

УДК 547.911

## ТРЕХМЕРНЫЕ ПОЛИМЕРЫ\*

*Хироси Каито*

Дан краткий обзор теоретических и экспериментальных работ, посвященных вопросам химического структурирования в ходе образования полимеров. Рассмотрены различные типы взаимодействия компонентов разной функциональности, приведены зависимости между функциональностью исходных компонентов и глубиной реакции в точке гелеобразования. Описан процесс гелеобразования при взаимодействии компонентов с различной реакционной способностью.

Библиография — 63 наименования.

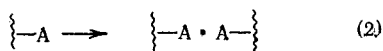
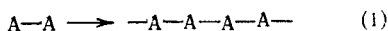
## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1901
II. Бифункциональное внутримолекулярное взаимодействие	1902
III. Система полифункционального внутримолекулярного взаимодействия	1904
IV. Гелеобразование при разной реакционной способности	1905
V. Сшивание полимера	1909

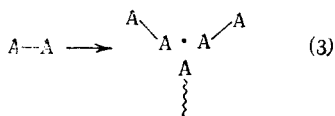
## I. ВВЕДЕНИЕ

Процесс гелеобразования в ходе получения трехмерных полимеров описывается следующими схемами.

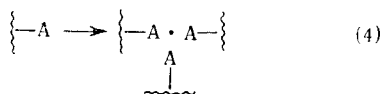
Бифункциональное внутримолекулярное взаимодействие:



Трифункциональное внутримолекулярное взаимодействие:



Полифункциональное внутримолекулярное взаимодействие.



Схемы (1) и (2) впервые рассмотрели Флори<sup>1-8</sup> и Штокмайер<sup>9-12</sup>; при этом принимались два условия: равная реакционная способность функциональных групп и отсутствие циклизации в ходе гелеобразования.

\* Перевод с японского М. К. Овечкина из сборника материалов XIX ежегодного симпозиума Японского полимерного общества «Дайдзюкай Кобунси Гаккай Нэндзи Тайкай. Коэн Есисю», 21 BR 1.1970 г.

Кейс<sup>13-19</sup> рассмотрел случай, когда реакционная способность функциональных групп различна, а Харрис<sup>20-22</sup>, Килб<sup>23</sup> и Гордон<sup>24</sup> исследовали процессы, учитывающие и внутримолекулярную циклизацию. Наконец, исследования Оива<sup>25-27</sup>, Штокмайера<sup>9-12</sup>, Бэмфорда и Томпа<sup>28, 29</sup> посвящены кинетике процесса гелеобразования.

Фукуи и Ямакэ<sup>30, 31</sup> исследовали полифункциональное, а также трифункциональное внутримолекулярное взаимодействие и предложили общую схему, включающую, как частный случай, и бифункциональное внутримолекулярное взаимодействие.

Исследованию структуры высокомолекулярного вещества после гелеобразования, точнее после отверждения, посвящены работы Бобалека с сотр.<sup>32</sup> и Хувинка с сотр.<sup>33</sup>, предложивших схему строения микрогеля, которую Иерс<sup>34</sup> и Вохсидлер<sup>35</sup> объяснили с помощью электронной теории.

Структура полимеров, сшитых мостиковыми связями, рассмотрена в общей теории Флори<sup>4</sup>, а их вязкостные характеристики рассмотрены в сообщениях Друма<sup>36</sup>, Сато и Иноуэ<sup>37</sup> и Сибаяма<sup>38</sup>.

Работы Уэмацу<sup>39</sup> относятся к описанию фазовых переходов, а труды Тобольского с сотр.<sup>40-42</sup> — к вязко-упругим свойствам трехмерных полимеров.

## II. БИФУНКЦИОНАЛЬНОЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

### 1. Статистический метод

Примем, что существуют функциональные группы А и В; выразим компоненты, которые содержат указанные группы, через  $A_i, A_j, \dots, B_i, B_j, \dots$ . Число функциональных групп в компонентах выразим через  $f_i, f_j, \dots, q_i, q_j, \dots$ . Если молярные доли в каждом случае составляют  $m_i, m_j, \dots, n_i, n_j, \dots$ , то относительная доля  $\rho_i$  функциональных групп компонента  $A_i$  зависит от общего числа  $i$  функциональных групп компоненты  $A_i$ , а соотношение  $\sigma_i$  соответственно от общего числа функциональных групп  $i$  компоненты  $B_i$ :

$$\rho_i = m_i f_i / \sum_i m_i f_i \quad (5)$$

$$\sigma_i = n_i g_i / \sum_i n_i g_i \quad (6)$$

Число  $N_i$  компонентов  $i$ , его весовая доля  $W_i$ , параметр гелеобразования  $\alpha$  и точка гелеобразования  $\alpha_c$  определяют по Флори<sup>1-8</sup> и Штокмайеру<sup>8-12</sup> из следующих уравнений:

$$N_i = \frac{f \cdot i (1 - \alpha)^2 \Sigma N_i}{\alpha} \cdot \frac{(f \cdot i - i)!}{i! (f \cdot i - 2i + 2)!} \cdot [\alpha (1 - \alpha)^{f-2}]^i \quad (7)$$

$$W_i = \frac{f \cdot i (1 - \alpha)^2}{\alpha} \cdot \frac{(f \cdot i - i)!}{(i - 1)! (f \cdot i - 2i + 2)!} \cdot [\alpha (1 - \alpha)^{f-2}]^i \quad (8)$$

$$\alpha_c = 1/(f \cdot i - 1) \quad (9)$$

Средняя числовая и средняя весовая степени полимеризации, выражаемые соответственно через  $\bar{P}_n$  и  $\bar{P}_w$ , описываются уравнениями (10) и (11):

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1 - \frac{\alpha f_i}{2}} \quad (10)$$

$$\bar{P}_w = \frac{1 + \alpha}{1 - (f_i - 1) \alpha} \quad (11)$$

При подстановке значений  $\alpha$  и  $f_i$  становится очевидным, что в точке гелеобразования значение  $\bar{P}_w$  гораздо меньше, чем следовало из более ранних представлений.

По Флори и Штокмайеру, при взаимодействии  $f_i$  ( $f_i \geq 2$ ) функциональных групп глубина реакции  $(P_A)_c$  в точке гелеобразования описывается уравнением (12), а величина  $\alpha_c$  — уравнением (13):

$$(P_A)_c = 1/[1 + (f_i - 2) \rho_i] \quad (12)$$

$$\alpha_c = (P_A)_c / [1 - (P_A)_c (1 - \rho)] \quad (13)$$

Кроме того, многие исследователи получили уравнения, описывающие такие случаи, когда показателям  $f_i, f_j \dots$ , а также  $q_i, q_j \dots$  соответствуют разные числовые значения. Все эти зависимости представлены в сводной табл. 1.

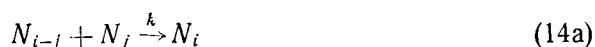
ТАБЛИЦА 1

Глубина реакции в точке гелеобразования

Формула	Ссылки на литературу
$\alpha_c = (P_A)_c^2 r \rho / [1 - (P_A)_c^2 (1 - \rho)]$	1—8
$r = f_i \sum_i N_{2,2,i} / 2 \sum_i 2 \cdot N_{2,2,i}$	9—12
$(P_A P_B)_c = \frac{1}{(f' - 1)(g' - 1)} \quad f' = \sum_i f_i^2 A_i / \sum_i f_i B_i \quad g' = \sum_j g_j^2 B_j / \sum_j g_j A_j$	43
$(P_A P_B)_c = 1/2 \rho_2^2$	44
$(P_A P_B)_c = 1/(f_i - 1) \rho_2^2$	45—48
$1/(P_A P_B)_c = \rho_2 \sigma_2 + (1 - \rho_1)(1 - \rho_1) \cdot [\rho_2 \left\{ \sum_{i=3} \sigma_i (g_i - 1) \right\} + \sigma_2 \left\{ \sum_{i=3} \rho_i (f_i - 1) \right\}] + \left\{ \sum_{i=3} \sigma_i (g_i - 1) \right\} \left\{ \sum_{j=3} \rho_j (f_j - 1) \right\}$	45—48

## 2. Кинетический метод

По Штокмайеру, при полимеризации мономера, содержащего  $f$  (при условии  $f \geq 2$ ) функциональных групп, образуется  $N_i$  макромолекул компонента  $i$ :



и реакция протекает по схеме



Отсюда:

$$dN_i/dt = k/2 \cdot \sum_{j=1}^{i-1} (f \cdot j - 2 \cdot j + 2)(f \cdot i - f \cdot j + 2i - 2j + 2) \cdot N_j N_{i-j} - (f \cdot i - 2 \cdot i + 2) N_i \sum_{j=1}^{\infty} (f \cdot i - 2 \cdot j + 2) N_j. \quad (15)$$

Используя последнее уравнение, получаем:

$$N_i = \frac{f(1-\alpha)^2}{\alpha} \frac{(f \cdot i - i)!}{i! (f \cdot i - 2i + 2)!} [\alpha(1-\alpha)^{f-2}]^i \cdot \sum_i i N_i \quad (16)$$

где

$$\alpha = fkt \sum_i N_i / \left( 1 + fkt \sum_i N_i \right).$$

Уравнение (16) полностью соответствует уравнению (7).

Известны работы Оива<sup>25-27</sup> и Бэмфорда с сотр.<sup>28, 29</sup>, в которых на основании рассмотренной кинетической теории выводится молекулярно-весовое распределение при радикальной полимеризации.

### III. СИСТЕМА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Рассмотрим  $S$  компонентов, содержащих  $f$  функциональных групп с одинаковой реакционной способностью, которые могут образовать связь в результате взаимодействия  $j$  функциональных групп.

Если  $y$  есть число связей, то  $S = (j-1)y + 1$ .

Вероятность образования одного компонента  $S$  из  $S_0$  мономеров ( ${}_jW_y^{(f)}$ ) будет описываться следующим уравнением:

$${}_jW_y^{(f)} = \frac{f^{(j-1)} [(f-1)(j-1)y + f-1]! (j-1)y!}{y! [(f-1)y + f]! [(j-1)y]!} \quad (17)$$

Молекулярно-весовое распределение выразится формулой

$${}_jM_y^{(f)} = f \cdot N \cdot \frac{[(f-1)(j-1)y + f-1]! [(j-1)y]!}{y! [(j-1)y + 1]! (f-1)y - y + f!} \cdot \alpha^y (1-\alpha)^{(f-1)(j-1)y - y + f}. \quad (18)$$

Соотношение  $\rho$  функциональных групп будет описано уравнением (19):

$$\rho = \frac{\sum_{y \geq 0} jy \cdot {}_jM_y^{(f)}}{fN} = \frac{j(N-M)}{(j-1)N} = \alpha \quad (19)$$

где

$$N = \sum_{y \geq 0} [(j-1)y + 1] {}_jM_y^{(f)} \quad (20)$$

$$M = \sum_{y \geq 0} {}_jM_y^{(f)} \quad (21)$$

Средний весовой молекулярный вес ( $W$ )<sub>av</sub> и средний арифметический молекулярный вес ( $N$ )<sub>av</sub> выразятся соответственно уравнениями (22) и (23):

$$(W)_{\alpha \cdot v} = \frac{\left[ \sum_{y \geq 0} (j-1) y + 1 \right]^2 j M_y^{(f)}}{\left[ \sum_{y \geq 0} (j-1) y + 1 \right] j M_y^{(f)}} = \frac{1 + (j-1) \alpha}{1 - (f-1) (j-1) \alpha} \quad (22)$$

$$(N)_{\alpha \cdot v} = \frac{\left[ \sum_{y \geq 0} (j-1) y + 1 \right] j M_y^{(f)}}{\sum_{y \geq 0} j M_y^{(f)}} = \frac{N}{M} = \frac{1}{1 - (j-1) f \alpha / j} \quad (23)$$

При замене в уравнении (22) величины  $(W)_{\alpha \cdot v}$  на  $\alpha$  точка гелеобразования будет описана уравнением (24):

$$\alpha_{\text{гел.обр}} = 1/(f-1)(j-1) \quad (24)$$

Если принять, что в уравнении (22)  $j=2$ , то справедливой окажется точка зрения Штокмайера, а в случае  $j=3$  результат совпадает с результатом, получаемым при использовании схемы трифункционального внутримолекулярного взаимодействия.

#### IV. ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ ПРИ РАЗНОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

Примем, что цепь образована суммой мономерных единиц  $\begin{matrix} A \\ \diagup \\ A \end{matrix} A$ .

Примем далее, что в точке гелеобразования «вероятность роста» равна единице. Например,  $A-A$  взаимодействует с  $\begin{matrix} B \\ \diagup \\ B \end{matrix} C$  и с  $D-D$ , причем

$B$ ,  $C$  и  $D$  суть однотипные функциональные группы, отличающиеся друг от друга по способности реагировать с группой  $A$ . Выражая глубину реакции для каждой из этих групп соответственно через  $P_A$ ,  $P_B$ ,  $P_C$  и  $P_D$ , находим, что вероятность образования связи  $-A \cdot B-$  будет описана выражением  $P_A[2P_B/(2P_B + P_C + yP_B)]$ , а вероятность взаимодействия

$-A \cdot \begin{matrix} B \\ \diagup \\ C \end{matrix}$  можно выразить формулой  $P_A[2P_B/(2P_B + P_C + yP_D)(P_B + P_C)]$ . Здесь  $y = [D]/[C]_0$ .

Аналогичным образом, вероятность образования связи  $-A \cdot \begin{matrix} B \\ \diagup \\ C \end{matrix} A$  примет вид  $P_A[P_C/(2P_B + P_C + yP_D)] \cdot 2P_B$ , а вероятность образования связи  $-A \cdot D-D \cdot A-$  будет описана выражением  $P_A[yP_D/(2P_B + P_C + yP_D)] \cdot P_D$ .

Предположение о росте цепи за счет первой из указанных групп охватывается значениями всех указанных выражений, тогда как остальные связи дают глубину реакции, равную единице, при которой начинается гелеобразование.

$$\frac{P_A(2P_B^2 + 4P_B P_C + yP_D)}{2P_B + P_C + P_D} = 1 \quad (25)$$

Функциональная взаимозависимость  $P_A$ ,  $P_B$ ,  $P_C$ ,  $P_D$  выводится из следующих формул. В эквимолярном соотношении имеем:

$$P_A([A]_0/[C]_0) = 2P_B + P_C + yP_D \quad (26)$$

ТАБЛИЦА 2

## Определение условий гелеобразования в случае различной реакционной способности (примерный расчет)

Модель	Формулы: (1) гелеобразования (2) эквимолекулярная (3) кинетическая	Зависимость глубины реакции от значения $k_B/k_C$
(I) $\begin{array}{c} A-A+B \\ \quad \quad \quad \quad \quad B \\ \quad \quad \quad \quad \quad Y \\ \quad \quad \quad \quad \quad C \end{array}$	$\left\{ \begin{array}{l} (1) \frac{2\alpha\beta(\beta+2\gamma)}{2\beta+\gamma} = 2. \\ (2) 3\alpha = 2\beta + \sigma \\ (3) (1-\beta) = (1-\gamma)^{k_B/k_C} \end{array} \right.$	При $k_B = k_C$ $\alpha = 0,707$ При $k_B \neq k_C$ $\frac{k_B}{k_C} = \frac{\log(1-\alpha - \sqrt{\alpha^2 - 1/2})}{\log(1-\alpha + 2\sqrt{\alpha^2 - 1/2})}$
(II) $A-A + B \begin{array}{c} C \\   \\ C \end{array} B$	$\left\{ \begin{array}{l} (1) \frac{\alpha[(\beta+\gamma)^2 + 2\beta\gamma]}{(\beta+\gamma)} = 2. \\ (2) 3\alpha = 2(\beta + \gamma) \\ (3) (1-\beta) = (1-\gamma)^{k_B/k_C} \end{array} \right.$	При $k_B = k_C$ $\alpha = 0,667$ При $k_B \neq k_C$ $\frac{k_B}{k_C} = \frac{\log\left(1 - \frac{3}{4}\alpha - \sqrt{\frac{29}{16}\alpha^2 - 3/4}\right)}{\log\left(1 - \frac{3}{4}\alpha + \sqrt{\frac{29}{16}\alpha^2 - 3/4}\right)}$
(III) $\begin{array}{c} A \quad A \quad B \quad B \\ Y \quad + \quad Y \\ C \quad \quad C \end{array}$	$\left\{ \begin{array}{l} (1) \frac{2\sigma[3\gamma(1-\gamma) + 2\beta(\beta+2\gamma)]}{(4\beta+5\gamma)(1-\gamma)} = 1 \\ (2) 6\alpha = 4\beta + 5\gamma \\ (3) (1-\beta) = (1-\gamma)^{k_B/k_C} \end{array} \right.$	При $k_B = k_C$ $\alpha = 0,621$ При $k_B \neq k_C$ $\frac{k_B}{k_C} = \frac{\log\left(\frac{22}{13} - \frac{22}{13}\alpha - \sqrt{\frac{500\alpha^2 - 100\alpha - 125}{338}}\right)}{\log\left(\frac{5}{13} + \frac{2}{13}\alpha + \frac{4}{5}\sqrt{\frac{500\alpha^2 - 100\alpha - 125}{338}}\right)}$
(IV) $\begin{array}{c} A \quad A \\ \quad \quad \quad \quad \quad C \end{array} + \begin{array}{c} C \\   \\ C \end{array} B$	$\left\{ \begin{array}{l} (1) \frac{2\alpha[3\gamma(1-\gamma) + 2(\beta+\gamma)^2 + 4\beta\gamma]}{(4\beta\gamma + 7\gamma)(1-\gamma)} = 1 \\ (2) 6\alpha = 4\beta + 7\gamma \\ (3) (1-\beta) = (1-\gamma)^{k_B/k_C} \end{array} \right.$	При $k_B = k_C$ $\alpha = 0,611$ При $k_B \neq k_C$ $\frac{k_B}{k_C} = \frac{\log\left(\frac{113}{71} - \frac{96}{91}\alpha - \sqrt{\frac{1,5876\alpha^2 + 1764\alpha - 6909}{10\,082}}\right)}{\log\left(\frac{329}{497} - \frac{42}{497}\alpha + \frac{4}{7}\sqrt{\frac{15\,876\alpha^2 + 1764\alpha - 6909}{10\,082}}\right)}$

ТАБЛИЦА 2 (окончание)

Модель	Формулы: (1) гелеобразования (2) эквивалентная (3) кинетическая	Зависимость глубины реакции от значения $k_B/k_C$
(V)	$\left\{ \begin{array}{l} (1) \frac{\alpha(2\beta^2 + 8\beta\gamma + 7\gamma^2 + 6\gamma)}{(2\beta + 5\gamma)(1 - 2\gamma)} = 1 \\ (2) 3\alpha = 2\beta + 5\gamma \quad k_B/k_C \\ (3) (1 - \beta) = (1 - \gamma) \end{array} \right.$	<p>При <math>k_B = k_C</math> <math>\alpha = 0,556</math></p> <p><math>k_B \neq k_C</math></p> $\log \left( \frac{59}{29} - \frac{51}{29} \alpha - \sqrt{\frac{3375\alpha^2 - 900\alpha - 375}{1682}} \right)$ $\frac{k_B}{k_C} = \frac{\log \left( \frac{49}{39} + \frac{3}{29} \alpha + \frac{2}{5} \sqrt{\frac{3375\alpha^2 - 900\alpha - 375}{1682}} \right)}{\log \left( \frac{49}{39} + \frac{3}{29} \alpha + \frac{2}{5} \sqrt{\frac{3375\alpha^2 - 900\alpha - 375}{1682}} \right)}$

Молярное отношение  $[A - A]_0 / \left[ \begin{smallmatrix} B & B \\ Y & C \end{smallmatrix} \right]_0 = 1,5$   $P_A = \alpha$   $P_B = \beta$   $P_C = \gamma$

причем, исходя из того, что  $-d[B]/dt = k_1[B] \cdot [A]$ ,  $d[C]/dt = k_2[C][A]$ ,  $-d[D]/dt = k_3[D][A]$ , получаем:

$$1 - P_B = (1 - P_C)^{k_1/k_2} \quad (27)$$

$$1 - P_D = (1 - P_C)^{k_3/k_2} \quad (28)$$

При известном отношении  $k_1/k_2$  можно рассчитать глубину реакции в точке гелеобразования, как показано в табл. 2.

Развивая теорию Кана<sup>43</sup>, Танака с сотр.<sup>50-52</sup> разработали общую теорию гелеобразования, основанную на первоначальных положениях Флори.

Примем, что молярная доля мономера  $A_i$ , содержащего  $f_i \geq 2$  функциональных групп  $f_i$ , составляет  $p_i$ , а молярная доля мономера  $B_i$ , включающего  $g_i \geq 2$  функциональных групп  $g_i$ , составляет  $\sigma_i$ . Из  $[A_i]$  и  $[B_i]$  образуется полимер, который схематически представлен на рисунке (в данном случае использованы трифункциональные мономеры  $A_i$  и  $B_i$ ).

Если принять, что в круговом поясе  $i$  число функциональных групп составляет  $Y_i$  (для мономеров  $A$  и  $B$  получим соответственно  $Y_{iA}$  и  $Y_{iB}$ ), то, согласно Кану, имеем:

$$Y_{2(i+2)B}/Y_{2iB} \geq 1 \quad \text{или} \quad Y_{2(i+2)A}/Y_{2iA} \quad (29)$$

или в общем виде:

$$Y_{2(i+j)}/Y_{2i} \geq 1 \quad (i, j = 1, 2, \dots) \quad (30)$$

Таким образом, можно рассчитать условия гелеобразования. Согласно методике Флори, в формуле (30)  $i = 1/2, 3/2, \dots$ ,  $j = 1$ . Если же  $j = 2$ , то используется методика Кейса и Кана.

Поскольку  $Y_i = Y_{iA} + Y_{iB}$ , то уравнение (30) принимает вид:

$$Y_{2(n+1)}/Y_2 = Y_1 \left\{ -1 + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2} [1 - (-1)^{n+1}] \right\} \cdot Y_0^{\frac{1}{2} [1 - (-1)^n]} \quad (31)$$

а параметры  $Y_0$  и  $Y_1$  имеют следующий смысл (см. формулы 32 и 33):

$$Y_0 = Y_4/Y_2 = \rho_i P_A \sum_0^n \rho_i (f_i - 1) + \sigma_i P_B \sum_0^\infty \sigma_i (g_i - 1) \quad (32)$$

$$Y_1 = Y_6/Y_2 = P_A P_B \sum_0^n \rho_i (f_i - 1) \sum_0^n \sigma_i (g_i - 1) \quad (33)$$

Следовательно, условия гелеобразования удовлетворяются в том случае, когда

$$Y_1 \geq 1; \quad Y_0 \geq 1 \quad (34)$$

Исходя из величины зависимости  $Y_0$  и  $Y_1$  и исключая случай, описываемый формулой (34), можно констатировать, что гелеобразование начинается при условиях, при которых удовлетворяются уравнения:

$$Y_1 \geq 1; \quad 0 \leq r \leq \frac{F + G - FG}{FG}$$

или

$$1 \leq \frac{FG}{F + G - FG} \leq r \quad (35)$$

или же

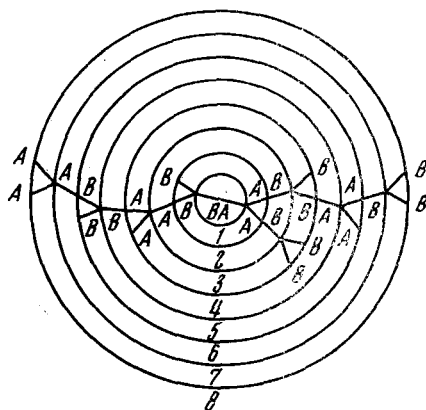
$$Y_0 \geq 1; \quad r \geq \frac{F + G - FG}{FG}$$

или

$$r \leq \frac{FG}{F + G - FG} \quad (36)$$

При этом

$$F = \sum_0^n \rho_i (f_i - 1); \quad G = \sum_0^n \sigma_i (g_i - 1).$$



Образование полимера из двух различных трифункциональных мономеров

Если в системе содержатся монофункциональные группы  $A_1$  и  $B_1$ , то условия гелеобразования будут описываться уравнениями:

$$Y_0(1 - \rho_1)(1 - \sigma_1) \geq 1; \quad Y_1(1 - \rho_1)(1 - \sigma_1) \geq 1 \quad (37)$$



## V. ШИВАНИЕ ПРЕПОЛИМЕРА

Чарлсби<sup>53, 54</sup> указал на взаимозависимость точки гелеобразования при одинаковой реакционной способности, средней степени полимеризации растворимых участков, объема нерастворимой части полимера и других факторов. Кейс<sup>15</sup> рассмотрел три случая распределения сшитых гелеобразных полимеров: а) поли(АВ) и  $(B)_{fi}$ ,  $(C)_{h2}$ ; б) поли(АА—ВВ) и  $(C)_{fi}$ ,  $(D)_{g2}$ ; в) поли(АА) и  $(B)_{fi}$ ,  $(C)_{g2}$ .

Показатели В и С совпадают с соответствующими показателями в методике Кейса, рассмотренной выше.

Переходя к случаям изменения реакционной способности в процессе реакции, можно указать на работы Гордона<sup>24</sup>, Арендса<sup>55</sup> и Иноуэ с сотр.<sup>56–63</sup>, относящиеся к фенолформальдегидным смолам.

Циклизационные процессы при поликонденсации описаны в работах Штокмайера, впоследствии они были расширены и углублены в исследованиях Харриса<sup>20–22</sup> и Килба с сотр.<sup>23</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. P. I. Flory, Chem. Rev., **39**, 137 (1944).
2. P. I. Flory, Principle of Polymer Chem., Cornell Univ. Press, 1953.
3. P. I. Flory, J. Am. Chem. Soc., **63**, 3083 (1941).
4. P. I. Flory, Там же, **63**, 3091 (1941).
5. P. I. Flory, Там же, **63**, 3096 (1941).
6. P. I. Flory, Там же, **69**, 30 (1947).
7. P. I. Flory, Там же, **74**, 2718 (1952).
8. P. I. Flory, J. Phys. Chem., **46**, 132 (1942).
9. W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., **11**, 45 (1943).
10. W. H. Stockmayer, Там же, **12**, 125 (1944).
11. W. H. Stockmayer, J. Polymer Sci., **9**, 69 (1952).
12. W. H. Stockmayer, Там же, **11**, 424 (1953).
13. L. C. Case, J. Polymer Sci., **26**, 333 (1957).
14. L. C. Case, Там же, **29**, 435 (1958).
15. L. C. Case, Там же, **30**, 147 (1959).
16. L. C. Case, Там же, **30**, 135 (1959).
17. L. C. Case, Там же, **39**, 175 (1959).
18. L. C. Case, Там же, **39**, 183 (1959).
19. L. C. Case, J. Phys. Chem., **62**, 895 (1958).
20. F. E. Harris, J. Polymer Sci., **18**, 351 (1955).
21. F. E. Harris, Там же, **15**, 151 (1955).
22. F. F. Harris, J. Chem. Phys., **23**, 1518 (1955).
23. R. W. Kilb, J. Am. Chem. Soc., **62**, 969 (1958).
24. H. Gordon, J. Chem. Phys., **22**, 610 (1954).
25. Ouba, Кобунси кагаку, **4**, 102 (1940).
26. Ouba, Нихон кагаку, **75**, 1244 (1954).
27. Ouba, Там же, **76**, 508 (1955).
28. C. H. Bamford, H. Tompa, Trans. Faraday Soc., **50**, 1097 (1954).
29. C. H. Bamford, J. Polymer Sci., **10**, 345 (1953).
30. K. Fukui, T. Yamabe, Там же, **45**, 305 (1960).
31. T. Yamabe и др., Bul. Chem. Soc. Japan, **37**, 1061 (1964).
32. E. G. Babalek и др., J. Appl. Polymer Sci., **8**, 625 (1964).
33. R. Hauwink, Trans. Faraday Soc., **32**, 122 (1936).
34. R. E. Earth и др., J. Polymer Sci., **С3**, 65 (1963).
35. H. P. Wohosiedler, Там же, **С3**, 77 (1963).
36. H. F. Drum и др., Ind. Eng. Chem., **48**, 76 (1956).
37. Сато, Иноуэ, Корё кагаку дзасси, **66**, 11, 79 (1959).
38. Сибаяма, Кабунси кагаку, **19**, 543 (1962).
39. Уэману, Корё кагаку дзасси, **59**, 750 (1956).
40. A. V. Tobolsky и др., J. Polymer Sci., **2A**, 159 (1964).
41. A. V. Tobolsky и др., Там же, **2A**, 1587 (1964).
42. A. V. Tobolsky и др., Polymer, **4**, 417 (1963).
43. A. Kahn, J. Polymer Sci., **49**, 283 (1961).
44. Иномото, Кагаку — по рёнки, **17**, 959 (1963).
45. Есида, Сёкудзай, **23**, 128 (1960).
46. Есида, Там же, **36**, 439 (1962).

47. Ёсида, Кобунси, **11**, 233 (1962).
48. Ёсида, Кобунси, кагаку, **22**, 996 (1965).
49. Исии и др., Когё кагаку дзасси, **70**, 1235 (1969).
50. Yoshio Tanaka, Hiroshi Kakiuchi, J. Appl. Polymer Sci., **11**, 1951 (1963).
51. Yoshio Tanaka, Hiroshi Kakiuchi, J. Polymer Sci., **3A**, 3279 (1965).
52. Тахира и др., Сёкудзай, **38**, 365 (1965).
53. A. Charlesby, Proc. Roy. Soc., **A222**, 542 (1954).
54. A. Charlesby, J. Polymer Sci., **11**, 513 (1953).
55. C. B. Agends, J. Chem. Phys., **38**, 322 (1963).
56. Иноуэ и др., Кобунси кагаку, **9**, 109 (1952).
57. Иноуэ и др., Там же, **9**, 185 (1952).
58. Иноуэ и др., Там же, **9**, 191 (1952).
59. Иноуэ и др., Там же, **10**, 49 (1953).
60. Иноуэ и др., Там же, **10**, 53 (1953).
61. Иноуэ и др., Там же, **10**, 61 (1963).
62. Иноуэ и др., Там же, **10**, 69 (1953).
63. Иноуэ и др., Там же, **12**, 38 (1955).

Киото, Япония

---