из полимерных гетероцепных блоков).
3. Гомогетероцепные блок-сополимеры (основная цепь состоит из полимерных гомоцепных и гетероцепных блоков).

В процессе синтеза блок-сополимеров полимерные фрагменты основной цепи могут образовывать как высокоупорядоченные (кристаллические), так и неупорядоченные (аморфные) участки структуры блок-сополимера. Для того, чтобы отразить такие структурные особенности блок-сополимеров, приведенные выше типы блок-сополимеров, можно, в свою очередь, подразделить на следующие три группы: а) аморфные блок-сополимеры (все полимерные фрагменты основной цепи аморфны); б) кристаллические блок-сополимеры (все полимерные фрагменты основной цепи кристаллически); в) кристалло-аморфные блок-сополимеры (полимерные фрагменты основной цепи относятся к структурам различной упорядоченности).

Независимо от того, будут ли полимерные блоки, составляющие блок-сополимеры, соединены непосредственно между собой, или связаны бифункциональными низкомолекулярными соединениями, принадлежность блок-сополимера к данному типу и группе не меняется.

Предлагаемая классификация охватывает все возможные варианты блок-сополимеров, включая блок-сополимеры, состоящие из органических и неорганических полимерных фрагментов, природные и синтетические блок-сополимеры, а также так называемые стереоблок-сополимеры и оптически-активные блок-сополимеры.

Блок-сополимеры получают механо-химическими, радиационно-химическими и различными химическими способами. По первым двум методам наряду с блок-сополимерами образуются привитые сополимеры и конечный продукт представляет собой механическую смесь гомополимеров, привитых и блок-сополимеров. Разделение такой смеси практически не всегда возможно. В настоящем обзоре мы не ставим своей целью подробно рассмотреть синтез блок-сополимеров всеми известными способами, а ограничиваемся только химическими методами синтеза.

II. ГОМОЦЕПНЫЕ (КАРБОЦЕПНЫЕ) БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ

Блок-сополимерам этого типа посвящено наибольшее количество работ, что, очевидно, вызвано возможностью синтезировать карбоцепные блок-сополимеры обычными способами гомополимеризации винильных мономеров. Все описанные методы получения карбоцепных блок-сополимеров представляют собой различные варианты реакции полимеризации винильных мономеров, протекающей по свободно-радикальному или по ионному механизмам. Как правило, независимо от природы исходных продуктов, блок-сополимеры, получаемые по первому механизму, представляют собой аморфные, а по второму — кристаллические или кристалло-аморфные блок-сополимеры.

1. Синтез блок-сополимеров методом радикальной полимеризации

Этот метод нашел наиболее широкое распространение в синтезе карбоцепных блок-сополимеров. Благодаря наличию многочисленных способов получения макрорадикалов, способных инициировать карбоцепную блок-сополимеризацию, этот метод значительно расширяет области использования полимеризации для синтеза полимеров. Получение полимерных радикалов и последующая блок-сополимеризация могут осуществляться механо-химическим способом, состоящим в приложении к полимерным цепям механического усилия при помощи ультразвука³³⁻³⁶, вальцевания³⁷⁻⁴³, вибропомола^{44, 45}, электрогидравлического эффекта^{46, 47} и т. п.⁴⁸⁻⁵⁸ в присутствии того или иного мономера. Карбоцепные блок-сополимеры могут быть получены также действием на полимерную цепь в присутствии соответствующего мономера различных ионизирующих излучений высокой энергии⁵⁹⁻⁶⁸. Синтез карбоцепных блок-сополимеров химическим путем может быть осуществлен введением в мономер «живых» макрорадикалов, инициированием реакции блок-сополимеризации макрорадикалами, сохранившими активность, или макрорадикалами, образующимися в результате разложения перекисных групп, входящих в основную цепь гомополимера. Полнее всего изучен метод синтеза блок-сополимеров, основанный на введении в гомополимерный блок концевых групп, способных, в зависимости от своей химической природы, образовывать макрорадикалы и инициировать последующую блок-сополимеризацию.

А. Методы, основанные на наличии в полимерном блоке активных концевых групп, способных образовывать макрорадикалы, инициирующие полимеризацию мономеров с образованием блок-сополимеров

В этом методе, так же как и во всех остальных методах получения блок-сополимеров, основное внимание уделяется тому, чтобы в процессе синтеза блок-сополимеров исключить полностью или хотя бы свести до минимума одновременное образование привитых сополимеров и гомополимеров. Эта задача осложняется еще и тем, что, в отличие от гомополимеризации, вероятность побочных реакций, приводящих к образованию нежелательных продуктов, в условиях синтеза блок-сополимеров резко возрастает, что обусловлено двухстадийностью процесса.

В зависимости от химической природы активной концевой группы, вводимой в гомополимерный блок, механизмы реакций образования макроинициаторов и непосредственно блок-сополимеров резко разли-

чаются, в связи с чем дать общую схему получения блок-сополимеров по этому методу не представляется возможным.

Блок-сополимеризация, инициируемая концевыми гидроперекисными группами. Гомополимерные фрагменты, содержащие концевые гидроперекисные группы, получают полимеризацией мономеров в присутствии дигидроперекисей в условиях, обеспечивающих гомолитический распад только одной гидроперекисной группы во избежание образования неактивного гомополимера⁶⁹. В некоторых патентах рекомендуют для этой цели использовать полифункциональные гидроперекиси, содержащие две и более гидроперекисных групп разной реакционной способности⁷⁰, что, по мнению авторов, сводит до минимума образование гомополимера. Чаще всего, однако, для получения полимерной гидроперекиси используют дигидроперекиси *p*- и *m*-дизопропилбензола. Во избежание инициирования гидроксильным радикалом гомополимеризации первичного мономера, реакцию проводят в присутствии ионов Fe^{2+} ⁷¹⁻⁷³. Процесс образования гомополимерных блоков с концевыми гидроперекисными группами в работе⁷⁴ предложено рассматривать в виде ряда конкурирующих реакций, которые кинетически могут быть обработаны с помощью метода Фроста и Швемера⁷⁵, при условии, если $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 2[\text{HOOROOH}]_0$.

Исходя из предложенного механизма взаимодействия дигидроперекиси, мономера и Fe^{2+} , авторы теоретически нашли, что отношение

$$\frac{\text{Fe}^{3+}, \text{ израсходованное в результате окисления радикалами}}{\text{мономер, израсходованный в результате инициирования полимеризации}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\bar{M}]} \cdot \left\{ \frac{K_{10} [\text{HOORO}^*] + K_{20} [\cdot\text{OROM}_n] + K_{30} [\cdot\text{ORO}]}{K_{1i} [\text{HOORO}^*] + K_{2i} [\cdot\text{OROM}_n] + K_{3i} [\cdot\text{ORO}]} \right\}$$

$$\text{Аналогичная зависимость в виде } \frac{\Delta\text{Fe}_{\text{сумм}}^{2+} \Delta^*\text{Fe}^{2+}}{2\Delta^*\text{Fe}^{2+} - \Delta\text{Fe}_{\text{сумм}}^{2+}} \text{ или } \frac{1}{\frac{\Delta\text{Fe}_{\text{сумм}}^{2+}}{\Delta^*\text{Fe}^{2+}} - 1} \quad 2$$

может быть найдена и экспериментально при условии, что суммарное количество израсходованного в ходе реакции Fe^{3+} ($\Delta\text{Fe}_{\text{сумм}}^{2+}$) и той его части, которая пошла на взаимодействие с гидроперекисью ($\Delta^*\text{Fe}_{\text{сумм}}^{2+}$), известно. $[\text{Fe}^{2+}]$ рассчитывается из экспериментальных данных, а $[\bar{M}]$ принимается равной концентрации полимеризуемого мономера.

Вторую стадию синтеза — синтез собственно блок-сополимера стараются проводить в условиях, обеспечивающих минимальную возможность реакции передачи цепи⁷⁶. Описанный способ получения блок-сополимеров был подробно изучен Молине⁷⁷ на примере блок-сополимера стирола с метилметакрилатом. На первой стадии синтеза была проведена термическая полимеризация стирола при 70° в присутствии дигидроперекиси *m*-дизопропилбензола, в результате которой был получен полистирол с концевыми гидроперекисными группами.

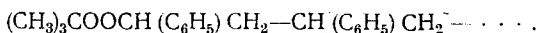
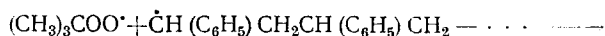
Для получения блок-сополимера использован метод суспензионной полимеризации, проводимой при 0—25° в присутствии ионов Fe^{2+} и пирофосфата натрия. Продукты реакции содержат полиметилметакрилатные блоки, количество которых или равно количеству исходных полистирольных блоков, или превосходит их вдвое. Турбидиметрическим титрованием с последующей экстракцией содержание блок-сополимеров в этих продуктах было найдено равным ~10%. Такой низкий выход блок-сополимера объясняется отсутствием концевых гидроперекисных групп у значительной части полистирольных блоков (~25%) и гомо-

полимеризацией метилметакрилата. Последняя, как считают авторы, обусловлена реакцией передачи цепи от полимерных радикалов, локализованных в каплях и характеризующихся большой продолжительностью жизни, через бензол, а также взаимодействием мономера с радикалами, образующимися в органической или водной фазах суспензии в результате распада гидроперекиси, оставшейся в полистироле. Большая неоднородность состава блок-сополимера (образуется смесь блок-сополимеров двух типов $A_n B_m$ и $B_m A_n B_m$) является, очевидно, следствием того, что в исходных гидроперекисных производных полистирола содержится по одной или по две гидроперекисных группы.

Для получения гомополимерного блока с концевой гидроперекисной группой может быть использована также реакция передачи цепи. Имеется сообщение⁷⁸, что полимеры или статистические сополимеры олефинов, содержащие концевые гидроперекисные группы, получают полимеризацией олефинов или их смеси при 0—35° в водной эмульсии, содержащей 0,05—20 вес. % мономера, в присутствии дигидроперекиси диизопропилбензола в качестве инициатора и агента, обрывающего цепь. Образующиеся при этом полимерные производные выделяют и используют в качестве инициаторов блок-сополимеризации с винильными мономерами. Во избежание разложения концевых гидроперекисных групп таких полимеров их рекомендуется хранить при температуре не выше 30°.

Блок-сополимеризация, иницируемая концевыми перекисными группами. Для введения концевых перекисных групп в гомополимерные фрагменты используют перекись фталоила⁷⁹. Сметс⁸⁰ показал, что если выдерживать стирол при 75° в течение 5—6 час. в присутствии 0,5% перекиси фталоила, то образуется полистирол, содержащий концевые перекисные группы. Такая полимерная перекись, растворенная в бензольном растворе метилметакрилата, при 100° иницирует реакцию блок-сополимеризации; после 5-часовой выдержки конверсия метилметакрилата составляет 40%. Более подробное исследование полимерных производных перекиси фталоила^{81, 82} показало, что для получения блок-сополимера с хорошим выходом необходимо учитывать относительную активность и способность к реакциям передачи цепи мономерных компонентов, принимающих участие в его образовании. Так, например, полистирол, содержащий на концах цепи перекисные фталоильные группы, хорошо иницирует при 100° полимеризацию метилметакрилата и этил- α -хлоракрилата и не иницирует полимеризацию винилацетата и винилпирролидона, в то время как аналогичное перекисное производное поливинилацетата легко иницирует в тех же условиях полимеризацию стирола и этил- α -хлоракрилата. Растворимость полученных описанным способом блок-сополимеров заметно отличалась от растворимости соответствующих гомополимеров, что позволило выделить их в чистом виде. Анализ ИК спектра блок-сополимера стирола с метилметакрилатом показал, что содержание стирольных звеньев в блок-сополимере колеблется от 22 до 30%.

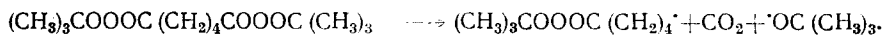
Другой способ введения концевых перекисных групп в гомополимерные блоки состоит в полимеризации стирола в присутствии гидроперекиси трет.-бутила и ионов Cu^{2+} ^{83, 84}. Распад гидроперекиси трет.-бутила в присутствии ионов Cu^{2+} , очевидно, приводит к образованию радикалов $(CH_3)_3COO\cdot$ и $(CH_3)_3CO\cdot$, первые из которых, вероятно в результате рекомбинации с растущим макрорадикалом полистирола, образуют активные концевые перекисные группы, способные иницировать последующую блок-сополимеризацию.



Интересной особенностью такой полимерной перекиси является ее относительно высокая термическая стабильность: при температурах ниже 60° она не разлагается даже при облучении УФ светом.

При изучении кинетики реакции образования таких макроперекисей^{85, 86} обнаружено, что порядок реакции иницирования первичного мономера *трет*-бутоксид- и *трет*-бутилпероксирадикалами понижается с увеличением их концентрации, что объясняется участием первичных радикалов в реакции обрыва цепи. Проводя блок-сополимеризацию таких макрорадикалов с метилметакрилатом и винилацетатом, авторы отметили, что повышение вязкости реакционной среды отрицательно сказывается на выходе блок-сополимера.

Для синтеза аналогичных полимерных перекисных производных рекомендуется в качестве инициатора полимеризации первого мономера использовать соединения общей формулы $(\text{CH}_3)_3\text{COOOC}(\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOOC}(\text{CH}_3)_3$ ⁸⁷ в количестве от 2 до 8 мол.%. Полимеризацию проводят в гомогенной или гетерогенной среде при $70-90^\circ$. Описанным способом были получены гомополимерные блоки стирола, винилхлорида, метилметакрилата и винилацетата, содержащие по одной концевой перекисной группе. Отсутствие микромолекул, не содержащих концевых перекисных групп, объясняется, по-видимому, исчезающе малой иницирующей способностью $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\cdot$, образующегося при разложении инициатора:



При блок-сополимеризации полистирола с акрилонитрилом, поливинилацетата со стиролом и поливинилхлорида со стиролом были достигнуты удовлетворительные результаты, хотя полученные блок-сополимеры и характеризовались незначительным коэффициентом полимеризации. Блок-сополимеры с винилхлоридом получить не удалось из-за высокой константы скорости реакции передачи цепи через мономер.

Блок-сополимеризация, иницируемая концевыми аминогруппами. При синтезе карбоцепных блок-сополимеров реакцией передачи цепи⁸⁸ было предложено в качестве макромолекулярного агента передачи цепи использовать концевые аминогруппы в гомополимерных блоках⁸⁹. Были определены константы скорости передачи цепи при радикальной полимеризации стирола и винилацетата в присутствии первичных, вторичных и третичных аминов⁹⁰. Наиболее высокие значения константы скорости передачи цепи были найдены при полимеризации акрилонитрила и метилметакрилата в присутствии триэтиламина⁹¹, что объясняется образованием ионных структур в переходном состоянии. Бамфорд с сотрудниками⁹² показали, что для получения блок-сополимеров типа АлВ_m гомополимеризацию мономера А целесообразно проводить в присутствии триэтиламина, через который происходит реакция пере-

дачи цепи с образованием соединения типа $\text{AA} \cdots \text{A} - \text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array}$. Такой

полимерный продукт они использовали в качестве макромолекулярного агента передачи цепи при гомополимеризации мономера в условиях, обеспечивающих высокую степень передачи цепи растущим радикалом.

Чтобы свести к минимуму образование гомополимера, авторы рекомендуют на втором этапе синтеза блок-сополимера использовать мономеры, у которых при полимеризации время жизни кинетической цепи продолжительно. На примере блок-сополимера метилметакрилата с акрилонитрилом авторы предложили ряд уравнений для кинетических расчетов процесса блок-сополимеризации. При выводе уравнения, позволяющего определить число актов передачи через каждую образующуюся полимерную молекулу (ч. п.), авторы постулировали, что передача цепи происходит только через полимерную цепь. Уравнение выглядит следующим образом:

$$\text{ч. п.} = (k'_3 [S_A] + k''_3 [E]) \{k'_3 [S_A] + k''_3 [E] + (Ik_4)^{1/2}\}^{-1}$$

где $[S_A]$ — концентрация полиметилметакрилата, $[E]$ — концентрация концевых групп, I — скорость инициирования, k'_3 и k''_3 — константы скорости реакции передачи цепи через элементарные звенья полимерной цепи и концевыми аминогруппами соответственно, k_4 — средняя константа скорости реакции обрыва цепи в результате диспропорционирования.

Средневесовое содержание полиметилметакрилатных фрагментов (m) рассчитывается из уравнения

$$m = a (k'_3 [S_A] + k''_3 [E]) \{k'_3 [S_A] + k''_3 [E] + (Ik_4)^{1/2}\}^{-1},$$

где a — коэффициент полимеризации полиметилметакрилата с концевыми аминогруппами.

Для среднечислового коэффициента полимеризации полиакрилонитрила \bar{P} при невысокой степени конверсии предложено уравнение:

$$\bar{P} = k_2 [B] \{k'_3 [S_A] + k''_3 [E] + (Ik_4)^{1/2}\}^{-1}$$

где k_2 — константа скорости реакции роста цепи, а $[B]$ — концентрация акрилонитрила.

Бамфорд и Уайт⁹³ нашли, что зависимость концентрации полимерных молекул блок-сополимера типа $A_n B_m$, содержащих a единиц мономера А и b единиц мономера В $[P_{ab}]$, от величины a и b выражается следующим уравнением:

$$[P_{ab}] = [S_B] \alpha^{a-1} (1 - \alpha)^2 \beta^b (1 - \beta) k'_3 [S_A] / k_2 [B],$$

где $[S_A]$ и $[S_B]$ — концентрация гомополимерных блоков A_n и B_m соответственно, α и β — факторы вероятности роста гомополимерных цепей мономеров А и В, $[B]$ — концентрация мономера В, k'_3 и k_2 — коэффициенты скорости реакций передачи и роста цепи соответственно. Исходя из этих уравнений; авторы нашли зависимость распределения блок-сополимера по длине цепи ($r = a + b$) при заданном составе ($\frac{a}{b} = c$) и распределение по составу при заданной длине цепи.

Показано, что примесь привитого сополимера, образующегося в качестве побочного продукта, составляет от концентрации блок-сополимера долю, равную $(k'/k'') (1 - \alpha)$, где k' и k'' — константы скорости реакций передачи цепи любым звеном полимерной цепи и концевой аминогруппой полимера, образовавшегося в результате полимеризации мономера А. Из этого следует, что с увеличением коэффициента полимеризации исходного полимера, равного $1/(1 - \alpha)$, концентрация примеси возрастает, хотя при этом и образуются блок-

сополимеры большего молекулярного веса. Поскольку блок-сополимер, синтезированный при помощи концевых аминогрупп, неоднороден по составу и по размеру гомополимерных фрагментов, авторы считают целесообразным либо тщательно фракционировать макромолекулярный агент передачи цепи перед синтезом собственно блок-сополимера, либо экстрагировать из него подходящим растворителем низкомолекулярные фракции.

Применяя в качестве инициатора соль диазония и кислоты ароматического ряда, содержащей свободную аминогруппу или группу, из которой путем дальнейших превращений может быть получена свободная ароматическая аминогруппа, получают в результате реакции полимеризации полимер, содержащий концевую ароматическую аминогруппу. Таким путем был получен гомополимер акрилонитрила с концевой аминогруппой, которую после диазотирования использовали в качестве макромолекулярного инициатора блок-сополимеризации с акрилонитрилом и 2-метил-5-винилпиридином^{94, 95}.

Блок-сополимеризация, иницируемая концевыми группами, содержащими галогид. Гомополимерные блоки, содержащие на концах цепи атом галоида, поглощают свет с длиной волны 2880—3500 Å, переходят в возбужденное состояние и диссоциируют на свободные реакционно-способные полимерные радикалы, которые используют в реакции блок-сополимеризации в качестве макромолекулярного иницирующего агента. Макромолекулярные галогениды обычно получают при термической или фотолитической полимеризации стирола^{96, 97} или метилметакрилата⁹⁸ в присутствии CBr_4 или CCl_3Br , используемых в качестве агентов, обрывающих цепь в результате реакции передачи цепи.

На второй стадии синтеза блок-сополимера полученный макрогалогенид облучают УФ светом в присутствии винильного мономера, например метилметакрилата, стирола, акрилонитрила и т. п. Образующийся в результате облучения макрорадикал иницирует вторичную полимеризацию с образованием блок-сополимера, который может быть выделен фракционированием на колонке при помощи метода, разработанного Бэкером и Вильямсом⁹⁹.

Отмечено, что иницирующие блок-сополимеризацию центры образуются только при распаде группы $\text{C}-\text{Br}$, так как группы CCl_3 в условиях синтеза фотолитическому распаду не подвергаются, а группы CBr_3 претерпевают дальнейший фотолиз и становятся центрами, иницирующими блок-сополимеризацию. Аналогичным способом получены фторсодержащие блок-сополимеры¹⁰⁰. Гидрофильные блок-сополимеры получают полимеризуя акриловую кислоту в присутствии органических соединений брома, содержащих 3—4 атома углерода и 3 атома брома. Образующийся бромсодержащий гомополимер акриловой кислоты растворяют в инертной водной среде совместно с другим винильным мономером (например акриламидом) и, облучая УФ светом, получают блок-сополимер^{101, 102}.

Блок-сополимеризация, иницируемая концевыми группами, содержащими серу. При полимеризации винильных мономеров в присутствии органических соединений, содержащих атомы серы, было обнаружено, что последние принимают участие в реакциях передачи цепи с образованием гомополимерных блоков с концевыми SH -группами^{98, 103}. Такие полимеры способны подвергаться фотолитическому распаду по месту концевой группы, благодаря чему они могут инициировать блок-сополимеризацию при облучении УФ светом в присутствии винильных мономеров. Аналогичной способностью к реакциям передачи цепи обладают различные органические дисульфиды¹⁰⁴, при-

чем такие дисульфиды, как тетраэтилтиурамдисульфид, используются одновременно и как инициаторы полимеризации первичного мономера.

При полимеризации стирола с использованием в качестве инициатора тетраэтилтиурамдисульфида образуются полимерные блоки, содержащие на концах цепи серусодержащие группы, способные подвергаться фотолизу с образованием макрорадикалов, инициирующих блок-сополимеризацию. Таким путем удалось получить блок-сополимер стирола с метилметакрилатом¹⁰⁵. Анализ продуктов реакции такой блок-сополимеризации показал, что помимо чистого блок-сополимера, образующегося в количестве 40%, образуется 30% гомополимера стирола и 30% гомополимера метилметакрилата¹⁰⁶. Аналогичным путем синтезируют блок-сополимеры стирола с винилацетатом¹⁰⁷ с выходом более 70%. Эти блок-сополимеры растворимы в большинстве углеводородов и кетонов и нерастворимы в метаноле. Поливинилацетатный блок такого блок-сополимера может быть затем омылен метанольным раствором щелочи с образованием блок-сополимера стирола с виниловым спиртом¹⁰⁸. Такой блок-сополимер нерастворим в бензоле, метаноле и воде и лишь набухает в этих растворителях; он частично растворяется в феноле и крезоле.

Другой путь использования серусодержащих органических соединений в процессе синтеза блок-сополимеров состоит в полимеризации стирола (инициатор моногидроперекись диизопропилбензола) в присутствии куменилмеркаптана в качестве агента передачи цепи. В результате передачи цепи образуется полистирол с молекулярным весом 28 000 (по сравнению с 83 000 у контрольных образцов полистирола), из чего делается вывод, что примерно 25% полистирольных блоков содержат на концах цепи изопропильные группы. Такие концевые группы легко окисляются до гидроперекисных, в результате чего образуются полистирольные блоки с концевыми гидроперекисными группами, способными в присутствии ионов Fe^{3+} инициировать реакцию блок-сополимеризации полистирола с различными винильными мономерами¹⁰⁹.

Блок-сополимеризация, инициируемая концевыми группами, представляющими собой гидразиды кислот. Найдено, что акрилонитрил способен полимеризоваться в присутствии окислительно-восстановительной системы, состоящей из гидразидов кислот и ионов Fe^{3+} . Начальная скорость полимеризации акрилонитрила в 1 *N* уксуснокислом растворе при 40° почти линейно зависит от произведения концентраций [гидразид кислоты]^{1/2} · [Fe^{3+}]^{1/2}. Полимеризацию акрилонитрила можно инициировать аналогичным способом и в случае использования вместо мономерных гидразидов кислот полимерных блоков, содержащих гидразиды кислот в виде концевых групп. Таким путем получены блок-сополимеры полиаминотриазола с полиакролеином, обладающие хорошим сродством к кислотным красителям¹¹⁰.

Б. Методы, основанные на наличии в основной цепи полимерного блока активных групп, способных образовывать макрорадикалы, инициирующие полимеризацию мономеров с образованием блок-сополимеров

Блок-сополимеризация, инициируемая молекулами красителей, входящими в основную цепь полимерного блока в виде лейкоформы. На основании спектроскопических данных, полученных при исследовании по методу Остера¹¹¹ продуктов фотополимеризации винильных соединений, получаемых в присутствии красителей (эозина, сафранина, акридина оранжевого), восстановителей (аскорбиновой кислоты,

тиомочевины) и кислорода, установлено, что молекулы красителей входят в состав полимерной молекулы в виде лейкоформы. Фотосенсибилизирующий эффект красителей, входящих в состав полимерной молекулы, может быть использован для иницирования блок-сополимеризации¹¹². При облучении видимым светом ω -N-(аминоэозин)-полиметилметакрилата, содержащего 1 эозиновую группу на 48 метилметакрилатных, в уксуснокислой среде в присутствии тиомочевины и акриламида получен блок-сополимер метилметакрилата с акриламидом, содержащий 40% остатков второго мономера. Аналогичным путем, но с лучшим выходом (содержание второго мономера 79%) получен блок-сополимер метилметакрилата со стиролом; гидролиз этого блок-сополимера показал, что гомополимерные блоки связаны между собой лейкогруппами.

Блок-сополимеризация, иницируемая перекисными группами, входящими в основную цепь полимерного блока. Перекиси, образующиеся в полимере в процессе его хранения, разлагаясь, способны образовывать макрорадикалы, иницирующие блок-сополимеризацию¹¹³. Для получения блок-сополимеров при помощи таких полимерных перекисей образцы полиметилметакрилата, полистирола и поливинилацетата выдерживают в парах стирола, акрилонитрила, винилиденхлорида, винилацетата и метилметакрилата¹¹⁴. Несмотря на гетерогенность процесса, резко уменьшающего скорость реакции блок-сополимеризации, анализ полученных продуктов показал значительное содержание блок-сополимеров. При полимеризации в блоке метилметакрилата, стирола и винилацетата в присутствии кислорода в основной цепи полимера образуются перекисные связи¹¹⁵. Если такую полимерную перекись подвергнуть набуханию в мономере, а затем нагреть, то образующиеся при термическом распаде перекисных групп макрорадикалы начнут иницировать полимеризацию мономера, адсорбированного в частицах полимерной перекиси, с образованием блок-сополимера.

Перекисные группы в основную цепь полимера можно ввести также при помощи различных химических методов. Например, частично дегидрохлорируя поливинилхлорид, можно создать в основной цепи полимера двойные связи, озонируя которые получают перекисные группы, способные иницировать блок-сополимеризацию винильных мономеров¹¹⁶.

В. Методы, основанные на наличии в основной цепи полимерного блока боковых подвесок, способных в результате фотолитической деструкции образовывать макрорадикалы, иницирующие полимеризацию мономеров с образованием блок-сополимеров

Блок-сополимеризация, иницируемая макрорадикалами, образующимися в результате фотолиза кетогрупп, находящихся в полимере в виде боковых подвесок. При облучении полиметилвинилкетона УФ светом с длиной волны 3130 Å в результате фотолитической деструкции происходит разложение полимера по схеме, аналогичной схеме разложения мономерных алифатических кетонов в идентичных условиях¹¹⁷⁻¹¹⁹.

Образующиеся при этом макрорадикалы способны иницировать гомополимеризацию и привитую или блок-сополимеризацию таких мономеров, как метилметакрилат и винилацетат. Как и в случае простой радикальной полимеризации, скорость привитой или блок-сополимеризации зависит от концентрации кетогрупп и пропорциональна корню квадратному из интенсивности облучения.

Г. Методы, основанные на введении в мономер смеси полимергомологов, содержащих свободные активные радикалы, способные инициировать полимеризацию мономеров с образованием блок-сополимеров

Блок-сополимеризация, иницируемая радикалами, не потерявшими активности. Изучая фотополимеризацию метилметакрилата, Мелвилл¹²⁰ наблюдал, что рост полимерных цепей продолжается и после прекращения облучения, и что такой «растущий полимер» может инициировать полимеризацию хлоропрена без облучения. Томас¹²¹ высказал предположение, что способные к росту полимерные цепи могут сохраниться в твердом полимере. Такие макрорадикалы при приведении их в контакт с винильными мономерами могут инициировать блок-сополимеризацию. При блочной полимеризации акрилонитрила или акриламида образующийся полимер, будучи нерастворим в исходном мономере, выпадает в осадок; при этом в нем остается большое количество свободных макрорадикалов, способных к дальнейшему росту. При повышении температуры или добавлении растворителей оклюдированные в полимере радикалы освобождаются, что обусловлено разворачиванием клубков полимерных молекул, и могут стать центрами инициирования полимеризации второго мономера¹²². Как правило, выход блок-сополимеров при такой блок-сополимеризации невелик (менее 5% в случае полиакрилонитрила и менее 8% в случае полиакриламида). Такой низкий выход блок-сополимера объясняется неполным освобождением радикалов в процессе блок-сополимеризации, что было подтверждено методом электронного парамагнитного резонанса. Аналогичным путем был синтезирован блок-сополимер метилметакрилата со стиролом¹²³.

Продукты эмульсионной полимеризации стирола и метилметакрилата в условиях образования микрогеля также содержат радикалы, способные инициировать блок-сополимеризацию. При помощи электронной микроскопии установлено¹²⁴, что блок-сополимеризация сопровождается увеличением размера частиц микрогеля; новых частиц при этом не образуется. Неясно, находятся ли центры блок-сополимеризации внутри или на поверхности частиц микрогеля. Гомополимера в этих условиях не образуется. При помощи таких радикалов может быть получен блок-сополимер винилацетата с метилметакрилатом³⁵. Для этого полимеризацию винилацетата проводят в эмульсии под действием γ -излучения; образующиеся при этом макрорадикалы иницируют полимеризацию второго мономера.

Блок-сополимеризация, иницируемая макрорадикалами с продолжительным временем жизни. При суспензионной полимеризации нерастворимого в воде мономера в присутствии водного раствора другого мономера образующиеся макрорадикалы могут диффундировать через границу раздела фаз и инициировать полимеризацию второго мономера с образованием блок-сополимера. Таким путем получены блок-сополимеры метакриловой кислоты со стиролом и винилацетатом¹²⁵⁻¹²⁷. Однако, вследствие сложной взаимной растворимости мономеров в одной фазе, образующийся блок-сополимер имеет весьма неопределенный состав и выход его мал. Аналогичным путем получают блок-сополимеры N-винилпирролидона со стиролом¹²⁸ и с винилхлоридом¹²⁹.

Несколько иной способ предложен для получения блок-сополимеров, растворимых в воде и используемых в качестве осаждающих агентов и вспомогательных веществ при фильтрации¹³⁰. Способ состоит в том, что одно или несколько винильных соединений, образуя-

щих растворимые в воде полимеры (например акриловую или метакриловую кислоты, их соли или амиды), полимеризуют в водном растворе и к образовавшемуся, еще активному, не удаленному из полимеризационной среды первичному полимеру приполимеризовывают еще 0,5—30 вес. % винильного мономера, содержащего в молекуле остатки сульфокислоты или фосфорной кислоты.

К блок-сополимеризации, инициируемой макрорадикалами с относительно продолжительным временем жизни, следует отнести и так называемый «динамический» метод синтеза блок-сополимеров, предложенный Хиком и Мелвиллом^{131–134}. Суть метода состоит в следующем. Мономер А, содержащий фотосенсибилизатор, протекает через капилляр, небольшой участок которого облучается мощной ртутно-кварцевой лампой, в резервуар, содержащий мономер Б. В результате распада сенсибилизатора на облучаемом участке возникают свободные радикалы (до 10^{-4} моля), которые реагируют с молекулами мономера А и образуют полимерные радикалы типа $AA...A\cdot$. Попадая в резервуар с мономером Б, эти радикалы продолжают расти, присоединяя к себе молекулы мономера Б. Образующиеся при этом полимерные молекулы в зависимости от механизма реакции обрыва имеют строение $...AAABBB...$ или $...AAABBBBBBAAA...$. Расчет показывает, что при соответствующей скорости протекания мономера А через капилляр основная масса свободных радикалов, образующихся при облучении, не успевает дезактивироваться за время прохождения реакционной смеси через капилляр и попадает в резервуар, содержащий мономер Б. Результаты теоретических расчетов подтверждены непосредственным определением количества полимера, образующегося только в капилляре, и количества полимера, образующегося в резервуаре, содержащем мономер Б. Описанным способом синтезированы блок-сополимеры бутилакрилата и акрилонитрила (мономеры А) со стиролом (сенсибилизатор — динитрил азоциклогексанкарбоновой кислоты). Строение полученных полимеров исследовано методом УФ спектроскопии. Аналогично синтезированы блок-сополимеры *n*-бутилакрилата с 2-винилпиридином¹³⁵, при исследовании которых обнаружено, что молекулы выделенных сополимеров состоят из блока поливинилпиридина и блока статистического сополимера обоих используемых в синтезе мономеров, заключенных между блоками, состоящими из звеньев первого мономера. Такое строение получаемых продуктов объясняется наличием обоих мономеров на второй стадии синтеза блок-сополимера.

Д. Методы, основанные на реакциях межцепного обмена в процессе радикальной полимеризации, приводящих к образованию блок-сополимеров

В процессе радикальной полимеризации винильных мономеров до значительных степеней конверсии происходят вторичные процессы¹³⁶, представляющие собой реакции между образовавшимися макрорадикалами, типа: 1) межцепного обмена — процесса многократной деструкции и рекомбинации макрорадикалов и 2) поперечного связывания цепных макромолекул, не приводящего к образованию геля. В качестве модельной системы для синтеза блок-сополимера, в которой межцепные реакции могли бы протекать в более или менее «чистом» виде, использованы смешанные растворы полимеров, в которых проводили термическое разложение инициаторов — источников первичных свободных радикалов. Образование блок-сополимеров, под-

твержденное УФ спектроскопией, наблюдалось в смешанных растворах полистирола и полиизобутилена в толуоле в присутствии перекиси бензоила и метилфенилтриазола. Для количественного анализа полученных продуктов использован метод, основанный на седиментации в градиенте плотности.

Как указывалось выше, в свойствах блок-сополимеров проявляются не только свойства составляющих их гомополимеров, но, как правило, появляются и новые свойства, резко отличающиеся от свойств гомополимеров. При этом некоторые из блок-сополимеров обладают настолько уникальными свойствами, что выделение чистых блок-сополимеров и изучение их свойств представляет большой практический и теоретический интерес. Методам исследования блок-сополимеров посвящен ряд обзорных статей^{137, 138}. По нашему мнению, наиболее перспективным качественным методом идентификации блок-сополимеров является метод нефелометрического¹³⁹ и турбидиметрического¹⁴⁰ титрования. Описана¹⁴¹ установка для автоматического турбидиметрического титрования, позволяющая определять наличие блок-сополимера в смеси его с гомополимерами.

Применимость рентгеноструктурного анализа для исследований блок-сополимеров проверена на примере блок-сополимера метилметакрилата с акрилонитрилом¹⁴². Рентгенограммы для блок-сополимеров сходны с рентгенограммами для механической смеси гомополимеров, но небольшие различия в рассеянии рентгеновских лучей блок-сополимерами имеются. Средневесовой молекулярный вес блок-сополимеров может быть определен при помощи светорассеяния. На примере блок-сополимера стирола с метилметакрилатом экспериментально исследована применимость уравнения Штокмайера

$$(I_0/k'c)_{c \rightarrow 0} = (dn/dc)_0^2 \bar{M} \omega + 2b (dn/dc)_0 \cdot \{M \Delta x\} + b^2 \{M (\Delta x)^2\}$$

для определения средневесового молекулярного веса блок-сополимеров по значениям приведенной интенсивности рассеяния света в трех различных растворителях. Параметры полидисперсности состава $M \Delta x$ и $M (\Delta x)^2$ удовлетворительно согласуются между собой при выборе любых трех измерений в разных растворителях¹⁴³.

Исходя из термодинамических уравнений для растворов гомополимеров были рассчитаны гильдебрандовские параметры растворимости для статистических, блок- и привитых сополимеров $\delta_i = \sqrt{(\Delta_i - RT)/V_i}$, где Δ_i — молярная теплота испарения и V_i — молярный объем i -того компонента смеси. Обозначая индексами А и В значения δ для соответствующих гомополимеров и через 0 для растворителя и принимая $(\delta_A - \delta_B) = p$ (при условии, что $\delta_A > \delta_B$) $|\delta_0 - \delta_A| = \Delta \delta_A$, а $RT = 600$ калорий и $V_0 = 100 \text{ см}^3$, авторы получили следующее условие растворимости статистических сополимеров: $\Delta \delta_A + p(1 - \beta) \leq 1/6$ (1), где параметр растворимости $\delta_p = \delta_A \beta + \delta_B(1 - \beta)$. Этот результат получен при анализе систем по методу Флори — Хаггинса. В основу вывода этого уравнения положено то обстоятельство, что энтропия (S) статистического сополимера ничем не отличается от энтропии гомополимера того же коэффициента полимеризации, тогда как теплота смешения ΔH зависит от взаимодействия растворителя с основными звеньями А и В. В случае блок-сополимеров при расчете энтропии следует принимать во внимание, что объемы статистических сегментов различны для гомополимеров А и В. При расчете ΔH блок-сополимеров, в случае сопоставимых гомополимеров, условие растворимости описывается уравнением (1), а для несопоставимых гомополимеров выражается квадратным уравнением: $(\Delta \delta_A)^2 - 2p(1 - \beta) \Delta \delta_A +$

$+p^2(1-\beta) \leq (2^{-1} - z^{-1})RT/V_0$, где z — координационное число Флори — Хачгинсовой квазирешетки. а β — объемная доля мономера А в статистическом сополимере ¹⁴⁴.

При исследовании растворов блок-сополимеров стирола с метилметакрилатом, содержащих от 50 до 74% стирола, показано ¹⁴⁵, что основные термодинамические свойства растворов в толуоле и метилэтилкетоне фракционированных образцов этих блок-сополимеров, в зависимости от состава, проходят через максимум при содержании стирола ~60%. В частности энтропия растворения, теплота разбавления, молекулярные размеры и невозмущенная длина молекул блок-сополимеров, рассчитанные из вискозиметрических данных, максимальны для образцов, содержащих 60% стирола. Авторы связывают это явление с предельным внутримолекулярным «расслоением» гомополимерных частей молекулы блок-сополимера вследствие их плохой совместимости при данном соотношении. В то же время значения второго вириального коэффициента и константы Хаггинса остаются постоянными при изменении состава блок-сополимера, что, в свою очередь, может быть объяснено взаимно уничтожающим влиянием двух гомополимерных блоков одной и той же молекулы блок-сополимера. Кажущиеся константы диссоциации блок-сополимеров акриловой кислоты с акриламидом определяли методом электрометрического титрования ¹⁴⁶ в 0,1 *N* растворе хлористого натрия, несодержащего карбонатов, 0,1 *N* раствором едкого натра. Найдено, что кислотность такого блок-сополимера одинакова с кислотностью полиакриловой кислоты.

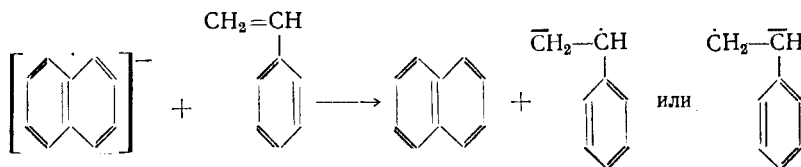
При изучении вязкости и светорассеяния растворов блок-сополимеров акрилонитрила с метилметакрилатом в смешанных растворителях обнаружено ¹⁴⁷, что при прибавлении бензола к раствору блок-сополимера в диметилформамиде наблюдается резкое уменьшение вязкости и возрастание мутности, продолжающееся в течение определенного промежутка времени. Аналогичное действие вызывает и прибавление к такому раствору других осадителей. Критическая концентрация возрастает в ряду $H_2O < CH_3COOH < C_2H_5OH < C_6H_6 < CCl_4 < (CH_3)_2CO$. Последующее прибавление диметилформамида восстанавливает вязкость системы и снижает ее мутность, но с большим гистерезисом. Такое изменение свойств растворов блок-сополимеров объясняется повторным образованием агрегатов в результате электростатического взаимодействия звеньев акрилонитрила в цепях блок-сополимеров. Предложено изменения вязкости и светорассеяния растворов блок-сополимеров в смешанных растворителях использовать для определения состава и строения блок-сополимеров. При добавлении ацетонитрила к бензольному раствору блок-сополимера стирола с метилметакрилатом образуются устойчивые коллоидные дисперсии полимера в результате частичного сворачивания цепей полистирольного блока с сохранением цепей полиметилметакрилатного блока как бы растворенными в смеси растворитель — осадитель. Аналогичные дисперсии можно получить пептизацией сухого блок-сополимера; при этом замечено, что размер частиц в дисперсии связан с молекулярным весом блок-сополимера. Предложена модель (148), связывающая размеры частиц, среднеквадратичное расстояние между концами цепей и молекулярный вес блок-сополимера.

При изучении температуры стеклования блок-сополимеров акрилонитрила с метилметакрилатом было обнаружено ¹⁴⁹, что она занимает промежуточное значение между температурами стеклования полиакрилонитрила и полиметилметакрилата и в значительной мере зависит от структурного расположения мономерных единиц в цепи полимера.

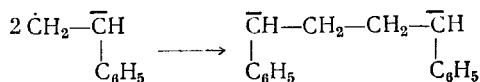
Последнее подтверждает общее положение о восприимчивости температуры стеклования полимеров к структурной упорядоченности. Результаты исследований показали, что в данном блок-сополимере полиакрилонитрильный блок оказывает значительно большее влияние на свойства блок-сополимера, чем полиметилметакрилатный.

2. Синтез блок-сополимеров методом анионной полимеризации

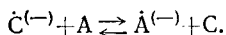
Наиболее просто карбоцепные блок-сополимеры можно синтезировать по методу «живых» цепей, предложенному Шварцем^{150, 151} и другими¹⁵². Со стиролом можно проводить реакции полимеризации анионного типа в присутствии продуктов присоединения щелочных металлов к ароматическим соединениям в среде тетрагидрофурана. Образующаяся при этом полимерная молекула в процессе полимеризации вплоть до израсходования всего мономера остается «живой», в результате чего к такому «живому» концу могут быть приполимеризованы новые звенья другого мономера, добавляемого в полимеризационную систему. Шампетье¹⁵³ предложил следующий механизм такой блок-сополимеризации: нафталин с натрием или литием образует соединение, в котором отношение компонентов близко к 1. В среде тетрагидрофурана, в результате захвата нафталином электрона натрия, это соединение диссоциирует на катион (Na^+) и анион-радикал нафталина. В присутствии стирола такой анион-радикал способен играть роль «агента переноса» отрицательного заряда на стирол с образованием карбанион-радикала стирола.



Теоретически имеются два возможных пути начала полимеризации стирола под влиянием карбанион-радикалов стирола: радикальный и анионный. Но в связи с тем, что в среде тетрагидрофурана скорость анионной полимеризации значительно выше радикальной, а карбанион-радикалы стирола имеют тенденцию соединяться при низких температурах своими радикальными концами с образованием бикарбанионов, то практически происходит только анионная полимеризация:



В этой же работе Шампетье сообщает, что инициирование полимеризации первого мономера А инициатором возможно в том случае, когда восстановительный потенциал инициатора выше или только немного ниже восстановительного потенциала мономера, вследствие существования равновесной реакции типа:



Иницирование не происходит, если восстановительный потенциал инициатора явно ниже восстановительного потенциала мономера. Это положение справедливо и для второй стадии синтеза блок-сополимеров; т. е. для того, чтобы получить блок-сополимер, необходимо, чтобы

величина восстановительного потенциала полимерного блока была выше или только немного ниже восстановительного потенциала второго мономера. Блок-сополимеры, получаемые при таком условии, обычно состоят из центрального гомополимерного блока (ААА), обрамленного с двух сторон двумя другими полимерными блоками (БББ). Если же оба мономера имеют довольно близкие восстановительные потенциалы, то можно получить блок-сополимер, основная цепь которого состоит из нескольких последовательно чередующихся гомополимерных блоков ААА и БББ. Блок-сополимер такого строения был синтезирован из стирола и изопрена¹⁵⁴ в тетрагидрофуране в присутствии натрий-нафталинового комплекса в качестве катализатора. При этом были получены две серии блок-сополимеров с молекулярным весом 15800 и 158000 и одинаковым молярным отношением гомополимерных блоков стирола (А) и гомополимерных блоков изопрена (Б), но с разным количеством и длиной чередующихся блоков (А...АБ...БА...АБ...Б). Обнаружено, что когда первым (исходным) мономером является изопрен, полидисперсность блок-сополимеров возрастает, что, очевидно, связано с более длительным иницированием цепей полиизопрена, чем цепей полистирола.

Блок-сополимеры стирола с метилметакрилатом¹⁵⁵⁻¹⁵⁷, содержащие примерно 46% стирола и 54% метилметакрилата, получают иницированием полимеризации метилметакрилата «живым» полистиролом при -70° в среде тетрагидрофурана. Для определения молекулярного веса полистирольных блоков в таких блок-сополимерах в контрольных опытах рост цепи «живого» полистирола обрывали перед добавлением метилметакрилата и сравнивали светорассеяние бензольными растворами блок-сополимера и контрольного образца гомополистирола¹⁵⁸. Комбинация таких измерений с химическим анализом показала, что молекулярный вес полистирольных блоков совпадает с молекулярным весом контрольного гомополистирола. По окончании блок-сополимеризации гомополиметилметакрилата обнаружено не было, хотя примерно 50% полистирола не вступает в реакцию, что, очевидно, можно объяснить влиянием дезактивирующих примесей. Аналогичным путем синтезированы блок-сополимеры стирола и акрилонитрила^{156, 159}. При этом обнаружено, что акрилонитрил не способен образовывать ни «живого» полимера, ни гомополимера. Растворимость таких блок-сополимеров в диметилформамиде убывает с увеличением содержания в них стирола.

В присутствии натрийнафталина или натрийдифенила в среде тетрагидрофурана «живые» полимеры способны образовывать также 1,2-дигидронафталин и 2-винилпиридин, в результате чего удалось получить блок-сополимеры этих соединений со стиролом¹⁶⁰, содержащие до 5 сегментов гомополимерных блоков. Вязкость полученных блок-сополимеров аномально низка, что, очевидно, является следствием взаимной несовместимости сегментов.

Основываясь на электросродстве мономеров, Франта¹⁶¹ исследовал способность мономеров образовывать блок-сополимеры под действием фенилизопропилкалия или «живого» тетрамера динатрий- α -метилстирола в тетрагидрофуране в среде аргона при -80° . Все исследованные мономеры он в порядке возрастающей стабильности их карбанионов и их способности иницировать полимеризацию всех последующих мономеров с образованием блок-сополимеров расположил в следующий ряд: α -метилстирол (1), стирол (2), изопрен (3), 2-винилпиридин (4), 4-винилпиридин (5), α -винилнафталин (6), *p*-бромстирол (7), метилметакрилат (8), метакрилонитрил (9), метилакрилат (10), акрилонитрил (11).

трил (11), окись этилена (12). Блок-сополимеры с хорошим выходом образуются при взаимодействии «живых» полимеров (2) с (3—9) и (12), (3) с (12), (5) с (8), (7) с (8). Полимеризацию стирола не инициируют карбанионы (7), (8) и (9), а полимеризацию 4-винилпиридина — карбанионы (8).

Другими катализаторами, часто используемыми в анионной полимеризации для получения карбоцепных блок-сополимеров, являются литийалкилы: метиллитий, этиллитий, *n*-пропиллитий, *n*-бутиллитий, *n*-амиллитий, их смеси¹⁶², а также соединения лития с циклоалифатическими или ароматическими радикалами¹⁶³. С их помощью были получены блок-сополимеры стирола с метакрилонитрилом и стирола с акрилонитрилом. Аналогично получены блок-сополимеры бутадиена или пиперилена со стиролом или пиперилена с изопреном¹⁶⁴. Из блок-сополимеров, полученных в присутствии литийалкилов, наиболее подробно изучен блок-сополимер стирола с изопреном¹⁶⁵. Сопоставлением кривых нефелометрического титрования блок-сополимера и механической смеси гомополимеров стирола и изопрена того же состава, что и блок-сополимер, а также сравнением их УФ спектров показано, что исследуемый сополимер является блок-сополимером. Количественный состав блок-сополимера исследовали при помощи измерения парциальных удельных объемов, измерением показателей преломления пленок блок-сополимера и УФ спектроскопией. Исследована также равновесная седиментация блок-сополимера в градиенте плотности¹⁶⁶, для чего раствор блок-сополимера в смеси хлористого бутила и дихлорэтана был помещен в центробежное поле ультрацентрифуги. После установления равновесия примеси гомополимеров концентрируются у дна кюветы и у мениска, а блок-сополимер, обладающий промежуточной плотностью, собирается в узкую полосу на некотором расстоянии *x* от оси вращения. Интегральное распределение концентрации блок-сополимера вблизи *x* имеет форму кривой Гаусса, ширина которой определяется диффузией и полидисперсностью состава.

Анионная блок-сополимеризация может быть также осуществлена в присутствии металлического лития^{167, 168}. Реакцию проводят в тетрагидрофуране; она интересна тем, что, по-видимому, осуществляется в результате мгновенного роста ион-радикала. В качестве катализатора такой полимеризации может быть использован и металлический натрий^{169, 170}. Описан¹⁷¹ способ получения блок-сополимеров при помощи металлического натрия, состоящий в том, что на натриевую пленку последовательно действуют парами стирола и α -метилстирола. Последний полимеризуется на анионном конце полистирола с образованием живого радикала блок-сополимера. Повторяя эту операцию, можно получить блок-сополимер с заданным числом блоков. Температура размягчения блок-сополимеров занимает промежуточное значение между температурой размягчения смеси гомополимеров и температурой размягчения статистического сополимера из этих же компонентов, понижаясь с увеличением числа блоков.

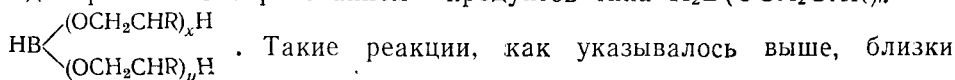
Описан¹⁷² способ получения блок-сополимера этилена с пропиленом в присутствии каталитической системы металл — кислота Льюиса (TiCl_4 , VOCl_3). Процесс полимеризации и в этом случае протекает по анионному механизму.

Широкое применение в анионной блок-сополимеризации нашли также стереоспецифические катализаторы Циглера — Натта¹⁷³. Большей частью эти катализаторы используют для получения блок-сополимеров олефинов и их α -замещенных производных. Описано¹⁷⁴ получение блок-сополимеров этилена с пропиленом с неограниченным чис-

лом гомополимерных блоков обоих мономеров. Для получения таких блоков заданной длины рекомендуется каждый из мономеров вводить в полимеризационную систему поочередно или через точно выдержанные промежутки времени¹⁷⁵ или до понижения давления паров данного мономера в процессе полимеризации до определенной заданной величины¹⁷⁶. Другой способ получения указанных блок-сополимеров¹⁷⁷ основан на том, что катализатор, находящийся на конце растущей цепи, не теряет своей активности. По этому методу по окончании полимеризации этилена в полимеризационную систему можно ввести пропилен, который вступает в блок-сополимеризацию с полиэтиленом. Этот процесс можно повторять многократно и получать блок-сополимеры с заранее заданным числом гомополимерных блоков обоих мономеров. Увеличение суммарного времени реакции приводит к образованию блок-сополимеров с высокой характеристической вязкостью, а увеличение содержания пропилена — к полимеру более высокой плотности.

Показана¹⁷⁸ возможность использования реологического анализа применительно к блок-сополимерам такого типа. Аналогичным путем могут быть получены блок-сополимеры пентена-1, октена-1, циклогексена, бутадиена или изопрена с бромистым или хлористым аллилом, хлористым металлилом, изопреном, бутадиеном, стиролом, бутеном-1, октеном-1 и хлоропреном¹⁷⁹, а также этилена с бутеном-2¹⁸⁰. При помощи ИК спектроскопии и дифракции рентгеновских лучей показано¹⁸¹, что блок-сополимеры акрилонитрила с винилацетатом, метилметакрилатом или стиролом имеют меньшую кристалличность, чем гомополимеры этих мономеров, полученные в аналогичных условиях. Приведен ряд фактов¹⁸², указывающих на то, что при применении некоторых каталитических систем, таких как $\text{TiCl}_4 + \text{LiAlR}_4$ или $\text{VOCl}_3 + \text{AlR}_2\text{Cl}$, рост макромолекул продолжается в течение нескольких суток. Такие «долгоживущие» макромолекулы были использованы для синтеза блок-сополимеров этилена с пропиленом и этилена с бутеном-1 с различными типами распределения мономерных единиц в блоках. Варьированием способа получения блок-сополимеров удалось получить полимеры с различными структурами — от кристаллической до аморфной. На примере блок-сополимера стирола с изопреном (соотношение 4:5) изучена молекулярная конформация полимера, а также его гидродинамические и механические свойства¹⁸³. Молекулярная конфигурация такого блок-сополимера изучена в процессе исследования характеристической вязкости, диффузии и седиментации полимера в бензоле, являющемся хорошим растворителем для обоих гомополимерных блоков, а также в метилэтилкетоне и октане — селективных растворителей для полистирольных и полиизопреновых блоков соответственно. Показано, что в селективных растворителях нерастворимые блоки глобуляризуются, но удерживаются в растворе за счет блоков, «растворимых» в данном растворителе. В результате этого нарушается соотношение, связывающее $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ с $[\eta]$ и D , выведенное Флори для гибких цепных макромолекул, в то время как для тех же блок-сополимеров в бензоле это соотношение полностью удовлетворяется. Исследование пленок блок-сополимеров, полученных из селективных растворителей, показало, что глобулярная структура «нерастворимых» блоков полностью сохраняется и после удаления селективного растворителя, что, в свою очередь, приводит к тому, что пленка блок-сополимера, полученная из раствора в октане, ведет себя как каучук с химически связанным наполнителем, а пленка из раствора в метилэтилкетоне — как пластифицированный полистирол.

Полимеризация диазосоединений в присутствии фтористого бора или его производных протекает по механизму, идентичному механизму полимеризации олефинов в присутствии катализаторов Циглера—Натта. Образующиеся в результате полимеризации макромолекулы типа $X_2B-(CHR)_n-X$ способны, в свою очередь, инициировать полимеризацию свежеприготовленных диазосоединений с образованием блок-сополимеров типа $X_2B-(CHR)_n-(CHR')_m-X$. Предложен¹⁸⁴ механизм полимеризации, подобный механизму полимеризации этилена в присутствии алюминийалкилов, включающий координацию диазоалканов с борным катализатором с последующей миграцией групп, первоначально связанных с атомом бора. Аналогичные производные, включающие бор, наблюдались в реакциях диборанов с диальдегидами и кетонами. Окиси алкиленов также способны реагировать с диборанами с образованием продуктов типа $H_2B(OCH_2CHR)_nH$ и



к полимеризации олефинов, катализируемой алюминийалкилами, так как обе реакции включают ступенчатый анионный рост металлалкильной цепи. В связи с тем, что диазоалкан нуклеофильно значительно активнее этилена, он может легко, в отличие от этилена, вступать в реакцию с боралкилами. Алюминийалкилы, в свою очередь, электрофильно активнее соответствующих боралкилов и поэтому можно ожидать, что диазосоединения будут вступать в блок-сополимеризацию при инициировании их алюминийалкилами легче соответствующих олефинов.

По ионному механизму, включающему стадии анионной и катионной полимеризации, предложено¹⁸⁵ получать блок-сополимер α -метилстирола и изобутилена с акрилонитрилом и с акрилатами. Для этого α -метилстирол или изобутилен полимеризуют по катионному механизму с образованием на концах растущих цепей положительных ионов. Акрилонитрил или акрилаты, в свою очередь, полимеризуют по анионному механизму и получают макромолекулы, содержащие концевые отрицательные ионы. При взаимодействии таких растущих макромолекул с разнородными ионами на концах цепей образуются соответствующие блок-сополимеры.

Анионной полимеризацией получают также так называемые стереоблок-сополимеры, представляющие собой полимерные молекулы, в которых чередуются относительно длинные полимерные фрагменты различной пространственной конфигурации, образующиеся из одного и того же мономера. Эти макромолекулы могут состоять из изотактических и атактических сегментов или только из изотактических сегментов, но имеющих различную пространственную конфигурацию. Механизм их образования рассмотрен Натта¹⁸⁶; он исходил из предположения об одновременном существовании двух процессов — роста цепи и процесса, при котором происходит инверсия конфигурации. На практике аморфные полимеры, рассматриваемые как атактические, могут содержать очень короткие стереоблоки¹⁸⁷, выделить которые в чистом виде пока не удастся. Стереоблок-сополимеры α -олефинов с относительно длинными сегментами определенной пространственной конфигурации обычно выделяют из смеси аморфного и кристаллического полимеров экстракцией селективными растворителями^{188, 189} с возрастающей к данному полимеру растворяющей способностью. Таким путем удается разделить аморфный полимер и стереоблок-сополимеры с различной степенью кристалличности^{190–193}. Однако Натта показал¹⁹⁴,

что метод фракционирования не всегда применим для разделения стереоблок-сополимеров пропилена, так как растворимость полимера зависит, как известно, не только от степени кристалличности, но и от его молекулярного веса и структуры. Разделение стереоблок-сополимеров, различающихся только степенью кристалличности, успешно осуществлено на хроматографической колонке с субстратом из изотактического полипропилена. При исследовании механических свойств стереоблок-сополимера пропилена обнаружено¹⁹⁵, что при высокой степени изотактичности, когда в макромолекуле имеется очень мало атактических сегментов, нити, получаемые из расплава такого блок-сополимера, обладают высокой прочностью.

Стереоблок-сополимер метилметакрилата, состоящий из чередующихся изотактических и атактических и из синдиотактических и атактических полимерных блоков, получают радикальной и анионной полимеризацией метилметакрилата при низких температурах^{196–198}. Изотактически-синдиотактический стереоблок-сополимер метилметакрилата получают полимеризацией метилметакрилата в присутствии 9-флуорениллития при -70° в среде толуола¹⁹⁹. Такого типа стереоблок-сополимеры хорошо кристаллизуются^{200, 201} из амилацетата, гептано-на-4 и октанона-3. Стереоблок-сополимер стирола может быть выделен экстракцией предварительно отмытого сухим диэтиловым эфиром полистирола, синтезированного в присутствии титансодержащих металлоорганических катализаторов²⁰². Описан способ получения линейных стереоблок-сополимеров пропилена, бутена-1, пентена-1, макромолекулы которых содержат изотактические кристаллизующиеся участки с асимметрическими атомами углерода одинаковой пространственной конфигурации и неизотактические некристаллизующиеся участки^{203, 204}. Для выделения таких стереоблок-сополимеров полученную смесь полимеров разделяют экстракцией селективными растворителями, растворяющими сначала неизотактические полимеры, а затем стереоблок-сополимеры с постепенно увеличивающейся степенью кристалличности. Имеется сообщение, что стереоблок-сополимеры могут быть получены также и из диолефинов — бутадиена и изопрена²⁰⁵. Высказано предположение²⁰⁶, что в условиях стереоспецифической полимеризации простого винилизобутилового эфира^{207, 208} также образуется стереоблок-сополимер, макромолекула которого состоит из *d*- и *l*-изотактических и нескольких атактических сегментов, распределенных вдоль цепи полимера.

При исследовании стереоблок-сополимеров доля изо- и синдиотактических фрагментов может быть определена при помощи ИК спектроскопии^{209, 210}, а пространственная структура в целом — измерением теплот плавления^{211, 212} или методом ядерного магнитного резонанса на приборах высокой разрешающей способности^{213, 214}. Пространственную структуру стереоблок-сополимера стирола можно, кроме того, определить по различию в скоростях гидролиза бензанилидов атактических и изотактических сегментов полимера²¹⁵, легко получаемых из полистирола и представляющих собой поливинилбензанилиды соответствующей пространственной конфигурации.

3. Синтез карбоцепных блок-сополимеров соединением полимерных блоков, содержащих химически активные концевые группы, низкомолекулярными бифункциональными соединениями

Для получения гомоцепных полимерных блоков, содержащих химически активные концевые группы, Бамфорд и Дженкинс²¹⁶ предложили в качестве инициатора полимеризации исходного мономера

использовать органические соединения, содержащие две азогруппы и функциональную группу, способную реагировать с гидроксильными или карбоксильными группами. Иницируя полимеризацию стирола, акрилонитрила и метилметакрилата γ,γ' -азо- γ -циановалериановой кислотой или δ,δ' -азо- δ -циано-*n*-пентанолом, авторы получили²¹⁷ гомополимерные блоки стирола, акрилонитрила и метилметакрилата, содержащие карбоксильные или гидроксильные группы. Для получения макромолекул относительно невысокого молекулярного веса с достаточно высокой концентрацией активных концевых групп в смеси полимергомологов ими предложена установка, позволяющая осуществлять этот процесс непрерывно. Из полученных таким путем макромолекул с активными концевыми группами блок-сополимеры могут быть синтезированы двумя путями: 1) непосредственным соединением двух макромолекул; 2) соединением двух макромолекул при помощи низкомолекулярных бифункциональных соединений, таких как декаметилгленгликоль.

Исследуя полученные блок-сополимеры, Бамфорд и Дженкинс нашли²¹⁸, что молекулярно-весовое распределение таких блок-сополимеров является функцией молекулярно-веса исходных гомополимерных блоков, продолжительности реакции и химических свойств активных концевых групп. Применяя лапласовскую методику преобразований, авторы вывели общее уравнение, которое дает возможность из измерений характеристической вязкости сделать вывод о соотношении конечных и исходных средних коэффициентов полимеризации.

III. КАРБОГЕТЕРОЦЕПНЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ

Карбогетероцепные блок-сополимеры, так же как и карбоцепные, могут быть получены при помощи различных механо-химических способов. Деструкцию полимерных цепей для образования реакционно-способных макрорадикалов осуществляют с помощью различных перетирающих устройств^{219–222}, посредством электрогидравлического эффекта^{46, 47, 223}, а также замораживанием и последующим оттаиванием водных растворов полимеров^{224–226}.

Карбогетероцепные блок-сополимеры могут быть получены также полимеризацией, протекающей по анионному или радикальному механизмам, поликонденсацией и соединением карбоцепных блоков с гетероцепными гомополимерными блоками.

1. Синтез карбогетероцепных блок-сополимеров методом ионной полимеризации

По аналогии с синтезом карбоцепных блок-сополимеров карбогетероцепные блок-сополимеры могут быть синтезированы по методу «живых» цепей Шварца. Таким путем синтезированы блок-сополимеры изопрена с окисью этилена¹⁶¹, стирола с окисью этилена и стирола с окисью пропилена²²⁷. При этом образуются блок-сополимеры двух типов: полистирол — полиоксиалкилен и полиоксиалкилен — полистирол — полиоксиалкилен. Образующиеся в результате реакции полимерные продукты всегда содержат гомополимер окиси алкилена в количестве от 46,4 до 73,6% от общего содержания полиоксиалкилена²²⁸, что, по всей вероятности, является следствием наличия в полимеризационной системе следов влаги, щелочи или кислорода, обрывающих растущую цепь блок-сополимера. При исследовании блок-сополимера

второго типа в системе блок-сополимер — вода — этилбензол найдено²²⁹, что блок-сополимеры в таких системах образуют мезоморфные гели, напоминающие нематические структуры в системах вода — низкомолекулярные мыла. Изучение полученных двулучепреломляющих структур при помощи рентгеновских лучей и поляризационного микроскопа показало, что гидрофобные полистирольные блоки в смеси с этилбензолом локализуются с образованием гексагональной жидкостно-кристаллической решетки в параллельно ориентированных цилиндрических областях, пространство между которыми заполнено смесью гидрофильных полиоксиэтиленовых блоков с водой. Каждый из отдельно взятых гомополимерных блоков блок-сополимера имеет конфигурацию статистического клубка. На фазовой диаграмме отчетливо видна зона расслоения, в которой гель находится в равновесии с изотропной жидкостью. При малых концентрациях блок-сополимера также происходит разделение фаз, причем центрифугированием удается разделить водный и этилбензольный слои. Мезоморфные гели образуются и в бинарных системах, если растворитель хорош для полиоксиалкиленового блока и плох для полистирольного или наоборот. В зависимости от характера растворителя гели могут быть нематического или смектического типов, но в обоих случаях они чрезвычайно стабильны.

Влияние природы растворителя на структуру мезоморфных гелей блок-сополимеров стирола с окисью этилена изучено также методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами в нитрометане, являющемся растворителем для полиоксиэтилена и осадителем для полистирола, и в бутилфталате — растворителе для полистирола и осадителем для полиоксиэтилена²³⁰. Мезоморфные гели блок-сополимера стирола с окисью этилена образуются в растворах в акриловой кислоте (растворитель для полиоксиэтилена и осадитель для полистирола) и в метилметакрилате (растворитель для полистирола и осадитель для полиоксиэтилена). При облучении таких систем УФ светом²³¹ мономер, содержащийся в системе, полимеризуется в присутствии мезоморфной фазы, обеспечивающей получение твердой защитной структуры мезоморфного геля, и образует сополимер упорядоченной структуры. При облучении системы «блок-сополимер стирола с окисью этилена — акриловая кислота» получен сополимер акриловой кислоты, гель которого имеет цилиндрическую структуру вплоть до концентрации блок-сополимера в системе, равной 90%, и пластинчатую структуру при остальных концентрациях. Система «блок-сополимер стирола с окисью этилена — метилметакрилат» в аналогичных условиях образует только пластинчатую структуру. Очевидно, что цилиндрические структуры были образованы агрегацией «цилиндров» блоков полистирола, окруженных раствором блоков полиоксиэтилена, а пластинчатая — сочетанием чередующихся слоев соответственно «кристаллических» блоков полиоксиэтилена и блоков полистирола в растворе.

Методом анионной полимеризации могут быть также получены карбогетероцепные блок-сополимеры общей формулы: $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_4)_n\text{C}(\text{R}')(\text{R}'')\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}''')\text{O}]_m\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}''')\text{OH}$, где R' и R'' — алкилы, имеющие 1—4 атома углерода, R''' — H , CH_3 , C_6H_5 , n — от 30 до 250, а m — от 1 до 70. Такие блок-сополимеры получают взаимодействием теломеров полиэтилена, модифицированных одноатомными алифатическими спиртами или диалкилкетонами, с окисями алкиленов в присутствии Na , Ce , Li , K , NaOCH_3 , NaOH или KOH в расплаве при 110–200° или в водной эмульсии²³². Блок-сополимер

акрилонитрила с окисью этилена получают полимеризацией акрилонитрила под действием полиэтиленгликолята натрия²³³.

Состав такого блок-сополимера может быть исследован при помощи ИК спектроскопии.

2. Синтез карбогетероцепных блок-сополимеров соединением полимерных блоков, содержащих химически активные концевые группы, низкомолекулярными бифункциональными соединениями

Карбогетероцепные блок-сополимеры типа полистирол — полиоксиэтилен — полистирол и полистирол — полиоксиэтилен получают соединением полиоксиэтиленгликоля с полистиролом, содержащим одну или две концевых хлорангидридных группы и получаемым взаимодействием «живого» полистирола с фосгеном²²⁸.

Возможен также синтез карбогетероцепных блок-сополимеров на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)пропанполикарбоната. Их получают соединением полистирола с 2,2-ди-(4-оксифенил)пропанполикарбонатом низкого молекулярного веса с концевыми гидроксильными группами²³⁴. Поликарбонатные блоки с низким молекулярным весом, контролируемым в узких пределах, получают варьированием концентрации исходных веществ и температуры реакции, а полистирольные блоки с концевыми гидроксильными группами синтезируют омылением полимера, полученного в присутствии перекиси бензоила и содержащего концевые бензоксигруппы. Присутствие гибких блоков в цепи блок-сополимера способствует упорядоченности поликарбоната, который образует гибкие полимеры с высокой температурой плавления. Найдено²³⁵, что при полимеризации в массе смеси стирола с β -пропиолактоном в присутствии инициатора радикального типа образуется сополимер, гидролиз которого с последующей обработкой полиоксиэтиленом приводит к образованию карбогетероцепного блок-сополимера.

3. Синтез карбогетероцепных блок-сополимеров методом радикальной полимеризации

Недавно разработан способ получения полимерных перекисных инициаторов²³⁶, позволивший осуществить карбогетероцепную блок-сополимеризацию методом радикальной полимеризации. Такие инициаторы получают методом полимераналогичных превращений из алифатических или ароматических полиэфиров, содержащих концевые карбоксильные или хлорангидридные группы на границе раздела двух фаз. Эти инициаторы при термическом разложении образуют макро-радикалы, способные инициировать блок-сополимеризацию винильных мономеров, полимеризующихся по радикальному механизму. Таким путем синтезирован блок-сополимер полиэфира оксиэнантовой кислоты с полиметакриловой кислотой. В отличие от полиметакриловой кислоты полученный блок-сополимер оказался плавким, растворимым в смеси ацетона с метанолом и нерастворимым в воде.

Для получения волокон весьма перспективно применение карбогетероцепных блок-сополимеров, которые могут быть частично или полностью кристалличны в соответствии со способностью к кристаллизации гомополимерных фрагментов, регулярно чередующихся в основной цепи блок-сополимера. Из карбогетероцепного блок-сополимера акрилонитрила с 10—40% таких соединений, как поливиниловый спирт, полиоксиэтилен, крахмал, целлюлоза и полиакриловая кислота, можно получать²³⁷ хорошо окрашиваемые волокна, используя обычные методы формования.

IV. ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ

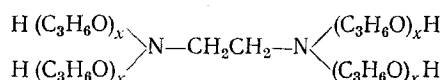
Гетероцепные блок-сополимеры впервые обнаружены в природных высокомолекулярных соединениях. При исследовании фибринового шелка, состоящего из полипептидной цепи, обнаружено²³⁸, что аминокислоты расположены в ней не беспорядочно. При рентгеноструктурном анализе того же фибринового шелка установлено²³⁹, что его молекула с молекулярным весом $\sim 30\,000$ состоит из трех сегментов упорядоченной структуры с молекулярным весом ~ 7000 , разделенных аморфными сегментами с молекулярным весом ~ 5000 . Это позволяет сделать вывод, что фибриновый шелк представляет собой природный гетероцепный стереоблок-сополимер. Синтетическим путем получен ряд блок-сополимеров целлюлозы²⁴⁰. При этом обнаружено²⁴¹, что при замещении в целлюлозе при гетерогенных условиях в большинстве случаев образуются гетероцепные блок-сополимеры, содержащие большие сегменты неизменных глюкозных остатков, найденных главным образом в кристаллических областях. Глюкозные остатки в аморфных областях очень чувствительны к действию заместителей. Рентгеноструктурный анализ показывает, что до 25—35%-ного замещения в целлюлозе в кристаллических областях не наблюдается никакого изменения. Образующийся при этом блок-сополимер сочетает в себе жесткость и прочность, обусловленные кристаллическими областями, с эластичностью и упругостью, обусловленными присоединением в аморфных областях.

Синтетические гетероцепные блок-сополимеры могут быть получены методом ионной полимеризации, поликонденсацией, соединением гетероцепных полимерных блоков, содержащих химически активные концевые группы, межфазной поликонденсацией и в результате обменных реакций.

1. Синтез гетероцепных блок-сополимеров методом ионной полимеризации

Этим способом могут быть получены гетероцепные блок-сополимеры формальдегида с различными полимерными блоками, содержащими на концах цепи активные гидроксильные, сульфгидрильные, карбоксильные или первичные аминогруппы²⁴². Так например, при полимеризации формальдегида 99%-ной чистоты в присутствии гидроокиси диметилдиалкиламмония и поли-(тетраметиленгликоля) с молекулярным весом ~ 7000 образуется блок-сополимер, содержащий 73% полиоксиметиленовых звеньев. Такой блок-сополимер менее кристаллический, но более ударопрочен, чем гомополимер формальдегида²⁴³. Описано получение блок-сополимеров диизоцианатов или бис-эпоксисоединений с линейными полиэфирами, содержащими гидроксильные группы на концах цепи²⁴⁴. Рентгеноструктурный анализ таких блок-сополимеров указывает на наличие кристаллических областей, идентичных по структуре кристаллитам гомополимеров. Некоторые блок-сополимеры с низкой температурой стеклования и низкой степенью кристалличности, такие как полиэтилентерефталат — полиэтиленадипинат, представляют собой каучукоподобные материалы с хорошими прочностными свойствами. Блок-сополимеры окиси этилена с окисью пропилена²⁴⁵ нашли широкое применение в качестве неионогенных детергентов. В качестве исходного гидрофобного фрагмента полимерной цепи блок-сополимера используют полиоксипропиленовый блок, содержащий концевую гидроксильную группу^{246—248}. Если к такому

макромолекулярному гликолю добавить окись этилена, то его концевые группы будут инициировать блок-сополимеризацию с образованием блок-сополимера общей формулы: $\text{HO} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x - (\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_y - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$. Физические свойства таких блок-сополимеров можно изменять в широких пределах от подвижных жидкостей (40% окиси этилена) до воскообразных веществ (50% окиси этилена) и твердых материалов (70% окиси этилена). Аналогичным путем могут быть получены блок-сополимеры окиси пропилена и окиси этилена с этилендиамином²⁴⁹, так как при взаимодействии окиси пропилена с этилендиамином образуется высокомолекулярное соединение общей формулы:



концевые группы которого способны инициировать полимеризацию окиси этилена с образованием блок-сополимера.

Блок-сополимеры 1,2-окисей алкиленов общей формулы $\text{R}''(\text{RCHRCR}'\text{CHO})_n - (\text{R}'\text{CHRCR}'\text{CHO})_m\text{H}$, где R и R' — атом H или углеводородный радикал, а R'' — радикал, входящий в состав молекулы катализатора, получают в две стадии²⁵⁰. На первой стадии полимери-

зации окиси алкилена $\text{RCHRCR}'\text{O}$ инициируют металлоорганическими катализаторами, а на второй стадии в качестве инициатора полимери-

зации другой окиси алкилена $\text{R}'\text{CHRCR}'\text{CHO}$ использует первичный полимерный блок, содержащий активные концевые группы. При использовании на первой стадии блок-сополимеризации щелочных или кислых катализаторов аналогичным путем могут быть получены блок-сополимеры алкилглицидных эфиров с окисью этилена. Блок-сополимеры такого типа нашли применение в качестве поверхностно-активных веществ²⁵¹. Было замечено, что с ростом длины боковых подвесок поверхностно-активные свойства таких блок-сополимеров заметно ухудшаются.

При исследовании блок-сополимеров типа полиоксиэтилен — полиоксипропилен — полиэксиэтилен²⁵² было обнаружено, что в бензольном растворе они образуют соединения включения с мочевиной и тиомочевиной. Вискозиметрическое определение молекулярных весов таких соединений включения показало, что при этом существует значительный фракционирующий эффект.

Методом ионной полимеризации получают также гетероцепные стереоблок-сополимеры²⁵³. Так, например, при полимеризации ацетальдегида в присутствии частично гидролизованного алкоголята алюминия получен стереоблок-сополимер ацетальдегида, строение которого подтверждено данными о растворимости, ИК спектроскопией и рентгеноструктурным анализом. Такой стереоблок-сополимер менее эластичен, чем атактический аморфный полиацетальдегид. Его растворимость является промежуточной между растворимостью кристаллического и аморфного полимеров²⁵⁴.

2. Синтез гетероцепных блок-сополимеров поликонденсацией

Этот способ получения гетероцепных блок-сополимеров изучен очень мало и используется в основном для модификации свойств полиэфиров, применяемых в производстве искусственного волокна. Таким путем получают блок-сополимеры этилентерефталата с полиоксиэтиленом, для

чего смесь диметилтерефталата, этиленгликоля и полиоксиэтилена нагревают при 200—275° в присутствии PbO. Исследование свойств такого блок-сополимера показало²⁵⁵, что введение в полимер блоков полиоксиэтилена с молекулярным весом 1000—6000 увеличивает гидрофильность полимера, его гибкость и способность к окрашиванию. Степень кристалличности, прочность и способность к вытяжке у такого блок-сополимера практически не отличается от полиэтилентерефталата, зато стойкость к действию УФ света значительно понижается. При содержании в блок-сополимере до 20% полиоксиэтилена механические свойства улучшаются²⁵⁶, что объясняется уменьшением содержания кристаллической фракции в волокне.

3. Синтез гетероцепных блок-сополимеров соединением полимерных блоков, содержащих химически активные концевые группы

При помощи этого метода введением в основную цепь полимера, обладающего жесткой структурой, гибких и эластичных блоков другого полимера можно модифицировать такие высокомолекулярные соединения, как поликарбонаты²⁵⁷. Наличие таких блоков, регулярно чередующихся в основной цепи блок-сополимера, приводит к тому, что конечный продукт также становится эластичным. Например, при соединении поликарбонатных блоков с политетраметиленоксидом образующийся блок-сополимер является эластомером²³⁴. Чаше всего, однако, полимерные блоки соединяют при помощи низкомолекулярных бифункциональных соединений, таких как диизоцианаты, с образованием гетероцепных полиэфируретановых блок-сополимеров^{258—261}.

Способы получения таких блок-сополимеров разнообразны. Например, полиэфир с молекулярным весом в несколько тысяч, полученный поликонденсацией адипиновой кислоты с этиленгликолем, обрабатывают избытком диизоцианата, в результате чего происходит соединение полиэфирных блоков. Образующиеся на концах цепей изоцианатные группы, в свою очередь, способны взаимодействовать с водой, гликолями или диаминами с образованием замещенных мочеви²⁶². Аналогичным способом получают блок-сополимеры полиэтилентерефталата с полиэтиленсукцинатом, полиэтиленадипинатом, полиэтиленазелаинатом, полиэтилenseбацинатом, полиэтилентфалатом, полиэтиленизофталатом и полиэтиленадипинатом²⁶³. В качестве соединяющего агента используют тетраметилендиизоцианат. Свойства таких блок-сополимеров значительно различаются в зависимости от химической природы исходных полиэфирных блоков. Степень кристалличности исходных и конечных продуктов реакции может быть определена при помощи рентгеноструктурного анализа и температуры перехода второго рода.

Используя в качестве исходных полимерных блоков полиэфиры, полученные поликонденсацией гликоля с дикарбоновой кислотой жирного ряда или с асимметрической дикарбоновой кислотой ароматического ряда, и полиэтилентерефталат, а в качестве соединяющего агента тетраметилендиизоцианат, можно получить каучукоподобный упругий гетероцепной блок-сополимер, пригодный для использования в производстве волокна и пленок²⁶⁴. Описано также получение блок-сополимеров соединением с помощью диизоцианатов статистических смешанных полиэфиров²⁶². Такие блок-сополимеры менее прочны, чем аналогичные блок-сополимеры, состоящие из двух компонентов, что, очевидно, связано с нерегулярностью полиэфирной цепи, обусловленной введением третьего компонента в блоки полиэфиров²⁶⁵. При использовании²⁶⁶ в качестве соединяющих агентов симметрических ароматических диизоцианатов.

действием полиэфирных блоков, содержащих концевые гидроксильные группы, со смесью дихлорангидридов дикарбоновых кислот с дифенолами. Подобные блок-сополиэфиры²⁷⁶ могут быть также получены при совместной конденсации двух полиэфиров, например полиэтилентерефталата с полиэтиленизофталатом²⁷⁷.

5. Метод, основанный на реакциях межцепного обмена

При сплавлении двух гомополиэфиров образуется статистический сополимер²⁷⁸. Исследуя межцепное взаимодействие, между макромолекулами полиэфиров, Коршак с сотрудниками²⁷⁹ установили, что при таком взаимодействии протекают реакции деструкции и межмолекулярного обмена, в результате которых в качестве промежуточных продуктов образуются блок-сополимеры. Эти работы позволили ряду авторов в результате обменных реакций получить различные блок-сополиэфиры²⁸⁰. В качестве катализатора реакции предложено использовать CaO ²⁸¹. Аналогичным способом Флори²⁷³ получил блок-сополиэфиры, используя в качестве исходных гомополиэфирных блоков макромолекулы, содержащие концевые хлорангидридные и гидроксильные группы. В этом случае реакция образования блок-сополиэфиров, вероятней всего, протекает как в результате взаимодействия активных концевых групп полиэфиров, так и в результате межцепного обмена. С целью повышения окрашиваемости волокон на основе полиэтилентерефталата Крессе посредством обменных реакций синтезировал ряд блок-сополиэфиров полиэтилентерефталата²⁸². Исследуя условия реакции он нашел, что одним из решающих факторов, влияющих на скорость перераспределения, является вязкость компонентов блок-сополиконденсации. Начиная с образования макромолекул определенной величины, обменные реакции протекают преимущественно по механизму межмолекулярного обмена; при этом образующийся вначале реакции блок-сополиэфир на последующих стадиях реакции переходит в смешанный полиэфир. Образование блок-сополиэфиров в макромолекуле полиэтилентерефталата было доказано экстракцией продуктов совместной поликонденсации. Из полученных блок-сополиэфиров было отформовано волокно, способное к последующей ориентации.

Аналогичным путем при сплавлении двух полиамидов были получены смешанные полиамиды²⁸³. Возможно, что при сплавлении двух различных полиамидов происходят обменные реакции и что образование смешанных полимеров, вероятнее всего, проходит через стадию образования блок-сополимеров²⁸⁴. Экспериментальное подтверждение это предположение нашло в работах Айерс²⁸⁵, которая, изучая процесс образования статистического сополиамида на основе найлона-6,6 и найлона-6,10 методом распределительной хроматографии на бумаге, показала, что уже примерно через полчаса после начала реакции начинается образование блок-сополимеров, которые в дальнейшем ходе реакции полностью переходят в смешанный полиамид. Более детальное исследование этой реакции показало²⁸⁶, что по мере нагревания смеси полиамидов понижается температура течения и увеличиваются растворимость и разрывная прочность. Образующиеся в процессе реакции блок-сополимеры существуют сравнительно непродолжительное время (порядка 3—5 час.). Аналогичные результаты получены при исследовании межцепного взаимодействия на примере получения смешанного полиамида из полигексаметиленадипинамида с полигексаметиленсебацинамидом²⁸⁷. Скорость реакции межцепного взаимодействия значительно ускоряется при добавлении небольших количеств гексаметилендиаммонийадипината, который

является катализатором подобных реакций. Такой катализатор одновременно ускоряет и дальнейший процесс превращения промежуточного блок-сополимера в смешанный полиамид²⁸⁸. Реакцией межцепного взаимодействия получают также гетероцепные блок-сополимеры полиамидов с различными термореактивными смолами²⁸⁹, для чего смесь полиамида с эпоксидной смолой нагревают при 240—290° в присутствии перекиси третичного бутила. В процессе нагревания полиаминотриазольных блоков²⁹⁰ образуются только очень устойчивые блок-сополимеры, непереходящие при дальнейшем нагревании в смешанный полимер. Авторы объясняют это тем, что в данной полимерной системе реакции межцепного обмена отсутствуют, и блок-сополимеры образуются только в результате взаимодействия концевых групп гомополимеров. Недавно²⁹¹ реакцией межцепного взаимодействия получен новый тип гетероцепных блок-сополимеров, представляющих собой смешанные полиамидоэфир. Полимерные продукты такого типа имеют большой практический интерес, так как открывают возможность синтеза полимеров с новым комплексом свойств на базе уже готовых полимеров. Образование таких смешанных полимеров на первой стадии процесса, по мнению авторов, так же как и в случае смешанных полиамидов, проходит через стадию образования блок-сополимеров, которые, по-видимому, в соответствующих условиях могут быть выделены в чистом виде.

Современные методы органического синтеза позволяют значительно расширить число блок-сополимеров. Наряду с синтезом новых блок-сополимеров необходимо уделить большее внимание изучению зависимости свойств блок-сополимеров от их состава, величины и числа блоков, порядка их чередования и т. п. Выяснение этой зависимости позволит сознательно управлять синтезом блок-сополимеров и получать полимеры с желаемым комплексом свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Усп. химии, **27**, 94 (1958).
2. A. Chapiro, J. Polymer Sci., **29**, 321 (1958).
3. A. Chapiro, Там же, **34**, 439 (1959).
4. H. A. K. Eden, Plastica, **11**, 122 (1958).
5. J. Gavát, Tehn. nouá, **5**, 8 (1958).
6. G. N. Gaylord, S. P. E. Journal, **14**, 31 (1958).
7. H. Krause, Kunststoff-Rundschau, **5**, 8 (1958).
8. T. Macuda, Rubber Digest, **10**, 2 (1958).
9. А. Н. Праведников, Ю. С. Липатов, Методы получения и свойства привитых и блок-полимеров, ВИНТИ, 1958.
10. C. G. Orerberger, A. Katchman, Chem. Eng. News, **36**, 80 (1958).
11. J. Sebban-Danon, Phys. et chim., **1958**, 66.
12. A. Stoy, Chemie (Prague), **10**, 399 (1958).
13. D. S. Ballantine, Mod. Plastics, **35**, 171 (1957).
14. R. J. Ceresa, Tech. Polymer. Characterization, **1959**, 231.
15. Oka Takao, Chem. Techn. and Engng., **3**, 8 (1959).
16. G. Smets, Makromolek. Chem., **34**, 190 (1959).
17. А. А. Берлин, Усп. химии, **29**, 1189 (1959).
18. Р. И. Сереса, сб., Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь, 1960 г., Секция III, стр. 148.
19. В. В. Коршак, Усп. химии, **29**, 569 (1960).
20. G. Smets, R. Hart, Fortshr. Hochpolymer. Forsch., **2**, 173 (1960).
21. G. Smets, R. Hart, Advances in Polymer Science, Springer Verlag, 1960.
22. G. Smets, Химия, и технология полимеров, **1960**, № 7—8, 186.
23. R. J. Ceresa, Polymer, **2**, 213 (1961).
24. H. Efstasthios, Asvestis Chim. Chronika, **26**, 45 (1961).
25. P. J. Ceresa, Block and Graft Polymers, Butterworths, 1962.
26. R. J. Ceresa, Rubber and Plast. Age, **43**, 46 (1962).

27. G. Champetier, Res. gén. caoutchouc, **39**, 565 (1962).
28. Muramacu Kunicharo, Chem. Engr's Digest, **30**, 99 (1962).
29. W. J. Burlant, A. S. Hoffman, Block and Graft Polymers, N. Y., London, 1960.
30. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1950 г., стр. 339.
31. Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Высокомол. соед., **3**, 475 (1961).
32. Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Усп. химии, **31**, 1025 (1962).
33. A. J. R. Murray, H. W. Melville, Trans. Faraday Soc., **46**, 996 (1950).
34. A. Henglein, Makromolek. Chem., **14**, 128 (1954).
35. D. S. Ballantine, Mod. Plastics, **35**, 176 (1957).
36. A. Henglein, Makromolek. Chem., **18/19**, 37 (1956).
37. D. J. Angier, W. F. Watson, J. Polymer Sci., **18**, 129 (1955).
38. Б. А. Догадкин, В. Н. Кулезнев, З. Н. Тарасова, Коллоидн. ж., **20**, 43 (1958).
39. R. J. Ceresa, Polymer, **1**, 72 (1960).
40. R. J. Ceresa, Там же, **1**, 477 (1960).
41. Англ. пат. 832193 (1960); С. А., **54**, 14798i (1960).
42. R. J. Ceresa, Polymer, **1**, 488 (1960).
43. Shintaro Kunisawa, Yuji Minoura, Proc. Nat. Rubber, Research Conf. Kuala Lumpur, 1960, 537.
44. H. Grohn, K. Bischof, Plaste und Kautschuk, **8**, 311 (1961).
45. H. Grohn, K. Bischof, H. Heusinger, Там же, **9**, 222 (1962).
46. М. С. Акутин, Н. Я. Парлашкевич, Л. И. Менес, И. Н. Коган, В. В. Рубинштейн, В. Н. Котрелев, Авт. свид. СССР 127392 (1960); РЖХим., 1960, 94541П.
47. М. С. Акутин, Н. Я. Парлашкевич, И. Н. Коган, В. В. Рубинштейн, Р. Н. Грибова, Пластмассы, **1960**, № 6, 2.
48. D. J. Angier, W. F. Watson, J. Polymer Sci., **20**, 235 (1956).
49. D. J. Angier, W. F. Watson, Там же, **26**, I (1957).
50. М. С. Акутин, Материалы Международного симпозиума по макромолекулярной химии, Прага, 1957.
51. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, А. С. Добрынин, Коллоидн. ж., **20**, 332 (1958).
52. Г. Л. Слонимский, Хим. наука и пром., **4**, 73 (1959).
53. W. F. Watson, Naturkautschuk-Heute, Intern. Symp. Vortraege, Kurzfass., Diskussion. Frankfurt/Main, 1960, 47.
54. А. А. Берлин, И. М. Гильман, Каучук и резина, **1960**, № 12, 1.
55. R. J. Ceresa, J. Polymer Sci., **53**, 9 (1961).
56. Ам. пат. 2991269 (1961); С. А., **55**, 27988g (1961).
57. K. Bischof, Rev. Chim. (Bucharest), **13**, 205 (1962).
58. K. Bischof, R. Korn, Plaste und Kautschuk, **10**, 28 (1963).
59. W. V. Smith, R. H. Ewart, J. Chem. Phys., **16**, 592 (1948).
60. A. Chapiro, M. Magat, A. Prevot-Bernas, J. Sebban, J. Phys. Chim., **52**, 689 (1955).
61. D. S. Ballantine, A. Chines, D. J. Metz, J. Behr, P. B. Mesrobian, A. I. Restaino, J. Polymer Sci., **19**, 219 (1956).
62. P. E. Allen, G. M. Burnett, J. M. Downer, R. Hardy, H. W. Melville, Nature, **182**, 245 (1958).
63. D. Turner, Chem. a. Ind., **1958**, 995.
64. H. Grohn, K. Bischof, Chem. Technik, **11**, 384 (1959).
65. В. Н. Серенков, сб. VIII Менделеевский съезд, Секция химии и технол. полимеров, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 49.
66. R. Hardly, P. E. M. Allen, Makromolek. Chem., **42**, 33 (1960).
67. D. Hummel, C. Schneider, Kunststoffe, **50**, 427 (1960).
68. C. Schneider, J. Herz, D. Hummel, Makromolek. Chem., **51**, 182 (1962).
69. H. G. Twigg, J. Benton, Англ. пат. 857186 (1960); РЖХим., 3Т217 (1963).
70. Англ. пат. 857145 (1960); С. А., **55**, 12938c (1961).
71. R. J. Orr, H. L. Williams, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3137 (1957).
72. G. M. Burnett, P. Meares, C. Paton, Trans. Faraday Soc., **58**, 723 (1962).
73. P. E. M. Allen, J. M. Downer, G. M. Hastings, H. W. Melville, P. Molyneux, J. R. Urwin, Nature, **177**, 910 (1956).
74. R. J. Orr, H. L. Williams, J. Am. Chem. Soc., **78**, 3273 (1956).
75. A. A. Frost, W. C. Schwemer, Там же, **74**, 1268 (1952).
76. P. Molyneux, Makromolek. Chem., **37**, 165 (1960).
77. P. Molyneux, Там же, **43**, 31 (1961).
78. Англ. пат. 862507 (1961); С. А., **55**, 20517e (1961).
79. Бельг. пат. 538241 (1955); С. А., **52**, 4245v (1958).
80. G. Smets, A. E. Woodward, J. Polymer Sci., **14**, 126 (1954)

81. G. Smets, L. Convent, H. Vanderborcht, *Makromolek. Chem.*, **23**, 162 (1957).
82. A. E. Woodward, G. Smets, *J. Polymer Sci.*, **17**, 51 (1955).
83. W. Kern, M. Achon, G. Schroeder, R. Schulz, *Ztschr. Electrochem.*, 309 (1956).
84. G. Smets, A. Poot, M. Mullier, J. Bex, *J. Polymer Sci.*, **34**, 287 (1959).
85. J. Brepoels, These doctorat, Lauvain, Travaillen cours, 1958.
86. J. Brepoels, G. Smets, *J. Polymer Sci.*, **56**, 359 (1962).
87. Из материалов XI ежегодного съезда Общества исследователей высокомолекулярных соединений, Нагоря 26—27 мая, 1962 г., секция «Ф», № 14, стр. 124.
88. R. Autrata, J. Muller, *Collect. Czechosl. Chem. Communs*, **24**, 3442 (1959).
89. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, *Nature*, **176**, 78 (1955).
90. F. Hrabac, L. Jiresova, *Collect. Czechosl. Chem. Communs*, **26**, 1283 (1961).
91. C. H. Bamford, E. F. T. White, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 716 (1956).
92. C. H. Bamford, E. F. T. White, Там же, **54**, 268 (1958).
93. C. H. Bamford, E. F. T. White, Там же, **54**, 278 (1958).
94. Ю. Г. Кряжев, З. А. Роговин, *Высокомол. соед.*, **4**, 783 (1962).
95. L. Valentine, B. Chapman, *Internal Symp. Makromolek. Chim., Supplem. Ricerca Sci.*, **25**, 276 (1955).
96. A. S. Dunn, H. W. Melville, *Nature*, **169**, 699 (1952).
97. A. S. Dunn, B. D. Stead, H. W. Melville, *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 279 (1954).
98. J. W. Breitenbach, O. F. Olay, A. Schindler, *Monatsh.*, **91**, 205 (1960).
99. C. A. Baker, R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 2352.
100. Ам. пат. 3068187 (1962); С. А., **58**, 5861d (1963).
101. M. L. Miller, Ам. пат. 2940952 (1960); РЖХим., **1962**, 19П292.
102. M. L. Miller, *Canad. Chem.*, **36**, 309 (1958).
103. Пат. ФРГ 1054713 (1959); С. А., **55**, 9959e (1961).
104. T. Otsu, *J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect.*, **62**, 1462, A20 (1959).
105. T. Otsu, *J. Polymer Sci.*, **26**, 236 (1957).
106. Японск. пат. 5985 (1960); С. А., **55**, 6048f (1961).
107. M. Imoto, T. Otsu, J. Yonezawa, *Makromolek. Chem.*, **36**, 93 (1960).
108. T. Otsu, J. Yonezawa, *Koyo Kagaku Zasshi*, **63**, 360, (1960).
109. J. R. Urwin, *J. Polymer Sci.*, **27**, 580 (1958).
110. Ivakuro Iosio, Nakadzima Masaku, *Chem. High Polymer*, **19**, 161 (1962).
111. G. Oster, *Nature*, **173**, 300 (1954).
112. G. Smets, W. Dewinter, G. Delzenne, *J. Polymer Sci.*, **55**, 767 (1961).
113. J. Waltcher, Там же, **14**, 411 (1954).
114. R. J. Ceresa, *Polymer*, **1**, 397 (1960).
115. R. J. Ceresa, *Macromolek. Symp.*, Wiesbaden, Sect. IV, p. 8, October, 1959.
116. Бельг. пат. 571542 (1959); С. А., **53**, 16599 (1959).
117. J. Guillet, R. Norrish, *Nature*, **173**, 625 (1954).
118. J. Guillet, R. Norrish, *Proc. Roy. Soc.*, **A233**, 172 (1955).
119. Японск. пат. 5746 (1961); РЖХим., **1963**, 5Т13.
120. H. W. Melville, *Proc. Roy. Soc.*, **A163**, 511 (1937).
121. H. W. Thomak, J. J. Pellon, *J. Polymer Sci.*, **13**, 329 (1954).
122. J. Hiemelcers, G. Smits, *Makromolek. Chem.*, **47**, 7 (1961).
123. Ам. пат. 3069380 (1962); С. А., **58**, 5804g (1963).
124. V. Shashua, K. Van Holde, *J. Polymer Sci.*, **28**, 395, (1958).
125. R. Hart, A. De Pauw, *Intern. Symp. on Makromolek. Chem.*, Milan, 1954.
126. A. Dunn, H. Melville, *Nature*, **169**, 699 (1952).
127. Бельг. пат. 530930 (1954); С. А., **52**, 4245a (1958).
128. Ам. пат. 3016370 (1962); С. А., **56**, 11819i (1962).
129. Ам. пат. 2927102 (1960); С. А., **55**, 11936c (1961).
130. H. Pohlenmann, H. Spoor, H. Burkert, Пат. ФРГ 1099735 (1961); РЖХим., **1962**, 20П380.
131. J. A. Hicks, H. W. Melville, *Nature*, **171**, 300 (1953).
132. H. W. Melville, J. A. Hicks, *Proc. Roy. Soc.*, **A226**, 314 (1954).
133. J. A. Hicks, H. W. Melville, *J. Polymer Sci.*, **12**, 461 (1954).
134. J. A. Hicks, H. W. Melville, *Proc. Roy. Soc.*, **A226**, 325 (1954).
135. L. Funt, E. Collins, *J. Polymer Sci.*, **28**, 359 (1958).
136. Л. М. Пырков, С. Я. Френкель, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция II, стр. 72.
137. Н. А. Платэ, ЖВХО им. Менделеева, **6**, 422 (1961).
138. Методы исследования полимеров, под ред. Р. В. Аллена, ИЛ, 1961, стр. 304.
139. Л. Ф. Шалаева, И. М. Домарева, *Пластмассы*, **1960**, № 6, 68.
140. H. W. Melville, B. D. Stead, *J. Polymer Sci.*, **16**, 505 (1955).

141. Л. М. Пырков, Передовой научно-техническ. опыт. Приборы для химич. исследований, 1960, вып. 3, 3.
142. R. B. Beevers, E. F. T. White, L. Brown, Trans. Faraday Soc., **56**, 1535 (1960).
143. S. Krause, J. Phys. Chem., **65**, 1618 (1961).
144. M. Lautout, M. Magat, J. Phys. Chim., BRD, **16**, 292 (1958).
145. G. M. Burnett, P. Meares, C. Paton, Trans. Faraday Soc., **58**, 737 (1962).
146. M. L. Miller, C. E. Rauhut, J. Colloid. Sci., **14**, 524 (1959).
147. I. E. Climie, E. F. T. White, J. Polymer Sci., **47**, 149 (1960).
148. N. Seymour, J. Appl. Polymer Sci., **6**, S15 (1962).
149. R. B. Beevers, E. F. T. White, Trans. Faraday Soc., **56**, 1529 (1960).
150. M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2656 (1956).
151. M. Szwarc, Nature, **178**, 1168 (1956).
152. K. Waack, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2026 (1957).
153. G. Champetier, Chimie et Ind., **88**, 599 (1962).
154. S. Schlick, M. Levy, J. Phys. Chem., **64**, 883 (1960).
155. Y. Gallot, P. Rempp, H. Benoît, C. r., **253**, 989 (1961).
156. G. Champetier, M. Fontanille, P. Sigwalt, C. r., **250**, 3653 (1960).
157. Англ. пат. 852823 (1960); C. A., **55**, 10922g (1961).
158. M. Leng, P. Rempp, C. r., **250**, 2720 (1960).
159. P. Claes, G. Smets, Makromolek. Chem., **44—46**, 212 (1961).
160. G. Champetier, M. Fontanille, A. C. Korn, P. Sigwalt, J. Polymer Sci., **58**, 911 (1962).
161. E. Franta, P. Rempp, C. r., **254**, 674 (1962).
162. J. R. Kern, Ам. пат. 3031432 (1962); РЖХим., **1963**, 14Т56П.
163. R. N. Cooper, Ам. пат. 3030346 (1962); РЖХим., **1963**, 15Т50П.
164. Англ. пат. 884974 (1961); C. A., **58**, 11482g (1963).
165. А. А. Коротков, Л. А. Шибаяев, Л. М. Пырков В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель, Высокомол. соед. **1**, 443 (1959).
166. С. Е. Бреслер, Л. М. Пырков, С. Я. Френкель, Там же, **2**, 216 (1960).
167. K. F. O'Driscell, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., **37**, 363 (1959).
168. K. F. O'Driscell, A. V. Tobolsky, Там же, **31**, 115 (1958).
169. Г. Месицука, К. Кувата, М. Камати, К. Хирота, Ann. Repts. Inst. Fibre Res., **1960**, № 13, 17.
170. Англ. пат. 856581 (1960); C. A., **55**, 16017i (1961).
171. G. Meshitsuka, M. Kamachu, K. Hirota, Kobunshi Kagaku, **17**, 641 (1960).
172. Японск. пат. 685/1962 (1959); C. A., **58**, 11480d (1963).
173. A. D. Ketley, J. Polymer Sci., **B1**, 121 (1963).
174. Англ. пат. 915622 (1963); C. A., **58**, 8117h (1963).
175. G. Bier, G. Lehmann, H. J. Leugering, Makromolek. Chem., **44—46**, 347 (1961).
176. Итал. пат. 594018 (1959); C. A., **55**, 12937h (1961).
177. G. Natta, J. Polymer Sci., **34**, 531 (1959).
178. В. И. Бухгалтер, Е. Е. Северовостокова, Пластмассы, 1962, № 12, 32.
179. Бельг. пат. 553720 (1957).
180. G. Natta, G. Dall'Astra, G. Mazzanti, F. Ciampelli, Koll-idschr., **182**, 50 (1962).
181. Kabau Bacaburo, Cusumi Sigeru, Chem. High. Polymer, **18**, 107 (1961).
182. E. G. Kontos, E. K. Easterbrook, R. D. Gilbert, J. Polymer Sci., **65**, 69 (1962).
183. С. Е. Бреслер, Л. М. Пырков, С. Я. Френкель, Л. А. Лайтус, С. И. Кленнин, Высокомол. соед., **4**, 250 (1962).
184. С. Е. Н. Bawn, A. Ledwith, P. Matthies, Chem. Age, **80**, 2038 (1958).
185. H. Mark, Research (London), **4**, 167 (1951).
186. G. Natta, Rend. accad. nazl. Lincei, VIII, **241**, 246 (1958).
187. G. Natta, G. Mazzanti, P. Longi, Chim. et ind. (Milan), **40**, 183 (1958).
188. G. Natta, Paper presented at XVth Annual Technical Conference of Society of Plastics Engineers, N. Y., January, 1959.
189. K. Ziegler, Бельг. пат. 550093 (1956).
190. Н. Гейлорд, Г. Марк, Линейные и стереорегулярные полимеры, ИЛ, 1962, стр. 174.
191. Англ. пат. 810023 (1959); C. A., **53**, 23100h (1959).
192. Англ. пат. 849106 (1960); C. A., **55**, 14985b (1961).
193. G. Natta, G. Mazzanti, G. Crespi, G. Moraglio, Chim. et ind. (Milan), **39**, 275 (1957).
194. G. Natta, M. Pegoraro, M. Peraldo, Ricerca Sci., **28**, 1473 (1958).
195. G. Natta, Chim. et ind. (Paris), **77**, 1009 (1957).
196. R. Miller, Chem. Ind. (London), **1958**, 1323.

197. J. Stroupe, R. Hughes, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1768 (1958).
198. T. Fox, W. Goode, S. Gratch, C. Huggett, J. Kincaid, A. Spell, J. Stroupe, J. Polymer Sci., **31**, 173 (1958).
199. T. Fox, B. Garrett, W. Goode, S. Gratch, J. Kincaid, A. Spell, J. Stroupe, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1768 (1958).
200. Бельг. пат. 566713 (1958).
201. Австрал. пат. 36684/58 (1958).
202. У. Сёренсон, Т. Кемпбел, Препаративные методы химии полимеров, ИЛ, 1963, стр. 250.
203. G. Natta, G. Crespi, Итал. пат. 557811 (1957); РЖХим., **1961**, 8П141.
204. G. Natta, K. Ziegler, Бельг. пат. 550093 (1956).
205. G. Natta, Chem. Ind. (London), **1957**, 1520.
206. У. Бёрлент, А. Хофман, Привитые и блок-сополимеры, ИЛ, 1963, стр. 214.
207. C. Schildknecht, S. Gross, J. Davidson, J. Lambert, A. Zoss, Ind. Eng. Chem., **40**, 2104 (1948).
208. C. Schildknecht, P. Dunn, J. Polymer Sci., **20**, 597 (1956).
209. U. Baumann, H. Schreiber, K. Tessmar, Makromolek. Chem., **36**, 81 (1959).
210. B. Coleman, J. Polymer Sci., **31**, 155 (1958).
211. G. Natta, Там же, **34**, 531 (1959).
212. G. Natta, S. P. E. Journal, **15**, 373 (1959).
213. R. Kern, J. Pustinger, Nature, **185**, 236 (1960).
214. F. Bovey, Amer. Physics Soc. Meeting, Detroit, March, 1960.
215. H. Frank, J. Polymer Sci., **34**, 549 (1959).
216. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, Англ. пат. 785983 (1957); С. А., **52**, 50426 (1958).
217. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. P. Wayne, Trans. Faraday Soc., **56**, 932 (1960).
218. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, Там же, **56**, 907 (1960).
219. В. А. Каргин, Б. М. Коварская, Л. И. Голубенкова, М. С. Акутин, Г. Л. Слонимский, Хим. пром., **1957**, № 2, 77.
220. В. А. Каргин, Б. М. Коварская, Л. И. Голубенкова, М. С. Акутин, Г. Л. Слонимский, ДАН, **112**, 485 (1957).
221. Б. М. Коварская, Л. И. Голубенкова, М. С. Акутин, И. И. Левантовская, Высокомол. соед. I, 1042 (1959).
222. Англ. пат. 919098 (1963); С. А., **58**, 11483g (1963).
223. М. С. Акутин, Н. Я. Парлашкевич, И. Н. Коган, В. В. Рубинштейн, сб. Применение ультразвуки к исследованию вещества, М., 1960, вып. 12, 125.
224. А. А. Берлин, Е. А. Пенская, Г. И. Волкова, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь, 1960 г., секция III, стр. 334.
225. А. А. Берлин, ДАН, **120**, 401 (1956).
226. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Н. А. Платэ, П. П. Конорева, Высокомол. соед., **I**, 114 (1959).
227. D. H. Richards, M. Szwarc, Trans. Faraday Soc., **55**, 1644 (1959).
228. G. Finaz, P. Rempp, J. Parrod, Bull. soc. chim. France, **1962**, 262.
229. A. Skoulios, G. Finaz, J. Parrod, С. г., **251**, 739 (1960).
230. A. Skoulios, G. Finaz, С. г., **252**, 3467 (1961).
231. G. Finaz, A. Skoulios, C. Sadron, С. г., **253**, 265 (1961).
232. Ам. пат. 2921920 (1960); РЖХим., **1962**, 6П226.
233. J. Furukawa, T. Saegusa, N. Mise, Makromolek. Chem., **38**, 244 (1960).
234. S. H. Merrill, J. Polymer Sci., **55**, 343 (1961).
235. L. J. Lang, Ам. пат. 2835658 (1958); РЖХим., **1960**, 5954ОП.
236. Г. С. Колесников, Л. К. Яралов, заявка № 845625/23—5.
237. J. W. S. Hearle, Skinner's Silk and Rayon Rec., **31**, 1326 (1957).
238. F. Harpey, A. J. Hyde, Nature, **169**, 921 (1952).
239. K. H. Meyer, M. Fuld, O. Klemm, Helv. chim. acta, **23**, 1441 (1940).
240. J. Schurz, Papier, **16**, 525 (1962).
241. E. W. Rosenreas, R. C. Maller, J. N. Wilson, Textile Res. J., **18**, 114 (1948).
242. Пат. ФРГ, 1139974 (1962); С. А., **58**, 5803c (1963).
243. Англ. пат. 807589 (1959); С. А., **55**, 2199d (1961).
244. Taneda Yasuo, Bull. Tokyo Inst. Technol., **1961**, N 39, 23.
245. T. Vaughn, D. Jackson, L. Lundsted, J. Amer. Oil Chemists Soc., **29**, 240 (1952).
246. D. Jackson, L. Lundsted, Ам. пат. 2677700 (1954).
247. R. Hart, Ind. chim. belge, **22**, 39 (1957).
248. А. И. Семенов, К. К. Полякова, Зарубежные промышленные полимерные материалы и их компоненты, Изд. АН СССР, М., 1963 г., стр. 181.
249. L. Lundsted, Ам. пат. 2674619 (1954).
250. F. E. Bailey, H. G. France, Ам. пат. 3029216 (1962); РЖХим., **1963**, 15Т92П.

251. Kuwamura Tsunehiko, Chem. High. Polymer, **17**, 175 (1960).
252. A. Kohler, G. Hild, J. Parrod, C. r., **255**, 2763 (1962).
253. Hiroyasu Fujii, Makromolek. Chem., **40**, 226 (1960).
254. Fudzii Chiroysu, Saegusa Takeo, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sect., **65**, 695, A47 (1962).
255. D. Coleman, J. Polymer Sci., **14**, 15 (1954).
256. S. J. Allen, J. Text. Inst. (Proc. Abstr.), **44**, 286 (1953).
257. Ам. пат. 3038880 (1962); С. А., **58**, 6948д (1963).
258. D. H. Coffey, T. J. Meyrick, Rubber World, **75**, 529 (1954).
259. O. Bayer, E. Müller, S. Peterson, S. Piepenbrink, Ann., **549**, 286 (1941).
260. O. Bayer, E. Müller, S. Peterson, S. Piepenbrink, Angew. Chem., **59**, 257 (1947).
261. O. Bayer, E. Müller, S. Peterson, S. Piepenbrink, Там же, **59**, 263 (1947).
262. O. Bayer, E. Müller, S. Peterson, S. Piepenbrink, E. Windemuth, Там же, **62**, 57 (1950).
263. Yoshio Iwamura, Yasuo Taneda, Shinya Uchida, J. Appl. Polymer Sci., **5**, 108 (1961).
264. Yoshio Iwamura, Японск. пат. 17596 (1960); С. А., **55**, 20504е (1961).
265. Синтетический каучук, под ред. Г. С. Уитби, ГНТИ, хим. лит. Л., 1958, стр. 908.
266. N. Seeger, T. Martin, E. Fauser, F. Furson, A. Finell, E. Sinclair, Ind. Eng. Chem., **45**, 2538 (1953).
267. Ам. пат. 3071557 (1963); С. А. **58**, 11555е (1963).
268. D. Coffey, T. Meyrick, Proceedings Third Rubber Technical Conf., 1954, 170.
269. Б. М. Коварская, Л. И. Голубенкова, М. С. Акутин, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., **18**, 697 (1956).
270. М. С. Акутин, И. М. Гурман, М. А. Стальнова, Пластмассы, **1960**, № 5, 10.
271. Г. С. Петров, сб. Успехи химии и технологии полимеров, Госхимиздат, М., 1955, стр. 55.
272. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Высокомол. соед., **3**, 1117 (1961).
273. P. J. Florig, Ам. пат. 2691006 (1954); С. А., **49**, 2120d (1955).
274. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, А. С. Лебедева, Авт. свид. СССР, 138381.
275. H. A. Frazer, Ам. пат. 3037960 (1962).
276. O. B. Edgar, R. Hill, J. Polymer Sci., **8**, 1 (1952).
277. N. Munro, Англ. пат. 769405 (1957).
278. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, 63.
279. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полиэфиры, Изд. АН СССР, М., 1958.
280. Англ. пат. 769506 (1958).
281. Франц. пат. 1303888 (1962); С. А., **58**, 8114е (1963).
282. П. Крессе, Химия и технология полимеров, **1961**, № 4, 40.
283. M. M. Grubaker, D. D. Coifman, F. C. McGrew, Ам. пат. 2339237 (1944).
284. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, ДАН, **97**, 675 (1954).
285. C. W. Ayers, J. Appl. Chem., **4**, 444 (1954).
286. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. А. Макаркин, Высокомол. соед., **1**, 500 (1959).
287. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Лу И-нань, Там же, **2**, 984 (1960).
288. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Синтетические гетероцепные полиамиды, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 254.
289. Бельг. пат. 619396 (1962).
290. В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, М. А. Школина, Высокомол. соед., **1**, 1772 (1959).
291. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. М. Тепляков, Ю. А. Черномордик, ДАН, **147**, 1365 (1962).

Московский химико-технологический ин-т им. Д. И. Менделеева