

УДК 541.61

**ФОРМИРОВАНИЕ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ***Е. Б. Тростянская и П. Г. Бабаевский*

Дан обзор методов анализа процессов образования сетчатых полимеров из полифункциональных соединений и контроля их структурных параметров. Рассмотрены экспериментальные данные о формировании сетчатых полимеров из мономеров и олигомеров, полученные с использованием этих методов и позволяющие оценить их возможности, установить общие закономерности образования полимерных сеток на начальных и конечных стадиях реакций. На основании накопленных экспериментальных данных обсуждены проблемы регулируемого синтеза сетчатых полимеров из полифункциональных соединений.

Библиография — 114 наименований.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

I. Введение	117
II. Методы анализа процессов образования сетчатых полимеров и оценки их структурных параметров	118
III. Закономерности образования сетчатых полимеров из полифункциональных мономеров и олигомеров	122
IV. Регулируемый синтез сетчатых полимеров	136

**I. ВВЕДЕНИЕ**

Успехи в синтезе линейных полимеров и исследовании их структуры стимулируют развитие методов детального изучения сетчатых полимеров. Установление закономерностей образования и структуры сетчатых полимеров, а также нахождение методов их регулируемого синтеза способствовали бы рациональному подходу к управлению технологическими процессами получения и переработки материалов на их основе, так как образование сетчатых полимеров, в отличие от линейных, обычно протекает в ходе этих процессов.

Сетчатыми (пространственными или трехмерными) по данному еще Штаудингером определению<sup>1</sup> называют полимеры, в которых составляющие их цепи соединены химическими связями в трех направлениях. Из всех химических и физических связей только ковалентные способны образовывать пространственно определенную, необратимую после разрушения структуру. Остальные связи, в том числе ионные, и координационные лабильны и делокализованы в пространстве и могут образовывать обратимые пространственные структуры, как, например, в иономерах, поликоординационных полимерах и др. Поэтому термин «сетчатые полимеры» следует относить только к полимерам, цепи которых образуют сетку распределенных в пространстве ковалентных связей, так называемую полимерную сетку. В полимерной сетке помимо ковалентных связей возможно проявление любых других типов взаимодействий — ионных, координационных, водородных или межмолекулярных связей, физических зацеплений и переплетений, вносящих свой вклад, часто весьма значительный и даже превалирующий, в ее образование, структуру и свойства.

Полимеры, в которых между линейными цепями, образованными ковалентными связями, содержится большое число прочных лабильных

связей (ионных, координационных, водородных и т. п.), и обладающие при определенных условиях свойствами, характерными для сетчатых полимеров, следует считать квазисетчатыми.

Сетчатые полимеры можно получать соединением уже существующих линейных макромолекул ковалентными связями в поперечном направлении к основной цепи, а также введением в реакцию полифункциональных мономеров и олигомеров, или их смесей. Соединение макромолекул ковалентными связями можно осуществить только в тех случаях, когда полимерные цепи гибкие. Практически этот метод применяется только для вулканизации эластомеров. Второй путь является универсальным и позволяет получать сетчатые полимеры с практически любыми свойствами — от эластомеров с редкой сеткой до так называемых «отвержденных» полимеров с густой сеткой. Поэтому в последнее время работы в этом направлении развиваются особенно интенсивно. Проводятся широкие исследования закономерностей образования полимерных сеток при реакциях полифункциональных соединений, развиваются методы прямого исследования структурных характеристик не только редкосетчатых, но и густосетчатых полимеров, изучаются пути направленного синтеза сетчатых полимеров с заданной структурой и свойствами. Попытка обобщения основных результатов, полученных при этих исследованиях, легла в основу настоящей статьи.

## II. МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ И ОЦЕНКИ ИХ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ

Статистический метод анализа процессов образования сетчатых полимеров при реакции поликонденсации мономеров, содержащих более двух функциональных групп в молекуле, применил Флори<sup>2, 3</sup>. В его работах степень конверсии функциональных групп ( $P$ ) связывалась с вероятностью разветвления полимерных цепей при их росте (коэффициентом разветвления  $\alpha$ ). Для наиболее часто встречающихся реакционных систем между  $P$  и  $\alpha$  существуют следующие соотношения:

1. Для полифункционального мономера  $R-(A)_f$ , функциональные группы которого реагируют между собой:

$$P = \alpha \quad (1)$$

2. Для смеси полифункционального мономера  $R-(A)_f$  с дифункциональным  $R^1-(B)_2$ , когда группы  $A$  реагируют только с группами  $B$ :

$$P_A = \sqrt{\frac{\alpha}{r}} \quad (2); \quad P_B = \sqrt{\alpha \cdot r} \quad (3)$$

где  $P_A$ ,  $P_B$  — соответственно степени конверсии групп  $A$  и  $B$ ,  $r$  — соотношение начальных компонентов:

$$r = \frac{n_A f_A}{n_B f_B},$$

где  $n_A$ ,  $n_B$ ;  $f_A$ ,  $f_B$  — число молей и функциональность мономеров  $A$  и  $B$  соответственно.

Возникновение бесконечной пространственной сетки из мономерных звеньев, соединенных между собой ковалентными связями (момент гелеобразования), происходит при некотором критическом значении коэффициента разветвления:

$$\alpha_{\text{крит}} = \frac{1}{f - 1} \quad (4)$$

где  $f$  — функциональность полифункционального соединения. До точки гелеобразования значения  $\alpha$  лежат в интервале  $0 < \alpha < \alpha_{\text{крит.}}$ .

При поликонденсации рассмотренных реакционных систем в идеальном случае момент гелеобразования наступает при конверсии функциональных групп, соответствующей критическому значению  $\alpha$  в уравнениях (1—3). Так, при поликонденсации трехфункционального мономера гелеобразование наступает при степени конверсии функциональных групп, равной  $1/2$ , а четырехфункционального  $1/3$ .

При поликонденсации полифункционального мономера с дифункциональным полимерная сетка образуется только в том случае, если:  $1/2 < r < 2$ . При  $r = 1$ :

$$P_{A \text{ т. г. }} = P_{B \text{ т. г. }} = \sqrt{\alpha_{\text{крит.}}} \quad (5)$$

где  $P_{A \text{ т. г. }}$ ,  $P_{B \text{ т. г. }}$  — степень конверсии групп А и В соответственно в точке гелеобразования.

Статистический анализ процесса поликонденсации после точки гелеобразования позволяет связать весовую долю золя  $W_3$  (количество неприсоединенных к полимерной сетке продуктов реакции) с коэффициентом разветвления  $\alpha$ , а следовательно, со степенью конверсии функциональных групп (уравнения 1—3, 5) зависимостью:

$$W_3 = \frac{(1 - \alpha)^2 \alpha'}{(1 - \alpha')^2 \alpha} \quad (6)$$

где  $\alpha'$  — меньшее значение  $\alpha$  для любого, имеющего физический смысл значения  $\beta$  в уравнении:  $\beta = \alpha(1 - \alpha)^{f-2}$ , причем  $\beta$  — произвольная величина, лежащая в интервале:  $0 < \beta < \alpha_{\text{крит.}}(1 - \alpha_{\text{крит.}})^{f-2}$ . Значение

Значение  $\alpha$  после точки гелеобразования лежит в интервале  $\alpha_{\text{крит.}} < \alpha < 1$ . Так, при поликонденсации трехфункционального мономера  $\alpha_{\text{крит.}} = 1/2$ ,  $\beta = \alpha(1 - \alpha)$ . При любом  $\beta$ , лежащем в интервале  $0 < \beta < 1/4$ ,  $\alpha' = 1 - \alpha$  и тогда:

$$W_3 = \frac{(1 - \alpha)^3}{\alpha^3} \quad (7)$$

Реакции полифункциональных мономеров, протекающие по механизму ступенчатой (миграционной) полимеризации, описываются аналогичными статистическими закономерностями<sup>4, 5</sup>.

Статистический анализ процесса полимеризации поливинильных мономеров с изолированными двойными связями, развивающегося по цепному механизму, представляет значительно большие трудности<sup>6-10</sup>. Это вызвано сложностью статистического учета различных механизмов прекращения роста макрорадикалов или макроионов.

В простейшем случае сополимеризации моно- и дивинильных производных степень конверсии двойных связей в момент гелеобразования можно рассчитать из уравнения<sup>6, 7</sup>:

$$\beta_{\text{крит.}} = \frac{1}{\lambda(P_w - 1)} \quad (8)$$

где  $\beta_{\text{крит.}}$  — доля двойных связей, вступивших в реакцию в момент гелеобразования;  $P_w$  — средневесовая степень полимеризации в момент гелеобразования;  $\lambda$  — доля двойных связей, приходящихся на дивинильный мономер, от всех двойных связей в реакционной системе

$$\lambda = \frac{2M_2}{M_1 + 2M_2}$$

где  $M_1$  и  $M_2$  — соответственно число молей моно- и дивинильного мономеров. Статистический анализ реакций поливинильных мономеров за пределами гелеобразования не проводился.

Для структурной характеристики полимерной сетки после точки гелеобразования используют частоту (плотность) узлов в ней, которую выражают концентрацией эффективных цепей, т. е. цепей, соединяющих два узла сетки, или средним размером участка цепи между двумя узлами. Концентрация цепей выражается числом цепей  $N_c$  или числом молей цепей  $n_c$  в единице объема полимера. Размер эффективных цепей оценивают условной величиной среднего молекулярного веса отрезка цепи полимера, заключенного между соседними узлами сетки  $M_c$ . Эти показатели связаны между собой следующим соотношением:

$$n_c = \frac{N_c}{N_A} = \frac{\rho}{M_c} \quad (9)$$

где  $N_A$  — число Авогадро;  $\rho$  — плотность полимера.

Расчет теоретически ожидаемых значений структурных параметров полимерной сетки с учетом состава исходных реагентов и глубины прохождения реакции после гелеобразования зависит от того, как представить себе строение сетки.

Полимерную сетку можно представить себе как сочетание отрезков цепей, присоединенных обоими концами (эффективных цепей), и отрезков, присоединенных только одним концом (неэффективных цепей) к узлам сетки. В случае реакции поликонденсации трехфункционального мономера  $R-(A)_3$  с дифункциональным  $R'-(B)_2$  при условии, что группы  $A$  реагируют только с группами  $B$ , число молей эффективных цепей сетки после гелеобразования статистически можно связать со степенью конверсии следующим соотношением<sup>11</sup>:

$$n_{c/\text{моль } A} = \frac{3}{2} \left[ P^3 \left( 1 - \frac{q^6}{P^6} \right) - 3q^2 P \left( 1 - \frac{q^2}{P^2} \right) \right] \quad (10)$$

где  $P$  — степень конверсии групп  $A$ ;  $q = 1 - P$  — доля непрореагировавших групп  $A$ .

При реакции дифункционального соединения с небольшим количеством полифункционального соединения полимерную сетку можно представить себе состоящей из длинных цепей, образованных звеньями дифункционального мономера и соединенных друг с другом звеньями полифункционального мономера, которые в этом случае можно рассматривать как точечные узлы тетраэдрической сетки. Тогда теоретически ожидаемое число молей эффективных цепей полимерной сетки в единице объема полимера, исходя из состава реакционной системы при полной глубине прохождения реакции, приближенно можно рассчитать<sup>12, 13</sup> по уравнению

$$n_c = Z \cdot \varepsilon \cdot C \quad (11)$$

где  $Z$  — среднее число цепей сетки, приходящихся на одну молекулу  $f$  — функционального мономера, причем  $Z = \frac{f}{2}$ ;  $\varepsilon$  — доля  $f$  — функционального мономера, вступившего в реакцию всеми функциональными группами;  $C$  — число молей  $f$  — функционального мономера в единице объема реакционной массы.

В частном случае, при сополимеризации моновинильного мономера с небольшим количеством дивинильного (до 3 мол. %) и при условии полной конверсии двойных связей, число эффективных цепей сетки в единице объема полимера равно<sup>14</sup>:

$$N_c = \frac{2\rho [M_2] \cdot N_A}{(1 - [M_2]) M_1 + [M_2] \cdot M_2} \quad (12)$$

Средний молекулярный вес эффективных цепей вычисляется как <sup>15</sup>:

$$M_c = \frac{2M_1}{f_2} \left( \frac{1}{[M_2]} - 1 \right), \quad (13)$$

а число молей эффективных цепей в единице объема равно <sup>12</sup>:

$$n_c = C (2[M_1] + 3[M_2]) \quad (14)$$

где  $[M_1]$ ,  $[M_2]$ ,  $M_1$ ,  $M_2$  — соответственно молярная доля и молекулярный вес моно- и дивинильного мономеров;  $f_2$  — функциональность дивинильного мономера, равная 4,  $C$  — число молей дивинильного мономера в единице объема реакционной массы.

С возрастанием содержания дивинильного мономера в реакционной системе выше 3 мол. % длина эффективных цепей сетки становится измеримой с длиной цепи дивинильного мономера. В этом случае узлом сетки следует считать точку встречи трех цепей: двух — образуемых звеньями моновинильного мономера и одной цепи дивинильного мономера. Тогда число эффективных цепей в единице объема полимера можно рассчитать по соотношению <sup>14</sup>:

$$N_o = \frac{3\rho [M_2] \cdot N_A}{(1 - [M_2]) M_1 + [M_2] \cdot M_2} \quad (15)$$

При сложном составе начальных компонентов легче всего можно рассчитать среднее значение  $M_c$ , выбрав наиболее вероятную структуру узла полимерной сетки, т. е. наиболее вероятное число цепей, сходящихся в одном узле полимерной сетки, и их молекулярный вес <sup>16</sup>.

Количественную экспериментальную оценку реальных показателей плотности узлов полимерных сеток можно производить или по результатам анализа продуктов направленной деструкции полимера, или по показателям некоторых свойств полимера, теоретически связанных с показателями плотности узлов полимерной сетки. Первый способ основывается на химическом разрушении полимерной сетки до линейных макромолекул и анализе последних обычными физико-химическими методами <sup>17-20</sup>. В отношении второго способа следует заметить, что теории, связывающие структурные параметры полимерных сеток с физическими свойствами полимеров, разработаны только применительно к идеальным, тетраэдрическим сеткам с низкой концентрацией узлов в них.

Концентрация эффективных цепей в единице объема  $n_c$  идеальных сеток по теории высокой эластичности связана с равновесными деформационными характеристиками полимера соотношениями <sup>21-23</sup>:

$$n_o = \frac{G}{RT} = \frac{E}{3RT} = \frac{\sigma}{RT(\alpha - \alpha^{-2})} \quad (16)$$

где  $G$  — равновесный модуль сдвига,  $E$  — равновесный модуль растяжения (сжатия),  $\sigma$  — равновесное растягивающее (сжимающее) напряжение, рассчитанное на исходное сечение образца;  $\alpha$  — коэффициент растяжения (сжатия):

$$\alpha = \frac{\pm \Delta l}{l_0} + 1 = \frac{l}{l_0},$$

где  $l$  — длина деформированного образца;  $\pm \Delta l$  — удлинение (сжатие) образца;  $l_0$  — исходная длина образца;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура.

По теории набухания идеальных сеток в растворителях или их парах  $n_c$  связано с величиной равновесного набухания уравнением<sup>3</sup>:

$$n_c = \frac{\ln a - [\ln(1 - v_2) + v_2 + \chi v_2^2]}{V^0 \left( v_2^{1/3} - \frac{2}{f} v_2 \right)} \quad (17)$$

где  $a$  — активность паров растворителя; для жидкости  $a=1$ ;  $v$  — объемная доля полимера в набухшем образце;  $\chi$  — термодинамический параметр взаимодействия: полимер — растворитель;  $V^0$  — молярный объем растворителя;  $f$  — функциональность полимерной сетки — число эффективных цепей, сходящихся в одном узле.

Для равновесно набухших идеальных полимерных сеток концентрация эффективных цепей и деформационные свойства связаны зависимостью<sup>3</sup>:

$$n_c = \frac{\sigma v_2^{1/3}}{RT(\alpha - \alpha^{-2})} \quad (18)$$

Установлена также взаимосвязь осмотического давления равновесно набухшей полимерной сетки  $P_{осм.}$  с концентрацией эффективных цепей в ней<sup>24</sup>:

$$n_c = \frac{P_{осм.}}{RT} \quad (19)$$

### III. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ ИЗ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ И ОЛИГОМЕРОВ

В подавляющем большинстве случаев синтез сетчатых полимеров осуществляется из сложных смесей полифункциональных соединений неконтролируемого состава, получивших название смол. В их состав помимо невступивших в реакцию исходных мономеров входят в различных соотношениях олигомеры с разным числом звеньев и разным количеством и взаимным расположением функциональных групп или других реакционноспособных центров, обуславливающих образование полимера. Поскольку точный состав смолы неизвестен и легко изменяется с малейшим изменением условий синтеза, предсказать структурные параметры будущей полимерной сетки невозможно. Поэтому многочисленные работы, в которых образование сетчатых полимеров изучено на примере смол, внесли мало ясности в понимание закономерностей формирования и структуры полимерных сеток. Только проведение синтеза полимеров из индивидуальных полифункциональных соединений (мономеров и олигомеров) или заданных их смесей позволяет накопить достаточно экспериментальных данных для выяснения этих закономерностей.

#### 1. Реакции полифункциональных мономеров и олигомеров на начальной стадии

О закономерностях реакций полифункциональных соединений на начальной стадии можно судить по соответствию экспериментально найденных данных о степени конверсии функциональных групп в момент гелеобразования с теоретически рассчитанными (уравнения 1—5). Степень конверсии легко контролировать обычными методами количественного анализа, так как до точки гелеобразования система сохраняет растворимость и реакционная способность функциональных групп легко

проявляется. Точность этих исследований в значительной степени определяется точностью фиксирования момента возникновения геля в реакционной системе.

Согласно теоретическим представлениям в точке гелеобразования наступает мгновенное качественное изменение свойств реакционной массы, в том числе бесконечное возрастание вязкости и возникновение фракции, нерастворимой даже в кипящих растворителях. Фиксация этих изменений и легла в основу большинства способов установления точки гелеобразования. Было предложено устанавливать также начало гелеобразования, фиксируя скачкообразное изменение электрических<sup>25</sup> и динамическо-механических<sup>26</sup> свойств реакционной массы. Эти методы отличаются сложностью экспериментального исполнения и недостаточной точностью. Для дальнейшего контроля процессов формирования полимерных сеток после точки гелеобразования эти методы требуют обычно перестройки приборов.

Одним из наиболее удобных способов фиксирования точки гелеобразования является непрерывный контроль изменения модуля упругости реакционной массы с помощью торзионного маятника. В этом маятнике инерционная масса поддерживается нитью из элементарных волокон, пропитанных исследуемым составом<sup>27-31</sup>. Метод отличается простотой, достаточно высокой точностью и позволяет контролировать формирование полимерной сетки до конечной стадии реакции.

Исследования реакций полифункциональных соединений, протекающих по ступенчатому механизму (поликонденсация и ступенчатая полимеризация), показывают, что во многих случаях до начала гелеобразования закономерности реакций весьма близки к статистическим<sup>2, 4, 5</sup> (табл. 1). В то же время Андрианов с сотр. показали, что при поликонденсации ряда олигомерных органических эфирокислот, органических и элементоорганических спиртов с изменением числа звеньев в олигомерах наблюдаются различные отклонения экспериментальных данных о глубине прохождения реакции в точке гелеобразования от расчетных на основе статистических представлений<sup>32-34</sup> (табл. 1). Зависимость начала гелеобразования от длины цепи полифункциональных соединений наблюдалась также при реакции диглицидных эфиров с аминами<sup>35</sup> и ряда олигомерных диизоцианатов с полифункциональными спиртами<sup>36</sup>.

Особенно часто наблюдаются расхождения экспериментальных и расчетных данных о степени конверсии двойных связей в точке гелеобразования в процессе полимеризации поливинильных производных или при их сополимеризации с моновинильными мономерами<sup>6, 37, 38</sup>.

По-видимому, причиной отклонения закономерностей формирования полимерной сетки из полифункциональных соединений на начальной стадии реакции от статистических может служить невыполнимость ряда допущений, принимаемых при статистическом анализе. Трудно предположить, что в реальных условиях реакции полностью отсутствует циклизация и сохраняется одинаковая активность реакционноспособных групп. Кроме того, нарастание молекулярного веса во время реакции сопровождается резким усилением роли межмолекулярного взаимодействия.

Для некоторых реакционных систем или условий прохождения реакций эти отклонения могут стать преобладающими, и тогда реакции полифункциональных соединений вообще не будут подчиняться статистическим закономерностям. Так, например, в некоторых случаях замыкание цикла в полифункциональных соединениях является энергетически более выгодным, чем рост цепи. Это приводит к преимущественному образованию циклополимеров с сохранением растворимости до пре-

ТАБЛИЦА 1

Экспериментально и теоретически установленная (уравнения 1—3) степень конверсии ряда реакционных систем в точке гелеобразования

Реакционная система	$r$	Р.Т.Г.		Метод фиксирования точки гелеобразования	Ссылки на литературу
		эксп.	теор.		
Трикарбаллиловая к-та, адипиновая к-та, диэтиленгликоль	1,00 0,80	0,879 0,991	0,879 0,955	По измерению вязкости падающим шариком	2,3
Диглицидный эфир дифенилолпропана, ангидрид гидрофталевой кислоты	1,00 0,80 1,43	0,55 0,50 0,68	0,577 0,516 0,690	По возникновению нерастворимой фракции	4,5
Димер диглицидного эфира, ангидрид гидрофталевой кислоты	1,35	0,597	0,581	То же	
Тетраадипинат пента-эритрита +					
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	1,0	0,20	0,575	По возникновению фракции, нерастворимой в кипящем растворителе	32,33
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH	1,0	0,25	0,575		
HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	1,0	0,27	0,575		
HO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	1,0	0,33	0,575		
HO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	1,0	0,35	0,575		
O[Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH] <sub>2</sub>	1,0	0,40	0,575		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Si[OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH] <sub>3</sub>	1,0	0,36	0,41		
Si[OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH] <sub>4</sub>	1,0	0,23	0,33		

дельных стадий прохождения реакций. Такие явления наблюдаются при полимеризации дивинильных производных с числом звеньев между двойными связями, необходимым для образования устойчивых циклов<sup>39-41</sup>. Аналогично может протекать поликонденсация силантриолов до образования полициклических или лестничных полимеров<sup>42-45</sup>. Ангидриды тетракарбоновых кислот, реагируя с диаминами, или тетрамины — с дикарбоновыми кислотами, обычно образуют полициклические или лестничные структуры<sup>46</sup>, хотя при определенных условиях из тех же компонентов возможно формирование сетчатых полимеров<sup>47</sup>.

Резкое отличие закономерностей реакций полифункциональных соединений от статистически ожидаемых на начальных стадиях может проявиться и вследствие различной активности реакционноспособных групп полифункционального соединения или резкого изменения реакционной способности еще неиспользованных групп после присоединения мономерного звена к полимерной молекуле<sup>48-50</sup>. При этом в предельном случае возможно образование трехмерных структур ограниченных размеров, диспергированных в реакционной массе, так называемых микрогелей или попкорнов<sup>48, 51, 52</sup>. Точка гелеобразования в этом случае фиксирует момент агрегирования микрогелей химическим присоединением их друг к другу с образованием статистически неравномерного по плотности макрогеля.

## 2. Полимерные сетки на конечной стадии формирования

Анализ степени конверсии функциональных групп при реакциях полифункциональных соединений до начала гелеобразования и сравнение полученных данных с теоретически ожидаемыми показывают, что наряду с развитием реакций по закономерностям, достаточно близким к статистическим (образование в точке гелеобразования равномерной полимерной сетки), возможны резкие отклонения в сторону преимущественного образования циклических полимеров или микрогелевых структур. Структура полимера, возникшего на начальной стадии, оче-



видно, в решающей степени определяет ход дальнейшей реакции. Так, если на начальной стадии в основном образуются полимеры полициклической или лестничной структуры, то и на глубоких стадиях реакция будет развиваться в этом направлении, хотя при этом возможно возрастание вероятности межмолекулярных реакций. Если же гелеобразование наступило вследствие агрегирования микрогелей, то за точкой гелеобразования может продолжаться дальнейшее нарастание плотности сетки микрогелей при малом числе химических связей между ними. При этом в экстремальном случае полимер на конечной стадии реакции будет представлять собой густосетчатые частицы (микрозерна, попорны), распределенные в редкосетчатой матрице<sup>51-53</sup>. Эти предположения, а также качественные данные о неравномерном набухании пленок<sup>52, 54</sup> и неравномерной структуре, наблюдаемой при электронно-микроскопических исследованиях<sup>55-67</sup> ряда сетчатых полимеров, могут привести к выводу, что образование статистически равномерной полимерной сетки на глубокой стадии превращения полифункциональных соединений маловероятно и является скорее исключением, чем правилом<sup>48</sup>. Однако глобулярная структура сетчатых полимеров, чаще всего наблюдаемая при электронно-микроскопических исследованиях, не обязательно является показателем микрогелевой структуры полимерной сетки. Она может быть, например, следствием сохранения глобулярных структур, характерных для цепей исходных полифункциональных олигомеров, или их восстановления после формирования полимерной сетки, аналогично наблюдаемым в случае некоторых сетчатых полимеров<sup>68, 69</sup>. Эти образования характеризуют морфологическую структуру сетчатых полимеров и зависят, как и для полимеров с линейными макромолекулами, от природы цепей и физического состояния полимера.

При исследовании закономерностей образования сетчатых полимеров из полифункциональных соединений необходимо учитывать, в первую очередь, топологическую структуру полимерной сетки, которая количественно характеризуется концентрацией эффективных цепей. Сравнение экспериментально найденных структурных параметров сетки с теоретически ожидаемыми, рассчитанными по составу реакционной системы и конверсии функциональных групп, дает возможность выявить особенности формирования полимерной сетки на предельных стадиях прохождения реакции.

#### *а. Экспериментальная оценка структурных параметров полимерных сеток*

Количественный анализ конверсии функциональных групп на глубоких стадиях реакции значительно сложнее, чем до момента гелеобразования. При этом можно использовать ИК-спектроскопию<sup>70</sup>, анализ функциональных групп проведением реакций в равновесно набухших полимерах<sup>5, 32, 70</sup>, анализ выделяющихся при поликонденсации побочных продуктов<sup>71</sup>, тепловые эффекты реакции<sup>72</sup>, дилатометрический анализ<sup>73</sup> и т. д. Выбор метода зависит главным образом от типа реакционных групп, участвующих в образовании сетчатого полимера.

Выявление закономерностей формирования полимерных сеток после точки гелеобразования сопоставлением экспериментально найденной степени конверсии функциональных групп с теоретически рассчитанной по содержанию золь-фракции (7) практически невозможно, так как содержание золя стремится к нулю задолго до степени конверсии, равной 100%. Уже при 75%-ной конверсии функциональных групп трехфункционального мономера теоретическое содержание золя не превышает 3,5% от веса реакционной массы. Столь малая величина золь-фракции лежит в пределах ошибки опытов по экстракции кипящим растворителем.

Теоретически ожидаемые значения структурных параметров полимерных сеток с учетом степени конверсии функциональных групп рассчитывают по (10—11), а при условии полной конверсии — по (12—15).

Экспериментальные методы определения показателей плотности полимерных сеток, основанные на их химической деструкции, удается эффективно использовать только в том случае, если полимерная сетка имеет два типа ковалентных связей, резко отличающихся по химической устойчивости: слабых, способных легко разрушаться, и более прочных. Примером таких сеток служат сетчатые сополимеры ненасыщенных полиэфиров со стиролом<sup>17, 18</sup> и некоторых других ди- и моновинильных производных<sup>19</sup>, а также сетчатые полиэфируретаны<sup>20</sup>. Деструктивные методы пригодны для полимеров с любой концентрацией химических узлов, однако с их помощью нельзя учесть эффективность цепей сетки, и они не могут быть применены для большого числа сетчатых полимеров с одинаковыми и прочными связями.

Наиболее перспективны и широко развиваются в настоящее время методы, основанные на использовании теорий, связывающих структурные параметры сеток с физическими свойствами полимеров (16—19). Эти закономерности, выведенные на основании статистических теорий высокоэластических деформаций и набухания идеальных тетраэдрических сеток с точечными узлами и идеальной гибкостью цепей, хорошо согласуются с экспериментальными данными в том случае, если в полимере нет других узлов, кроме химических, и  $M_c$  сетки значительно больше сегмента полимера, т. е. в случае редкосетчатых эластомеров<sup>3, 21–23</sup>. При анализе сетчатых полимеров, обладающих малой гибкостью цепей и находящихся в стеклообразном состоянии, только выявление для каждого конкретного случая корреляции экспериментально найденных при заданных условиях параметров сетки с рассчитанными по составу начальных компонентов и степени конверсии реакционноспособных групп позволяет установить применимость данного метода и оценить достоверность получаемых результатов.

Применимость статистической теории высокоэластичности к полимерным сеткам для экспериментального определения их параметров в широком диапазоне концентраций химических узлов, возникающих в результате реакций полифункциональных соединений, подробно исследовали Тобольский с сотр. на примере сополимеров винильных мономеров с олигомерными эфирмалеинатами с заданной структурой звеньев между двойными связями<sup>12</sup>, сополимеров винильных мономеров с олигомерными этиленгликольдиметакрилатами<sup>12, 74–78</sup> и продуктов отверждения диглицидного эфира дифенилолпропана этиленаминами различного состава<sup>13</sup>. Степень отклонения структурных параметров сеток от идеальных, рассчитанных по составу реакционной смеси с учетом степени конверсии реакционноспособных групп и эффективности участия полифункциональных соединений в реакции, характеризует коэффициент  $\Phi$  в уравнении:

$$\Phi = \frac{G}{n_c RT} \quad (20)$$

где  $n_c$  — расчетная плотность химических цепей сетки, моль/см<sup>3</sup>;  $G$  — экспериментально найденный равновесный модуль сдвига сетчатого полимера в высокоэластичном состоянии.

В этих исследованиях было показано, что для полимеров, обладающих горизонтальным участком на кривой зависимости  $G$ — $T$  (плато высокой эластичности — рис. 1) наблюдается удовлетворительное совпадение теоретических и экспериментальных параметров сетки. При определении  $G$  в температурном интервале на 50—100° выше температу-

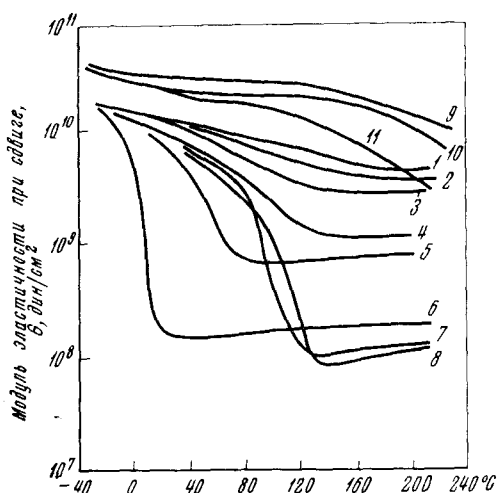


Рис. 1

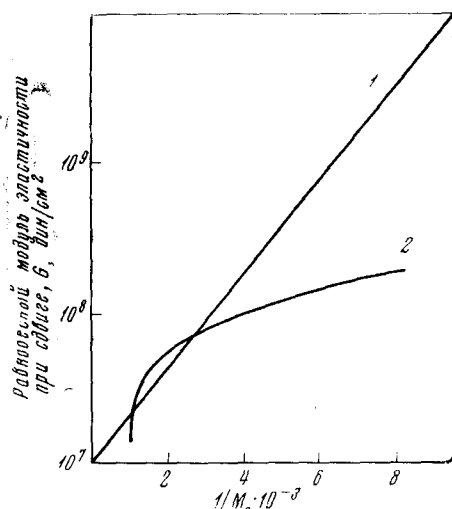


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость равновесного модуля сдвига от температуры. Сетчатые полимеры из диметакрилатов: 1 — этиленгликоля, 2 — триэтиленгликоля, 3 — тетраэтиленгликоля. Сетчатые сополимеры тетраэтиленгликольдиметакрилата с этилакрилатом: 4—68 мол.% диметакрилата, 5—42 мол.% диметакрилата, 6—15,1 мол.% диметакрилата. Сетчатые полимеры из диглицидного эфира дифенилолпропана и 7 — диэтилентриамина, 8 — триэтилеттетрамина. Отвержденные смолы: 9 — меламиноформальдегидные, 10 — фенолоформальдегидные, 11 — мочевиноформальдегидные

Рис. 2. Зависимость равновесного модуля сдвига от  $M_c$  выше температуры стеклования сетчатых полимеров, описываемая: 1 — эмпирическим уравнением  $\log G = 7,0 + \frac{293\rho}{M_0}$ ,

2 — уравнением кинетической теории высокоэластичности:  $G = \frac{\rho RT}{M_c}$

ры стеклования полимера величина  $\Phi$  колеблется в пределах от 1 до 3 в зависимости от типа сетчатого полимера (табл. 2). Величина  $G$  достигает  $10^8$  дин/см<sup>2</sup> и мало зависит от природы цепей полимера. Это характерно для полимерных сеток, содержащих 10 и более  $\sigma$ -связей между соседними узлами сетки (ароматический цикл приравнивается к одной  $\sigma$ -связи). При более высокой плотности, характерной для большинства густосетчатых полимеров, уравнение (16) неприменимо. Предложено<sup>79</sup> эмпирическое уравнение, связывающее показатели плотности сетки с равновесными модулем  $G$ , которое можно использовать до значения  $G = 2 \cdot 10^9$  дин/см<sup>2</sup>

$$\log G = 7,0 + \frac{293\rho}{M_0} \quad (21)$$

где  $\rho$  — плотность полимера при температуре эксперимента. На рис. 2 дано сопоставление зависимостей  $G-M_c$ , описываемых теорией высокоэластичности идеальных сеток и эмпирическим уравнением (21).

Кувшинский и сотр. также показали возможность применения закономерностей теории высокоэластичности для определения параметров сеток полимеров, полученных сополимеризацией ряда моновинильных мономеров с дивинильными<sup>14</sup>.

Гуль с сотр.<sup>80</sup> установил, что теоретическое соотношение между равновесным напряжением и деформацией в области средних и малых деформаций (16) можно использовать для оценки концентрации эффективных цепей в сетке, образуемой в результате сополимеризации сти-

ТАБЛИЦА 2

Степень отклонения структурных параметров полимерных сеток, экспериментально найденных по равновесному модулю высокоэластичности и теоретически рассчитанных

Сетчатый полимер	Равновесный модуль $G$ , $\text{дин/см}^2$	Коэффициент $\Phi$	Ссылка на литературу
Сополимер стирола и тетраэтиленгликольди- метакрилата (ТЭГДМА) 5—15 мол. %	2,93—8,51 $\cdot 10^7$	1,74—1,79	12,76
Сополимер метилметакрилата и ТЭГДМА, 10—20 мол. %	6,67—17,2 $\cdot 10^7$	1,50—1,62	
Сополимер этилакрилата и ТЭГДМА, 5—8 мол. %	1,37—8,93 $\cdot 10^7$	0,77—1,18	
Сополимер стирола и олигоэфирмалеината с молек. весом цепи между двойными связями:			12
159 (70 вес. %)	4,35 $\cdot 10^8$	3,13	
259 (20—70 вес. %)	3,18—13,5 $\cdot 10^7$	1,22—2,06	
362 (60—70 вес. %)	2,5—2,94 $\cdot 10^8$	1,99—2,79	13
Полимер из диглицидного эфира дифенилпро- пана и эквимолекулярного количества:			
этилендиамина	1,43 $\cdot 10^8$	1,36	
диэтилентриамина	1,91 $\cdot 10^8$	1,87	
триэтилентетрамина	1,78 $\cdot 10^8$	1,78	
тетраэтиленпентамина	1,87 $\cdot 10^8$	1,88	

рола с олигомерными эфирмалеинатами. Между концентрацией узлов, определенной деструкцией сополимера с последующим анализом продуктов гидролиза ( $n_{\text{хим.}}$ ) и концентрацией, рассчитанной по равновесной деформации ( $n_{\text{физ.}}$ ), существует линейная зависимость с коэффициентом корреляции 0,8—0,85, причем  $n_{\text{физ.}}$  всегда меньше  $n_{\text{хим.}}$ .

Для сетчатых полимеров, полученных из диглицидного эфира дифенилолпропана и ангидридов двухосновных кислот с различной величиной радикала, также наблюдается достаточно близкое соответствие теоретически рассчитанных (по составу исходных реагентов) и экспериментально найденных величин модуля высокоэластичности<sup>81</sup> (табл. 3).

Достаточно хорошо соответствуют теоретическим расчетам экспериментально найденные по равновесному модулю высокоэластичности параметры сеток, образованных при полимеризации олигоэфирдиметакрилатов с полной конверсией двойных связей<sup>82</sup> (табл. 4), если теоретически ожидаемое значение  $M_c$  приравнять не к молекулярному весу исходного олигомера, а к его молекулярному весу, деленному на функциональность, равную в данном случае 4.

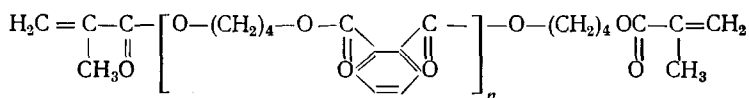
ТАБЛИЦА 3

Расчетный и экспериментальный модуль в высокоэластическом состоянии сополимеров диглицидного эфира дифенилолпропана и различных ангидридов (Температура эксперимента во всех случаях на 100° выше температуры стеклования полимера)<sup>81</sup>

Ангидрид кислоты	Модуль высокой эластичности, $\text{дин/см}^2$		$\Phi = \frac{E_{\text{эксп.}}}{E_{\text{расч.}}}$
	$E_{\text{эксп.}}$	$E_{\text{расч.}}$	
Сукциновой	2,6	2,5	1,04
Метилсукциновой	1,9	2,2	0,87
Додецилсукциновой ( $C_{12}H_{23}$ )	0,53	1,2	0,44
Фенилсукциновой	1,4	1,9	0,74
Малеиновой	3,1	2,7	1,15
Фталевой	1,9	2,2	0,87
Гексагидрофталевой	1,25	2,1	0,60

ТАБЛИЦА 4

Степень отклонения  $M_c$  эксп. от  $M_c$  теор. для сетчатых полимеров, получаемых из олигоэфирдиметакрилатов (МБФ-л)<sup>82</sup>



Исходный олигомер	Молекулярный вес олигомера	$M_0$ теор.	$M_0$ эксп.	$\Phi = \frac{M_c \text{ теор.}}{M_c \text{ эксп.}}$
МБФ-1	446	111	85	1,30
МБФ-2	666	166	160	1,02
МБФ-3	886	221	280	0,78

Следовательно, определяя упругие характеристики сетчатых полимеров выше их температуры стеклования, можно с достаточной точностью оценить параметры сетки.

К сожалению, имеется большое число практически очень важных жестких густосетчатых полимеров, температура стеклования которых выше или очень близка к температуре деструкции. Для таких полимеров этот метод неприменим<sup>12</sup> (рис. 1, кривые 9—11).

Особый интерес для оценки параметров полимерных сеток представляет установленная Флори зависимость степени набухания полимеров от плотности узлов идеальных сеток<sup>3</sup> (уравнение 17). В этом случае наибольшая экспериментальная трудность заключается в определении термодинамического параметра взаимодействия полимер — растворитель — константы Хаггинса —  $\chi$ . Этот показатель обычно определяют, исследуя растворимость и свойства растворов полимеров, идентичных по химическому составу сетчатым полимерам<sup>83—85</sup>. Однако в сетчатых полимерах, особенно получаемых из полифункциональных соединений, структура звеньев слишком разнообразна и ее трудно воссоздать в виде растворимых продуктов. Кроме того, изменение плотности узлов в полимерной сетке обязательно сопровождается изменением химического состава ее цепей<sup>70</sup>. Это существенное затруднение было устранено использованием для набухания паров растворителей и приведением уравнения (17) к виду уравнения прямой<sup>86</sup>. Определением изотермы сорбции полимерами паров растворителя можно графически определить одновременно и плотность узлов сетки, и параметр взаимодействия полимер — растворитель<sup>16, 71, 87</sup>. Определение степени набухания полимера в парах растворителей, кроме того, упрощает эксперимент и повышает его точность. Не опасаясь погрешности из-за экстракции золь-фракции, можно определять набухание сетчатого полимера в парах растворителей в широком диапазоне температур, так как при нормальной температуре растворитель часто не обеспечивает разрушения физических узлов в полимерной сетке, и набухание в равновесном состоянии ограничивается не только химическими, но и физическими узлами. Естественно, что экспериментально найденный показатель плотности узлов сетки оказывается завышенным по сравнению с теоретически ожидаемым. Так, плотность узлов сетчатого сополимера метилметакрилата и метилэндиметакрилата, определенная по набуханию в бензоле при комнатной температуре, примерно в 10 раз выше рассчитанной по составу исходной смеси и подтвержденной анализом продуктов деструкции сетки<sup>88</sup> (табл. 5). Аналогичные результаты получены Нильсеном при исследовании набухания эпоксидных сетчатых полимеров<sup>65</sup>.

ТАБЛИЦА 5

Сравнение экспериментальной оценки концентрации цепей в сополимерах метилметакрилата с метилендиметакрилатом по методу деструкции ( $n_{\text{дест.}}$ ) и по набуханию в бензоле ( $n_{\text{наб.}}$ <sup>88</sup>)

Концентрация диметакрилата в ополимере, мол. %	$n_{\text{дест.}} \cdot 10^5$ , моль/г	$n_{\text{наб.}} \cdot 10^4$ , моль/г	$\Phi = \frac{n_{\text{наб.}}}{n_{\text{дест.}}}$
0,201	1,61	16,0	10,0
0,509	3,56	35,7	10,0
1,04	5,61	50,6	9,2

Набуханием полимера в парах специально подобранного растворителя при определенной температуре можно добиться полного разрушения физических узлов в сетке. Так, наличие прочных водородных связей в сетках, полученных из диглицидного эфира и олигоамида, требует применения растворителя (диоксана), способного разрывать эти связи, и повышенной температуры (70°) (табл. 6). В этих условиях экспериментальные данные согласуются с теоретически ожидаемыми. При отсутствии прочных физических связей в полимере из диглицидного эфира и алифатического диамина экспериментальные данные близки к теоретическим, когда опыты проводят при низких температурах с использованием аполярного растворителя (дихлорэтана).

В полиметилеифенолах из триметилфенола и метилолигометилеифенолов только пары ацетона при 50° разрушают водородные связи и экспериментально найденные значения  $M_c$  приближаются к теоретически рассчитанным исходя из структуры исходных соединений с учетом степени конверсии метилольных групп<sup>71, 87</sup>. (табл. 7). Установлено также, что при набухании в парах циклогексана только при повышенных температурах экспериментально найденная концентрация цепей сетки, образованной при поликонденсации фенола с формальдегидом, близка к статистически рассчитанной<sup>11</sup>.

Разрушая физические узлы в сетчатых полимерах, можно облегчить этим проявление высокоэластических деформаций, и используя уравнение (18), определить плотность только химических узлов. Данные, приведенные в табл. 8, показывают, что определенные таким методом параметры сетчатых полиэфируретанов находятся в хорошем соответствии с рассчитанными по составу реакционной смеси<sup>89</sup>.

ТАБЛИЦА 6

Структурные параметры сетчатых полимеров из диглицидного эфира дифенилолпропана и диамина или олигоамида, определенные при различных условиях набухания в парах<sup>16</sup>

Сетчатый полимер из:	Содержание диамина (% от стехиометрич. кол-ва)	$M_c$ теор.	Сорбируемый растворитель	Температура сорбции, °C	$M_c$ эксп.	$\Phi = \frac{M_c \text{ теор.}}{M_c \text{ эксп.}}$
Диглицидного эфира и гексаметилендиамина	100	265	Хлороформ	30—60	240	1,10
			Диоксан	50	240	1,10
Диглицидного эфира и олигоамида («версамид»)	50	492	Хлороформ	40—50	455	1,08
				40	100	2,43
			Хлороформ	50	100	2,43
				59,5	100	2,43
	75	243		35—50	110	2,20
				60	172	1,41
			Диоксан	70	205	1,18
				75	205	1,18

ТАБЛИЦА 7

Структурные параметры сетчатых полиметилденфенолов, определенные при различных условиях набухания в парах<sup>71,87</sup>

Полиметилденфенол из:		$M_0$ расч.	Сорбируемый растворитель	Температура сорбции, °C	$M_c$ эксл.	$\Phi = \frac{M_c \text{ расч.}}{M_c \text{ эксл.}}$
Триметилденфенола:		41	бензол	25	40	1,01
			ацетон	50	55	0,75
Метилденполимера:	$n=1$	100	бензол	25	50	2,00
			ацетон	50	95	1,05
	$n=3$	200	бензол	25	60	3,35
			ацетон	50	220	0,92
	$n=5$	320	бензол	25	60	5,40
			ацетон	50	380	0,84

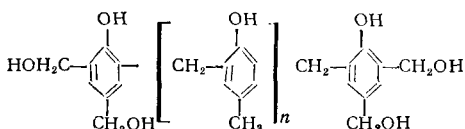


ТАБЛИЦА 8

Сравнение структурных параметров сетчатых полиэфируретанов, определенных по равновесной деформации набухших и ненабухших образцов<sup>89</sup>

Полиэфируретаны из:	Соотношение компонентов ПЭ:ТДЦ:А	$M_0$ расч.	$M_c$ эксл. на набухших образцах	$M_c$ эксл. на ненабухших образцах	$\Phi_1 = \frac{M_c \text{ расч.}}{M_0 \text{ наб.}}$	$\Phi_2 = \frac{M_c \text{ наб.}}{M_c \text{ ненаб.}}$
Полиэфира (ПЭ) из диэтиленгликоля и адипиновой к-ты, $M = 1600$ , Толуиленизодицианата (ТДЦ) и смеси ди- и триэтанолamina — в соотношении 1:1,5 (А)	1:1,10:0,035	33800	33000	3700	1,02	8,90
	1:1,15:0,070	24000	25000	3300	0,96	7,60
	1:1,20:0,100	20000	24000	2600	0,92	9,20

Таким образом, исследование величины равновесного набухания полимеров в растворителях и особенно их парах и изучение деформационных свойств набухших полимеров являются наиболее перспективными методами оценки структурных параметров полимерных сеток. Последовательное разрушение физических узлов подбором природы растворителя и температуры его паров существенно обогащает представления о роли физических узлов в полимерных сетках и их прочности.

#### 6. Особенности формирования полимерных сеток на глубоких стадиях реакции

Экспериментальные анализы структурных параметров полимерных сеток свидетельствуют, что в большинстве случаев представления о топологической структуре сетчатых полимеров как статистически распределенных в пространстве цепях, соединенных в точечных узлах, достаточно близки к реальным. При микрогелевой (гетерофазной) структуре сеток трудно ожидать столь хороших совпадений показателей концентрации цепей, экспериментально найденных с использованием физических теорий полимерных сеток и теоретически рассчитанных на основании структуры начальных реагентов и степени конверсии реакционно-способных групп. Часто наблюдаемые заниженные значения экспери-

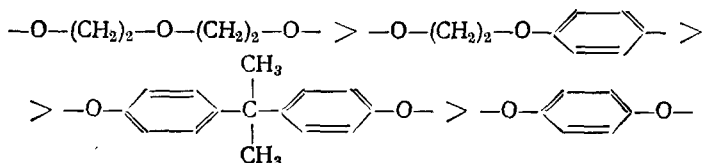
ментально найденных параметров плотности сеток по сравнению с теоретически ожидаемыми можно объяснить наличием дефектов в построении сетки по химическим узлам, а завышенные — существованием прочных физических узлов, вызывающих кажущееся повышение концентрации эффективных цепей сетки.

Применение экспериментальных методов оценки структурных параметров полимерных сеток, обуславливающих разрушение всех физических узлов, позволяет выяснить причины возникновения дефектности сеток по химическим узлам при их формировании. Если закономерно-сти формирования сетчатых полимеров на начальных стадиях до точки гелеобразования достаточно близки к статистическим, то дефектность полимерной сетки по химическим узлам на глубокой стадии реакции может быть вызвана возникновением неэффективных цепей, т. е. цепей, связанных с узлами сетки только одним концом или замкнутых в виде циклов — петель.

Если реакционноспособные группы исходного полифункционального соединения находятся в его средних звеньях, то даже при их полной конверсии доля неэффективных цепей от общего количества составляет  $2M_c/M$ , где  $M$  — молекулярный вес исходного полифункционального соединения<sup>3, 90</sup>. Следовательно, нецелесообразно применять полифункциональные олигомеры с реакционноспособными группами в центральных звеньях, если ожидаемая величина  $M_c$  сетки меньше чем на порядок ниже молекулярного веса олигомера. Примером таких структур служат полиэфирмалеинаты, отвержденные сополимеризацией со стиролом. Концентрация эффективных цепей в них, найденная физическими методами, значительно ниже, по сравнению с теоретически ожидаемой или найденной анализом продуктов деструкции, если не принимать во внимание долю неэффективных цепей сетки<sup>12, 80</sup>.

Дефектность сетки, создаваемой полифункциональными соединениями с концевыми реакционноспособными группами, определяется только степенью их конверсии и расходом функциональных групп на образование циклов (петель).

Как уже отмечалось, склонность полифункциональных соединений к циклизации может вообще не привести к образованию полимерной сетки. Если же полимерная сетка образуется, то дефектность ее после точки гелеобразования вследствие расходования функциональных групп на образование циклов должна особенно резко проявиться в сетках с редкими узлами. В некоторых случаях удалось оценить роль неэффективных петель в сетчатых полимерах, получаемых сополимеризацией моновинильных производных с малым количеством дивинильных при условии полной конверсии двойных связей. Например, при сополимеризации стирола с различными дивинильными производными склонность к циклизации меняется в зависимости от структуры звена дивинильного производного следующим образом<sup>15</sup>:



Участие дивинильного производного в реакции циклизации оценивалось по отличию теоретически ожидаемой плотности сетки (согласно уравнению 12) и экспериментально найденной по набуханию сополимеров в растворителях с использованием уравнения (17). С увеличением



функциональности поливинильных производных склонность к циклизации возрастает<sup>15</sup>.

Влияние длины и жесткости цепи между двойными связями в дивинильном компоненте на способность его звеньев к образованию неэффективных петель иллюстрируют также данные, приведенные в табл. 9<sup>91</sup>. При этом плотность узлов сеток теоретически рассчитывалась по составу смеси с учетом степени конверсии двойных связей и экспериментально определялась по результатам измерения высокоэластической деформации образцов в набухшем состоянии (уравнение 18).

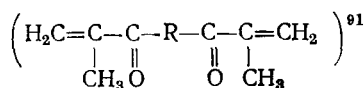
Возрастание дефектности сетки в полиэфируретанах с увеличением длины гибких цепей олигомеров, состоящих из простых эфирных звеньев<sup>92, 93</sup>, по-видимому, также в решающей степени определяется возникновением неэффективных петель (табл. 10—11). Завышенные экспериментально найденные параметры в случае более плотных сеток<sup>92</sup> обуславливаются, по-видимому, большей концентрацией физических узлов в виде водородных связей.

Очевидно, что при возрастании плотности химических узлов полимерной сетки разделить эффективные цепи и неэффективные петли становится все труднее, а в случае густосетчатых полимеров сделать это вообще невозможно. Тогда дефектность сетки, образуемой из олигомеров с функциональными группами в концевых звеньях, определяется только степенью конверсии функциональных групп.

Неполная конверсия функциональных групп на предельной стадии образования сетчатых полимеров может быть обусловлена диффузионными и стерическими препятствиями<sup>94, 95</sup>. Эти препятствия зависят от длины и гибкости цепей полифункциональных соединений, от количества и расположения функциональных групп. Стерические препятствия увеличиваются с повышением плотности узлов сетки и возрастанием физического взаимодействия между цепями сетки, т. е. с уменьшением вероятности столкновения функциональных групп. Если температура реакционной системы на какой-то стадии становится ниже температуры стеклования образовавшегося полимера, то реакция практически прекращается<sup>43, 96</sup>. Например, при сополимеризации моновинильных мономеров

ТАБЛИЦА 9

Степень циклизации диметакрилатов при сополимеризации со стиролом в зависимости от строения звена R



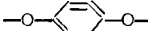
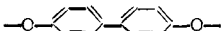
Строение звена R	Степень циклизации, %
—O—	52
—O—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —O—	28
—O—  —O—	11
—O—  —O—	0

ТАБЛИЦА 10

Влияние молекулярного веса макродиизоцианата на степень отклонения концентрации эффективных цепей сетчатых полиуретанов от расчетной<sup>92</sup>

(Параметры сетки экспериментально определялись по равновесному модулю высокоэластичности)

Сетчатый полиуретан из:	Молекулярный вес диизоцианата	Коэффициент $\Phi = \frac{n_{\text{эксп.}}}{n_{\text{теор.}}}$	Сетчатый полиуретан из:	Молекулярный вес диизоцианата	Коэффициент $\Phi = \frac{n_{\text{эксп.}}}{n_{\text{теор.}}}$
Диизоцианата полиоксипропиленгликоля и триметилпропана	650	1,54	Диизоцианата полиокси-тетраэтиленгликоля и триметилпропана	500	2,05
	960	1,14		1000	1,06
	1450	0,94		1500	0,80
	1930	0,71		2000	0,57
	3000	0,58		3000	0,58

с дивинильными увеличение концентрации последних затрудняет достижение полной конверсии двойных связей вследствие возрастания температуры стеклования сетчатого сополимера, которая становится выше температуры реакции<sup>43</sup> (рис. 3). Увеличение длины и гибкости цепи дивинильного производного при этом повышает предельную степень конверсии двойных связей. Аналогично, при образовании сетчатого полимера из диглицидного эфира дифенилолпропана и тетрамина повышение температуры реакции выше температуры стеклования полимера уменьшает дефектность полимерной сетки<sup>65</sup> (табл. 12). Уменьшение функциональности компонентов также облегчает конверсию функциональ-

ТАБЛИЦА 11

Отклонение параметров сетки от теоретически ожидаемых для сетчатых полиуретанов с различной длиной эффективных цепей<sup>93</sup>

Сетчатый полиуретан из триизоцианата и:	Теоретически ожидаемое $M_c$	Кэф. $\Phi = \frac{M_c \text{ теор.}}{M_c \text{ эксп.}}$
Диэтиленгликоля	351	1,29
Триэтиленгликоля	395	0,90
Тетраэтиленгликоля	439	0,72
Гексаэтиленгликоля	527	0,66
Октаэтиленгликоля	615	0,66
Декаэтиленгликоля	763	0,57

ТАБЛИЦА 12

Влияние температуры реакции на структурные параметры полимерных сеток из диглицидного эфира дифенилолпропана и триэтилентетрамина (соотношение 7:1)<sup>65</sup>

Максимальная температура реакции, °C	Температура стеклования полимера, °C	Кэф. $\Phi = \frac{M_c \text{ теор.}}{M_c \text{ эксп.}}$
40	92	0,82
60	93	0,83
120	97	0,87

ных групп на предельной стадии синтеза полимера<sup>97</sup>. При отверждении диглицидного эфира ангидридами кислот увеличение объема молекулы ангидрида, а следовательно, возрастание стерических и диффузионных препятствий увеличивает различие между теоретически рассчитанными и экспериментально найденными параметрами сетки<sup>81</sup> (табл. 3).

При гомополимеризации олигомерных эфирдиакрилатов также установлено<sup>72</sup>, что после точки гелеобразования реакция формирования по-

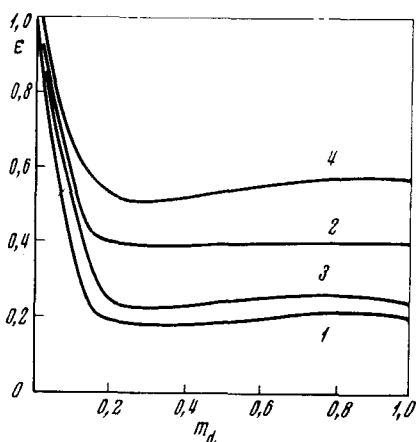


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость эффективности участия различных дивинильных мономеров (диметакрилатов: 1 — этиленгликоля; 2 — декаметиленгликоля; 3 — 2,2-диметилпропандиола; 2-этил; 2-бутилпропандиола) в образовании сетчатого полимера ( $\epsilon$ ) от их молярной доли ( $m_d$ ) при сополимеризации с метилметакрилатом<sup>43</sup>

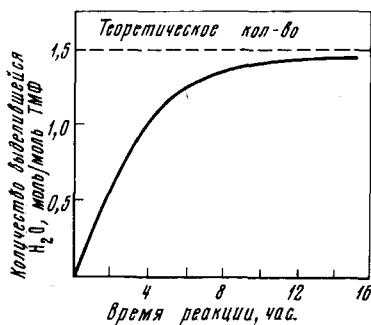


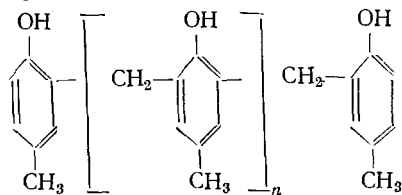
Рис. 4

Рис. 4. Кинетика поликонденсации триметилфенола при температуре 130°<sup>103</sup>

лимерной сетки затормаживается вследствие диффузионных и стерических ограничений, и степень конверсии двойных связей практически никогда не достигает 100%. С увеличением длины и гибкости цепей олигомеров облегчается достижение предельной степени конверсии двойных связей.

При синтезе некоторых редкосетчатых полимеров, особенно полиэфируретанов, роль диффузионных ограничений оценивается по-разному<sup>20, 98-101</sup>.

Существует убеждение, что при использовании жестких полифункциональных молекул при синтезе сетчатых полимеров вообще невозможно достигнуть полной конверсии функциональных групп вследствие непреодолимых стерических и диффузионных препятствий<sup>102</sup>. Однако в некоторых случаях подбором структуры исходных реагентов и условий проведения реакции можно достигнуть практически полной конверсии функциональных групп. Так, например, поликонденсация триметиллофенола проходит до полной конверсии метилольных групп<sup>103</sup> (рис. 4). С такой же практически полной конверсией метилольных групп проходит поликонденсация тримера метиленафенола с метилольными группами в концевых звеньях<sup>71, 87</sup> с образованием полимерной сетки, близкой к статистически рассчитанной (табл. 7). С увеличением числа звеньев олигомера до 5 и 7, 33 и 38% метилольных групп соответственно не вступают в реакцию, очевидно, вследствие стерических и диффузионных ограничений. Аналогично резко падает реакционная способность активных атомов водорода в фенольных ядрах олигометиленафенолов:



как только число звеньев в них становится больше четырех<sup>104, 105</sup>. Авторы<sup>105</sup> объясняют это явление свертыванием олигомеров в клубки вследствие наличия водородных связей между гидроксильными группами, что затрудняет доступ к реакционноспособным группам.

Присутствие растворителя или пластификатора при формировании полимерной сетки, способствующего свертыванию молекул в плотные клубки, повышает вероятность внутримолекулярной циклизации и обра-

ТАБЛИЦА 13

Влияние пластификатора на формирование полимерных сеток из диглицидного эфира дифенилолпропана (ДГЭ) и триэтилентетрамина (ТЭТА) при соотношении ДГЭ/ТЭТА—7:1<sup>65</sup>

Соотношение ДГЭ пластификатор	Температура стеклования полимеров, °С	Динамич. модуль при $T_{от} + 30^\circ$ , $G \cdot 10^{-7}$ , дин/см <sup>2</sup>	$M_c$		Коэффициент $\Phi = \frac{M_c \text{ теор.}}{M_c \text{ эксп.}}$
			теоретич. расчит.	эксперим. опред. по $G$	
100/0	92	8,6	305	367	0,83
90/10	84	6,8	425	411	1,04
80/20	65	4,9	544	496	1,10
70/30	60	3,9	664	580	1,14
60/40	50	3,6	783	615	1,28
50/50	26	1,5	903	1950	0,42
30/70	10	0,84	1142	3640	0,31

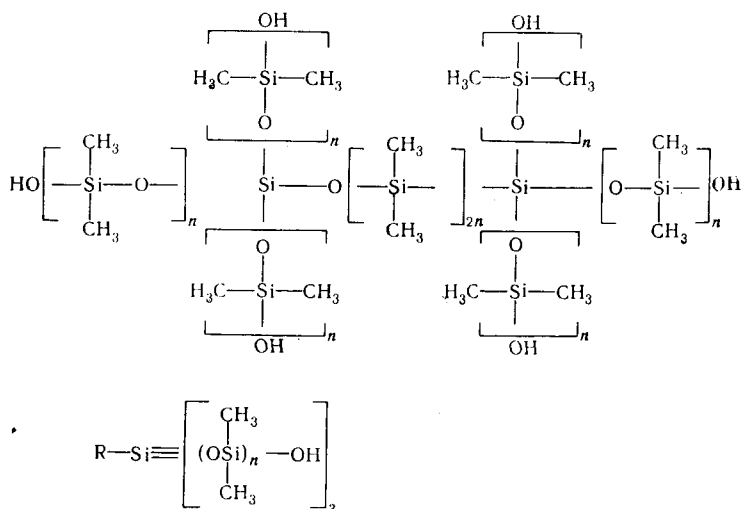
зования микрогелевой структуры<sup>20, 48, 77</sup>. С другой стороны, присутствие пластификатора уменьшает стерические и диффузионные ограничения, что приводит к более глубокой конверсии функциональных групп и в случае плотных сеток уменьшает их дефектность<sup>78</sup>. Длинные боковые радикалы в начальных компонентах могут выполнять функцию внутримолекулярного пластификатора<sup>78</sup>.

Присутствие небольшого количества активного пластификатора, например олигомерного эфира с концевой карбоксильной группой в системе диглицидный эфир дифенилолпропана — триэтилететрамин, способствует более глубокой конверсии функциональных групп и, следовательно, уменьшению дефектности сетки. При высоком содержании пластификатора способность к циклизации оказывается преобладающей. Это приводит к образованию полимера, структурные параметры которого резко отличаются от теоретически ожидаемых (табл. 13)<sup>65</sup>. В таких условиях возможно образование микрзернистой (гетерофазной) структуры полимерной сетки, что подтверждается изучением динамических механических свойств этих полимеров<sup>79</sup>.

#### IV. РЕГУЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

Накопленные экспериментальные данные о процессах формирования сетчатых полимеров из полифункциональных соединений позволяют оценить перспективы развития синтеза сетчатых полимеров с регулируемой структурой. Очевидно, что выбор начальных соединений должен предопределять наибольшую вероятность формирования полимерной сетки с равномерным расположением узлов и заданной их концентрацией, а также обеспечивать вовлечение всех звеньев в число эффективных цепей. Наиболее перспективны в регулируемом синтезе сетчатых полимеров — олигомеры, содержащие реакционноспособные группы в концевых звеньях (телофункциональные олигомеры), поскольку использование олигомеров с функциональными группами во внутримолекулярных звеньях приводит к формированию полимерной сетки с большим числом неэффективных концевых цепей даже при полной конверсии функциональных групп.

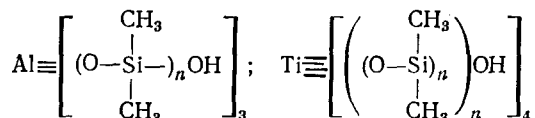
Использование индивидуальных телофункциональных олигомеров с двумя и более функциональными группами, способными реагировать между собой, с различной природой и длиной цепи между концевыми



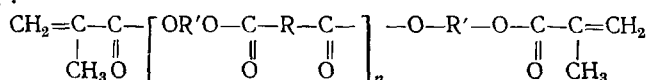
звеньями позволяет в достаточно широких пределах регулировать структурные параметры и свойства сетчатых полимеров.

Так, Андрианов с сотр. разработали методы синтеза сетчатых полимеров регулируемой структуры поликонденсацией олигомерных полифункциональных органосилоксанов<sup>106</sup>.

Регулируя величину  $n$  удается получать сетчатые полимеры, находящиеся при комнатной температуре в стеклообразном или эластическом состоянии. Аналогично можно получать различные сетчатые полиалюмо- и титанорганосилоксаны:





Создан способ регулируемого синтеза сетчатых полимеров из телоакрилатолигоэфиров реакцией цепной полимеризации по концевым акрилатным звеньям<sup>72</sup>. Плотность сетки регулируется числом сложноэфирных звеньев между акрилатными, а жесткость — строением радикалов R и R':



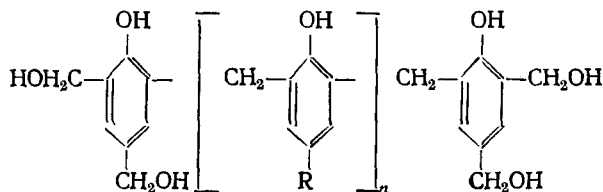
Свойства сетчатых полимеров из олигоэфиракрилатов различной природы и размера олигомера приведены в табл. 14.

ТАБЛИЦА 14

Некоторые свойства сетчатых полиэфиракрилатов, зависящие от природы и длины олигомерного блока исходных олигомеров<sup>72</sup>

Наименование	Исходный олигоэфирдиметаакрилат			Объемная усадка при полимеризации, %	Показатели механ. свойств			
	R'	R	n		твёрдость НВ, кгс/см <sup>2</sup>	эффектив. модуль, кгс/см <sup>2</sup>	уд. ударная вязкость, кгс·см/см <sup>2</sup>	предел прочности при изгибе, кгс/см <sup>2</sup>
МДФ—n	—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —O—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —		1	7,5	12,0	—	5,0	1150
			2	4,8	8,6	—	10,0	1600
			3	4,3	6,9	—	11,4	1550
			4	3,7	1,1	—	16,0	930
			5	—	0,9	—	19,0	740
МБФ—n	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —		1	—	12,8	8700	3,5	845
			2	—	8,9	8650	5,7	1120
			3	—	6,4	7170	10,5	900
МБС—n	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> —	1	—	0,9	—	9,7	195
			2	—	0,4	—	10,2	65

Сетчатые полиметилеифенолы (феноло-формальдегидные полимеры) с регулируемой структурой можно получить поликонденсацией триметиллолфенола (ТМФ) и метилольных производных олигометилеифенолов (метилололигомеров) следующего строения<sup>71, 87</sup>:

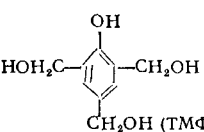
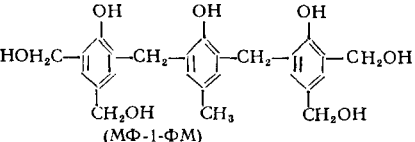
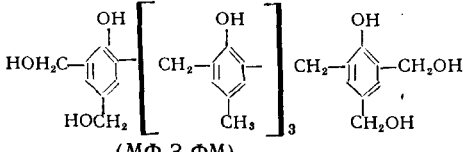


Структурные характеристики образующихся при этом полимерных сеток и некоторые свойства сетчатых полимеров приведены в табл. 15.

Однако использование индивидуальных телофункциональных олигомеров не всегда дает возможность регулировать плотность полимерной сетки изменением длины олигомерного блока при одинаковой его природе. Варьирование длины олигомера приводит к резкому изменению условий формирования полимерной сетки. Как правило, возрастание длины олигомера приводит к увеличению его способности к внутримолекулярной циклизации и к уменьшению предельной степени конверсии функциональных групп. Вследствие этого нарастает дефектность сетки по химическим узлам, которую трудно регулировать. Уменьшить этот эффект можно, используя для синтеза сетчатых полимеров двухкомпонентные системы. Они должны состоять из телофункционального олигомера с заданной природой и определенным числом звеньев между концевыми функциональными группами (в зависимости от предполагаемой плотности узлов сетки), и значительно более низкомолекулярного полифункционального соединения — отвердителя. Низкий молекулярный вес второго компонента облегчает достижение предельной конверсии функциональных групп практически при любой длине олигомера. Для предупреждения конкурирующего процесса внутримолекулярной циклизации необходимо, чтобы функциональные группы одного и того же компонента не реагировали между собой. Такой метод получает все большее распространение в регулируемом синтезе редкосетчатых полимеров — вулканизатов. Так, при полимеризации или сополимеризации диенов в присутствии телогенов определенной структуры получают низкомолекулярные каучуки — плайномеры с функциональными группами в концевых звеньях, которые при реакции с вулканизирующим агентом участвуют в формировании полимерной сетки<sup>90, 137</sup>.

ТАБЛИЦА 15

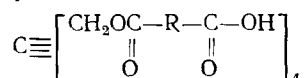
Свойства сетчатых продуктов поликонденсации метилололигомеров в зависимости от структурных характеристик сетки<sup>71,87</sup>

Исходный метилололигомер	Структурные характеристики сетки (экспер.)		Плотность, $\epsilon/\text{см}^3$ при 20°	Показатели механ. свойств				
	$M_0$ с учетом химич. узлов	$M_c$ с учетом хим. и водородных связей		Модуль при изгибе, $\text{кгс}/\text{см}^2$	Твердость по Роквеллу	Уд. ударная вязкость, $\text{кгс см}/\text{см}^2$	Предел прочн. при сж., $\text{кгс}/\text{см}^2$	$\delta_{\text{изг.}}$ $\text{кгс}/\text{см}^2$
 (ТМФ)	55	40	1,300	43500	35 32— —37	3,5 2,8— —4,0	1100	600
 (МФ-1-ФМ)	95	50	1,280	41500	32 30— —33	7,5 6,7— —9,2	1250	1200
 (МФ-3-ФМ)	220	65	1,230	40000	30 30	9,5 8,4— —10,6	1120	1650

Для регулируемого синтеза редкосетчатых эластичных полиуретанов в качестве телофункциональных олигомеров используют сложные эфиры с гидроксильными группами в концевых звеньях, получаемые поликонденсацией двухосновных кислот и двухатомных спиртов при избытке гликоля. Такие же концевые группы содержат олигомерные простые эфиры, получаемые полимеризацией оксидициклов. Вулканизирующим агентом при этом могут служить три- или тетраизоцианаты<sup>93, 108</sup>.

Из олигомерных простых и сложных эфиров со спиртовыми гидроксильными в концевых звеньях и диизоцианатов при избытке последних получают олигомеры с концевыми изоцианатными группами так называемые макродиизоцианаты (форполимеры). В качестве отвердителей применяют полифункциональные низкомолекулярные спирты или амины<sup>89, 108</sup>.

Использование низкомолекулярных отвердителей, например спиртов или аминов, способствует более полному формированию полимерных сеток из олигомерных эфирокислот<sup>32-34, 109</sup>.



В случае олигомерных диглицидных эфиров наилучшие условия формирования полимерных сеток обеспечиваются применением низкомолекулярных отвердителей — аминов или ангидридов кислот<sup>35, 97</sup>.

Использование телофункциональных олигомеров заданного строения для синтеза сетчатых полимеров с регулируемой структурой позволяет устанавливать взаимосвязь между параметрами полимерных сеток и свойствами полимеров, а следовательно, создавать полимеры с заданными свойствами. Помимо приведенных в табл. 14 и 15 и обзоре<sup>79</sup> данных имеются некоторые сведения о влиянии структурных параметров сеток на свойства эпоксидных полимеров<sup>81, 96, 110, 111</sup>, полиуретанов<sup>108</sup>, сополимеров дивинильных олигомеров с моновинильными мономерами<sup>112, 113</sup> и некоторых других сетчатых полимеров<sup>114</sup>. Однако установление однозначной связи между структурой исходных олигомеров и свойствами сетчатых полимеров затруднено, так как свойства сетчатых, особенно густосетчатых полимеров, часто в решающей степени определяются не только параметрами густоты сетки, но и другими факторами. К ним относятся условия формирования полимеров, определяющие их морфологическую структуру, объемные усадки, вызывающие появление внутренних напряжений, условия испытаний, наполнители и др. Многие свойства сетчатых полимеров в большей степени зависят от их физического состояния, чем от плотности химических узлов полимерной сетки. В связи с этим необходимо дальнейшее накопление экспериментальных данных о процессах формирования сетчатых полимеров и их свойствах с тщательным контролем структуры исходных олигомеров и параметров образующихся сеток.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ, Л., 1935, стр. 118.
2. P. Flory, Chem. Revs, **39**, 137 (1946).
3. P. Flory, Princ. Polymer. Chem., Cornell Univ., Itaca, N.—Y., 1953.
4. Y. Tanaka, H. Kakiushi, J. Appl. Polymer Sci., **7**, 1951 (1963).
5. Y. Tanaka, H. Kakiushi, J. Polymer Sci., **A3**, 3279 (1965).
6. C. Walling, J. Am. Chem. Soc., **67**, 441 (1945).
7. W. Stockmayer, J. Polymer Sci., **9**, 69 (1952).
8. J. Millar, D. Smith, W. Marr, T. Kressman, J. Chem. Soc., **1963**, 218.
9. M. Gordon, B. Grieseson, J. McMillan, Trans. Faraday Soc., **52**, 1052 (1956).
10. L. Case, J. Polymer Sci., **26**, 333 (1957).
11. S. Strella, A. Bibeau, J. Macr. Chem., **1**, 417 (1966).

12. A. Tobolsky, D. Katz, J. Polymer Sci., **A2**, 1587, 1595, 1597 (1964).
13. D. Katz, A. Tobolsky, Polymer, **4**, 417 (1963).
14. С. К. Захаров, Л. И. Медведева, И. А. Арбузова, Е. В. Кувшинский, Высокомол. соед., **7**, 1554 (1965).
15. И. И. Вишняков, Там же, **7**, 239 (1965).
16. T. Kwei, J. Polymer Sci., **A1**, 2977 (1963).
17. W. Funke, Adv. Polymer Sci., **4**, 157 (1965).
18. W. Funke, S. Knödler, R. Feinauer, Makrom. Chem., **49**, 52 (1961).
19. A. Schultz, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1855 (1958).
20. L. Minnema, A. Staverman, J. Polymer Sci., **29**, 281 (1958).
21. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, ИЛ, М., 1953, гл. IV.
22. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, «Химия», М., 1964, гл. 1, § 7.
23. Т. Алфрей, Механические свойства высокополимеров, ИЛ, М., 1952, гл. III.
24. R. Seely, P. Rand, J. Appl. Polymer Sci., **9**, 3903 (1965).
25. R. Warfield, M. Petree, Polymer, **1**, 178 (1960).
26. A. Pande, Instr. Practice, **20**, 442 (1966).
27. A. Lewis, J. Gillham, J. Appl. Polymer Sci., **6**, 422 (1962); **7**, 2293 (1963).
28. Е. Б. Тростянская, П. Г. Бабаевский, Н. Г. Косарева, Л. М. Челябинов, О. Ф. Шебаршов, А. Ф. Кузнецова, сб. Полимеры в литейном производстве, МДНТП им. Дзержинского, 1969, стр. 46.
29. С. В. Акимов, М. В. Баркова, Пласт. массы, **1969**, № 9, 65.
30. A. Adicoff, A. Yukelson, J. Appl. Polymer Sci., **10**, 159 (1966); **12**, 1959 (1968).
31. J. Gillham, Appl. Polym. Symposia, **1966**, No 2, 45.
32. К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов, Высокомол. соед., **A11**, 1005 (1967).
33. К. А. Андрианов, W. N. Emejjanov, J. Macr. Sci., **A1**, 455 (1967).
34. К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов, И. Б. Фромберг, Т. М. Белкина, Высокомол. соед., **A9**, 2254 (1967).
35. М. С. Акутин, Там же, **A11**, 675 (1969).
36. Т. Э. Липатова, В. К. Иващенко, А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Там же, **A11**, 601 (1969).
37. M. Gordon, R. Roe, J. Polymer Sci., **21**, 27 (1956).
38. M. Gordon, J. Chem. Phys., **22**, 610 (1954).
39. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская, Химия синтетических полимеров, «Химия», М., 1964, стр. 129.
40. W. Simpson, T. Holt, P. Zetie, J. Polymer Sci., **10**, 489 (1953).
41. С. Aso, Там же, **39**, 475 (1959).
42. J. Brown, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6194 (1960).
43. J. Brown, J. Polymer Sci., **C1**, 83 (1963).
44. J. Brown, G. Slusarczyk, Am. Chem. Soc., Polym. Prepr., **8**, 157 (1967).
45. А. А. Берлин, М. Г. Чаусер, сб. Успехи химии полимеров, «Химия», М., 1966, стр. 256.
46. Н. А. Адрова, Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, «Наука», Л., 1968.
47. P. Herman, J. Street, Makrom. Chem., **74**, 133 (1964).
48. W. Funke, Chimia, **22**, 111 (1968).
49. D. Solomon, B. Soft, J. Swift, J. Appl. Polymer Sci., **11**, 1593 (1967).
50. B. Storey, J. Polym. Sci., **A3**, 265 (1965).
51. L. Gallaher, F. Bettelheim, J. Polymer Sci., **58**, 697 (1962).
52. W. Funke, J. Polymer Sci., **C16**, 1497 (1967).
53. Т. Э. Липатова, С. А. Зубко, ДАН, **184**, 877 (1969).
54. H. Stager, R. Sanger, W. Siegfried, Helv. Phys. Acta, **12**, 561 (1939).
55. К. А. Андрианов, Г. А. Слонимский, ДАН, **166**, 593 (1966).
56. И. И. Оперчук, А. В. Морозов, С. И. Омельченко, Н. Г. Виденина, Высокомол. соед., **B10**, 281 (1968).
57. Л. А. Сухарева, Ю. П. Коврижных, П. И. Зубов, Там же, **A11**, 1888 (1969).
58. Т. Э. Липатова, В. К. Иващенко, Л. И. Безрук, ДАН, **178**, 1116 (1968).
59. Л. И. Безрук, Ю. С. Липатов, В. К. Иващенко, Т. Э. Липатова, Ю. В. Пасечник, Высокомол. соед., **B12**, 35 (1970).
60. R. Guthrell, J. Appl. Polymer Sci., **11**, 949 (1967).
61. R. Guthrell, Там же, **12**, 1263 (1968).
62. E. Erath, H. Robinson, J. Polymer Sci., **C3**, 65 (1963).
63. А. Н. Неверов, Н. А. Биркина, Ю. В. Жердев, В. А. Козлов, Высокомол. соед., **A10**, 463 (1968).
64. H. Wohnshiedler, J. Polymer Sci., **C3**, 77 (1963).
65. L. Nielson, A. Kengon, J. Macr. Sci., **A3**, 275 (1969).
66. Г. А. Слонимский, К. А. Андрианов, Высокомол. соед., **8**, 1312 (1966).
67. М. В. Каждан, З. Я. Берестнева, А. А. Тагер, Л. Я. Карась, В. А. Каргин, Там же, **B11**, 338 (1969).



68. Н. Г. Матвеева, Э. С. Панков, О. Г. Сельская, ДАН, **173**, 364 (1969).
69. Ю. С. Липатов, Л. М. Сушко, В. Г. Синявский, Г. Г. Барашенков, Высокомол. соед., **Б11**, 248 (1969).
70. H. Dannenberg, W. Nagr, Anal. Chem., **28**, 86 (1956).
71. Е. Б. Тростянская, П. Г. Бабаевский, Высокомол. соед., **А10**, 288 (1968).
72. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», М., 1967.
73. S. Loshaek, T. Fox, J. Am. Chem. Soc., **75**, 354 (1953).
74. A. Tobolsky, D. Carlson, N. Indictor, J. Polymer Sci., **54**, 175 (1961).
75. A. Tobolsky, D. Katz, Там же, **62**, S176 (1962).
76. A. Tobolsky, D. Katz, M. Takahashi, R. Schaffhauser, J. Polymer Sci., **A2**, 2749 (1964).
77. A. Tobolsky, M. Shen, Там же, **A2**, 2513 (1964).
78. A. Tobolsky, M. Shen, Там же, **A3**, 629 (1965).
79. L. Nielsen, J. Macrom. Sci., Rev. Macrom. Chem., **C3**, 69 (1969).
80. В. Е. Гуль, Н. С. Майзель, Л. Н. Седов, Е. С. Осипова, Н. И. Можжечкова, Н. Ф. Пугачевская, О. И. Савичева, В. М. Авдеева, Высокомол. соед., **А11**, 2475 (1969).
81. N. Shito, M. Sato, J. Polymer Sci., **C16**, 1069 (1967).
82. В. Ф. Бабиц, Ю. М. Сивергин, А. А. Берлин, Л. А. Рабинович, Механика полимеров, 1966, № 1, 3.
83. M. Huggins, Ind. Eng. Chem., **35**, 218 (1943).
84. T. Orofino, P. Flory, J. Chem. Phys., **26**, 1067 (1957).
85. И. И. Вишняков, Высокомол. соед., **5**, 1549 (1963).
86. C. Rogers, V. Stannet, M. Szwarc, J. Phys. Chem., **63**, 1406 (1956).
87. П. Г. Бабаевский, Диссертация, М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1968.
88. J. Hwa, J. Polymer Sci., **58**, 715 (1962).
89. Л. М. Сергеева, Ю. С. Липатов, Н. И. Бинькович, Сб. Синтез и физико-химия полиуретанов, Киев, Н—Д, 1967, стр. 131.
90. C. Uraeack, H. Hsieh, O. Buck, J. Polymer Sci., **46**, 148 (1960).
91. H. Wesslau, Makrom. Chem., **93**, 55 (1966).
92. В. И. Павлов, Ю. С. Липатов, Т. Э. Липатова, С. А. Зубко, Т. П. Светененко, Высокомол. соед., **А11**, 2784 (1969).
93. M. Huggins, Ind. Eng. Chem., **35**, 218 (1943).
94. М. Гордон, Химия и технология полимеров, 1965, № 7, 52.
95. T. Alfrey, W. Lloyd, J. Polymer Sci., **62**, 159 (1962).
96. W. Fisch, W. Hoffman, R. Schmid, J. Appl. Polymer Sci., **13**, 295 (1969).
97. Е. М. Бляхман, Высокомол. соед., **Б10**, 730 (1968).
98. А. И. Иванов, Ю. А. Ольхов, С. М. Батурин, С. Г. Энтелис, Там же, **Б11**, 659 (1969).
99. Т. Э. Липатова, В. К. Иващенко, Там же, **А11**, 2784 (1969).
100. M. Gordon, J. McMillan, Makrom. Chem., **23**, 188 (1957).
101. M. Gordon, W. Simpson, Polymer, **2**, 383 (1961).
102. N. Megson, Phenolic Resin Chemistry, London, 1958, гл. VIII.
103. H. Kammerer, M. Grossman, G. Umsonst, Makrom. Chem., **39**, 39 (1960).
104. H. Kammerer, Kunststoffe, **56**, 154 (1966).
105. M. Imoto, J. Jiehi, C. Tanaka, M. Kinoshiti, Makrom. Chem., **113**, 117 (1968).
106. К. А. Андрианов, ДАН, **140**, 1310 (1960).
107. C. Uraeack, H. Usieh, R. Sonnerfeld, J. Appl. Polymer Sci., **13**, 149 (1969).
108. Дж. Саундерс, К. Фриш, Химия полиуретанов, «Химия», 1968, стр. 326—424.
109. К. А. Андрианов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1963**, 1267.
110. И. И. Перепечко, Л. И. Трепелкова, Л. И. Бодрова, Высокомол. соед., **Б11**, 3 (1969).
111. G. Rogau, Europ. Polym. J., **6**, 343 (1970).
112. М. С. Злотников, И. А. Арбузова, Е. В. Кувшинский, Высокомол. соед., **А10**, 41 (1969); **А12**, 730 (1970).
113. K. Shibayama, J. Suzuki, J. Polymer Sci., **A3**, 2637 (1965).
114. Б. М. Зуев, Высокомол. соед., **А12**, 730 (1970).

Московский авиационный  
технологический институт