

УДК 547.91 : 547.92

## ХИМИЧЕСКАЯ ДЕФЕКТНОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ РАЗНОЗВЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

*В. В. Коршак*

Рассмотрен вопрос о причинах возникновения химической дефектности макромолекул в процессах синтеза полимеров как посредством реакции полимеризации или поликонденсации, так и в результате замещения, окисления и других превращений полимеров. Показано, что наличие аномальных звеньев в химически-дефектных макромолекулах приводит к образованию разноразветвленных полимеров. Показано, что наличие аномальных звеньев в макромолекулах разноразветвленных полимеров оказывает большое влияние на их химические и физические свойства.

Библиография — 198 наименований.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Химическая дефектность макромолекул . . . . .	695
II. Пути возникновения аномальных звеньев в макромолекулах разноразветвленных полимеров . . . . .	698
III. Влияние аномальных звеньев на химические свойства разноразветвленных полимеров . . . . .	724
IV. Влияние аномальных звеньев на физические свойства разноразветвленных полимеров . . . . .	730

### I. ХИМИЧЕСКАЯ ДЕФЕКТНОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ

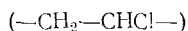
Зависимость свойств полимеров от их строения является одной из важнейших проблем полимерной науки, к решению которой направлены усилия большого числа исследователей — как химиков, так и физиков.

Рассматривая эту проблему применительно к температурным характеристикам полимеров, мы показали на большом числе примеров наличие ряда достаточно ясных связей между строением и такими температурными характеристиками полимеров, как термостойкость и термолетучесть<sup>1</sup>.

При этом оказалось, что наряду с основной структурой звена, определяющей строение данного полимера и основной комплекс присущих ему химических и физических свойств, существенное влияние оказывает наличие звеньев аномального строения, которые являются причиной наличия «химической дефектности макромолекулярной структуры»<sup>2-5</sup>. Нельзя не отметить, что в этом смысле имеется некоторая аналогия с физикой твердого тела, где в настоящее время господствует учение о том, что дефектность физической структуры является важнейшим фактором, определяющим реальную прочность всякого твердого тела, включая, конечно и полимеры<sup>6, 7</sup>.

Целью данной статьи является рассмотрение вопроса о том, насколько существенна роль химической дефектности макромолекул как слагаемого в определении зависимости свойств полимеров от их строения. Вместе с тем, мы хотели бы привлечь внимание исследователей к более тонким деталям строения макромолекул и показать их значение в решении проблемы установления зависимости свойств полимеров от их строения.

Общепринятые в настоящее время способы изображения полимерных макромолекул позволяют передать строение лишь главной составляющей, повторение которой приводит к образованию цепи макромолекулы, как это можно показать, например, на формуле поливинилхлорида:



Все другие особенности строения, обычно обозначаемые как микроструктура полимеров, как-то: природа концевых групп, наличие разветвлений, количество и величина этих разветвлений, наличие аномальных звеньев, чем-либо отличающихся от основных звеньев, образующих полимерную цепь, порядок чередования аномальных и нормальных звеньев, пространственное расположение звеньев и групп (стереохимия звена и макромолекулы) и т. п. не могут быть изображены с помощью этого способа.

По-видимому, это является одной из причин того, что часто не учитывается значение многих важных деталей строения макромолекул, которые весьма существенны с точки зрения понимания связи между строением полимеров и их свойствами.

Важность вопросов, связанных с установлением строения звена и взаимного расположения звеньев в макромолекуле для понимания строения полимеров была впервые оценена Гаррисом<sup>8</sup> и Лебедевым<sup>9</sup> и систематически обследована на большом числе полимеров Штаудингером<sup>10</sup>, Марвелом<sup>11</sup> и другими исследователями. Штаудингер показал на примере полистирола, что звенья в его макромолекуле сочетаются в единообразном порядке<sup>12</sup>.

Марвел<sup>11</sup> установил на большом числе различных полимеров, что одинаковое регулярное расположение звеньев является основным законом построения макромолекул полимеров, получаемых путем полимеризации.

Дальнейшее развитие методов исследования и углубление наших знаний в области полимеров привели к пониманию того, что наряду с регулярным чередованием звеньев есть ряд стереохимических и структурных факторов, важных для понимания строения и свойств полимеров.

Известные нам в настоящее время реакции синтеза полимеров всегда сопровождаются различного рода побочными превращениями, которые приводят к образованию в полимерной цепи большего или меньшего количества аномальных звеньев различного рода, чем-то отличающихся от основных звеньев.

В последнее время все чаще встречаются случаи, когда некоторые, на первый взгляд, второстепенные детали строения полимерной молекулы на самом деле весьма существенным образом оказывают влияние на весь комплекс физических и химических свойств, характерных для данного полимера. При внимательном изучении этого вопроса оказывается, что это объясняется наличием химической дефектности макромолекул, вызываемой наличием аномальных звеньев в макромолекуле<sup>2-5</sup>.

Аномальные звенья, входя в состав макромолекулы, влияют на свойства полимера, с одной стороны, как слагаемое структуры макромолекулы и их присутствие приводит к изменению полярных влияний между атомами, входящими в состав как этого звена, так и ближайших, а иногда и довольно удаленных соседей, чем оказывается влияние на химические свойства полимера, и с другой стороны, они вносят свой вклад в гибкость и межмолекулярное взаимодействие макромолекул, ослабляя или усиливая его, а также влияя на характер и степень упорядоченности макромолекул, что влияет на физические свойства полимера. Поэтому для правильного понимания вопросов, касающихся связи между свойствами полимеров и их строением, в настоящее время уже недостаточно

тех представлений, которые основаны только на изучении гомополимеров. Необходим новый подход, основанный на учете всех особенностей строения полимерных молекул. В этой связи принципиальное значение приобретает представление о «разноразмерных» полимерах как основном виде полимерных структур, которые возникают в результате введения аномальных звеньев в макромолекулу.

Химическая дефектность макромолекулярной структуры, характерная для разноразмерных полимеров, может быть создана преднамеренно, как это имеет место при всевозможных реакциях совместной полимеризации и поликонденсации, а также замещения в полимерной молекуле, широко применяемых для модификации свойств полимеров. В этих случаях, где мы управляем процессами и можем выбрать желаемую глубину изменения полимера, эквивалентная степень химической дефектности может варьировать в очень широких пределах. Гораздо более важным является тот случай, когда она возникает спонтанно, вопреки нашему желанию, в процессе синтеза или модификации полимера.

В большинстве случаев химическая дефектность макромолекулярной структуры возникает вследствие включения в полимерную цепь аномальных звеньев, имеющих какое-либо отличие в строении по сравнению с основными звеньями.

Наличие аномальных звеньев в макромолекулах полимеров было доказано в ряде случаев весьма надежно. Еще больше известно таких случаев, в которых есть веские основания для предположения об их существовании.

Как известно, всякая химическая реакция сопровождается наряду с основным продуктом, образованием большего или меньшего количества побочных продуктов. Обычно выход основного продукта показывает удельный вес основной реакции. Побочные продукты удаляются при очистке и, таким образом, не влияют на качество основного продукта, снижая лишь его выход. В случае же образования полимеров все побочные продукты остаются как составная часть образующегося полимера в виде аномальных звеньев и это — одна из причин его химической дефектности. Поэтому хотя мы и изображаем в общем виде формулу полимера так:  $(-M-)_x$ , где  $M$  — остаток мономера, однако это идеализированная формула. На самом деле правильнее применять для изображения строения реального полимера такую формулу:  $[-(M)_m-(A)_n-]_x$ , где  $A$  — аномальные звенья,  $M$  — нормальные звенья<sup>3, 5</sup>.

Укажем вкратце виды химической дефектности макромолекул и пути возникновения соответствующих аномальных звеньев.

1. Возникновение аномальных звеньев вследствие появления сшивков, боковых групп, разветвления и других аномальных структур.

2. Различие в сочетании звеньев в процессе полимеризации и поликонденсации «голова к голове» или «голова к хвосту».

3. Изомеризация звеньев в процессе полимеризации и поликонденсации.

4. Возникновение аномальных звеньев вследствие различия в конфигурации асимметрических атомов углерода («тактичность»), из которых построена цепь макромолекулы.

5. Образование аномальных звеньев в результате различия в конфигурации группировок с центральной, аксиальной и планарной асимметрией.

6. Различие в геометрической изомерии звеньев, возникающих при полимеризации диенов, а также содержащих дизамещенные циклы.

7. Различие в строении звеньев вследствие конформационной асимметрии и заторможенного вращения звеньев.

8. Аномальные звенья как результат неполной тримеризации в реакции полициклотримеризации диннов.

9. Аномальные звенья как остаток незавершенного процесса образования карбо- или гетероцикла в реакции полициклизации или полициклоконденсации.

10. Возникновение аномальных звеньев в результате сополимеризации и сополиконденсации.

11. Аномальные звенья как результат химических превращений звеньев в макромолекуле (хлорирование, окисление, дегидратация и т. п.).

Обилие литературных данных, в той или иной степени относящихся к рассматриваемой проблеме, лишает нас возможности привести полностью всю литературу, посвященную данному вопросу и мы вынуждены указать ниже лишь отдельные работы в качестве примеров, иллюстрирующих рассматриваемые положения.

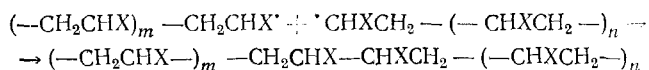
## II. ПУТИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ АНОМАЛЬНЫХ ЗВЕНЬЕВ В МАКРОМОЛЕКУЛАХ РАЗНОЗВЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Во всех известных в настоящее время реакциях синтеза и превращения полимеров имеют место различные побочные процессы, приводящие к возникновению аномальных звеньев и образованию разноразмерных полимеров. К числу реакций, приводящих к возникновению аномально-построенных звеньев, относятся следующие: рекомбинация макрорадикалов, внутри- и межмолекулярная передача цепи, образование атактической структуры цепи, изомеризация звеньев, различные виды сополимеризации и совместной поликонденсации, различные реакции замещения в цепи, а также различные побочные процессы, имеющие место во время полимеризации и поликонденсации<sup>3, 5</sup>.

Рассмотрим на отдельных примерах пути возникновения химической дефектности макромолекул в процессах синтеза и превращения полимеров.

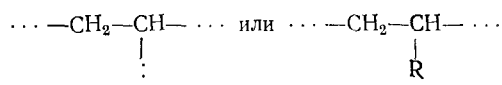
### 1. Возникновение аномальных звеньев в процессах полимеризации

В процессах полимеризации ненасыщенных соединений, протекающей по радикальному или иному механизму, имеют место такие реакции, как рекомбинация макрорадикалов, а также внутримолекулярная и межмолекулярная передача цепи, изомеризация звена и т. п., приводящие к образованию аномальных звеньев. В первом случае в результате рекомбинации по реакции:

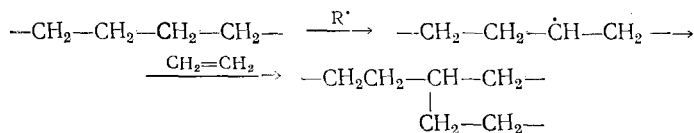


в цепи возникает аномальная группа  $\text{---CHX---CHX---}$ . Во втором случае в результате передачи цепи появляются длинные и короткие разветвления и боковые группы различной длины.

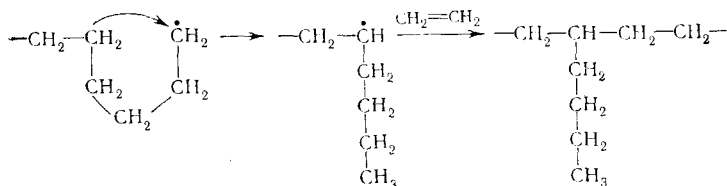
Простейшим примером такого полимера с аномальными звеньями, возникающими в процессе полимеризации, является полиэтилен высокого давления (низкой плотности), у которого надежно доказано наличие значительного числа небольших и небольшого количества больших ответвлений. Естественно, что это приводит к тому, что в макромолекуле такого полимера имеется значительное количество звеньев следующего строения:



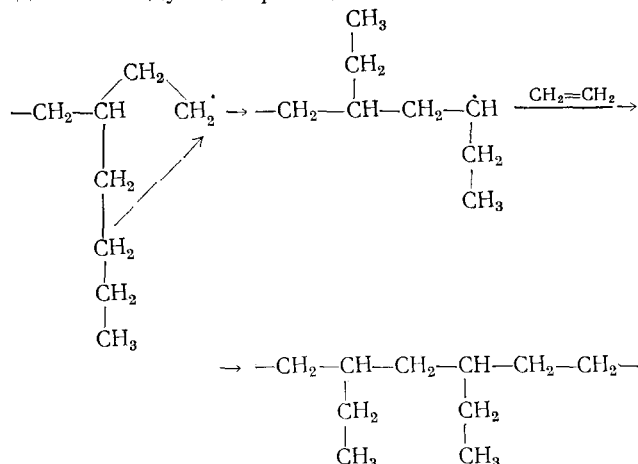
Подобные звенья возникают в результате протекания реакции передачи цепи и поэтому их присутствие следует предполагать у всех полимеров, получаемых посредством радикальной полимеризации. У некоторых полимеров этого типа присутствие подобных звеньев доказано экспериментально<sup>13</sup>. Образование длинных разветвлений происходит в результате межмолекулярной передачи цепи по реакции:



Короткие разветвления образуются в результате внутримолекулярной передачи цепи, протекающей по уравнению<sup>14</sup>:



Так образуются боковые бутильные группы. Образование же этильных групп происходит по следующей реакции:



В результате этого, полиэтилен, полученный путем радикальной полимеризации (полиэтилен низкой плотности) содержит такие боковые группы, как этильная и бутильная, а также более длинные ответвления<sup>13</sup>. Кроме того, в его макромолекуле содержатся двойные связи как в основной цепи, так и в боковых ответвлениях. В табл. 1 приведены результаты исследования структуры полиэтилена<sup>15</sup>. Следовательно, действительное строение полиэтилена можно схематически изобразить следующей формулой:

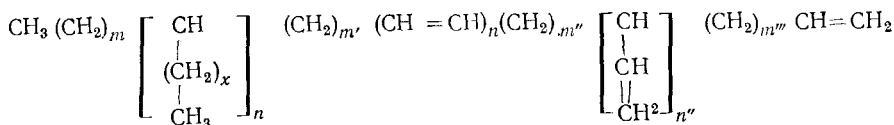


ТАБЛИЦА 1

Наличие аномальных групп в полиэтилене<sup>15</sup>

Аномальные группы	Содержание аномальных групп на 1000 атомов углерода	
	в полиэтилене низкой плотности (высокого давления)	в полиэтилене высокой плотности (низкого давления)
Метильные группы (общее содержание)	21,5	3,0
в том числе: концевые метильные группы	4,6	~2,0
Метильные группы (в ответвлениях)	2,5	—
Этильные группы (в ответвлениях)	14,4	1,0
Этиленовые связи	0,6	0,7
в том числе: в % связи		
типа $R-CH=CH_2$	15,0	43,0
типа $RR'C=CH_2$	68,0	32,0
типа $R-CH=CH-R'$	17,0	25,0

где у полиэтилена низкой плотности  $n=20-40$ ;  $n'=1-2$ ;  $n''=1-2$ ;  $x=0-1000$ ; а у полиэтилена высокой плотности  $n=1-2$ ;  $n'=1-2$ ;  $n''=1-2$ ;  $x=0-10$ .

Определение наличия разветвлений у ряда образцов полиэтилена высокого давления показало, что относительная разветвленность уменьшается по мере роста цепи, хотя содержание метильных групп на макромолекулу возрастает, как это видно из данных табл. 2<sup>16</sup>.

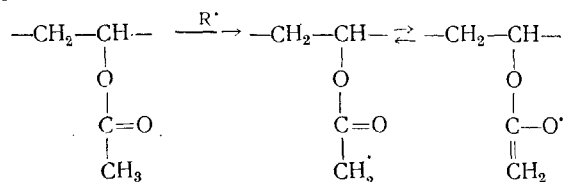
ТАБЛИЦА 2

## Содержание метильных групп в различных образцах полиэтилена высокого давления

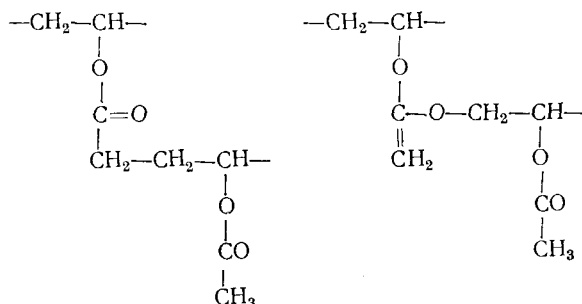
Молекулярный вес	Число групп $CH_3$		Молекулярный вес	Число групп $CH_3$	
	на 1000 атомов углерода	на макромолекулу		на 1000 атомов углерода	на макромолекулу
1700	48	5,5	24000	31	52,0
2400	44	7,1	28000	28	54,0
4000	42	11,4	32000	23	52,0
5300	40	14,5	48000	20	67,2
6600	38	17,5	53000	18	67,5
19000	37	48,5	76000	18	93,5
21000	33	48,5			

Исследование реакции сополимеризации этилена с винилацетатом<sup>14</sup> показало, что степень разветвленности сополимера изменяется, возрастающая с ростом температуры, как это показано на рис. 1.

В случае поливинилацетата наряду с разветвлениями полиэтиленового типа возможны разветвления вследствие передачи цепи через ацильную группу по реакции<sup>17</sup>.



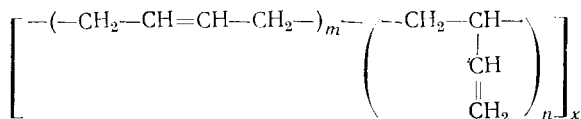
что приводит к образованию легко омыляемых звеньев строения:



Подобная же реакция разветвления возможна как в случае других эфиров поливинилового спирта, так и в случае эфиров полиакриловой и полиметакриловой кислот.

Полимеризация диеновых соединений представляет собой процесс, весьма чувствительный к условиям ее проведения. Поэтому в результате могут получиться полимеры различного строения. Долгопоск и Тинякова<sup>18</sup> рассмотрели механизм полимеризации диенов и микроструктуру образующейся полимерной цепи и показали, что полимеризация бутадиена может приводить к образованию полимеров, содержащих звенья, соединенные в 1,2-положении, в 1,4-положении, *цис*- и *транс*-конфигурации, а также циклические звенья и иные структуры.

В случае полимеров изопрена появляется возможность возникновения еще 3,4-звеньев<sup>19</sup>. Таким образом, у полимеров диенов мы встречаем очень большое разнообразие в аномальных звеньях. Так, первые виды синтетического каучука, полученного по способу Лебедева<sup>20</sup> путем полимеризации бутадиена под действием металлического натрия, представляли полимеры, содержащие звенья бутадиена, связанные в положении 1,2- и 1,4- как *цис*-, так и *транс*-конфигурации<sup>21</sup>:



Полимеры бутадиена и изопрена, полученные в присутствии металлоорганических катализаторов, содержат гораздо меньше аномальных звеньев. Так, полиизопрен, полученный в присутствии комплекса  $[\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$  содержит 96% *цис*-1,4-звеньев<sup>22</sup>, а в присутствии алкиллитиевых катализаторов содержит 92% *цис*-1,4-звеньев<sup>22, 23</sup>.

Полимер изопрена, полученный в присутствии  $\pi$ -аллилникельнодидра содержит 95% 1,4-*транс*-звеньев, 1% 1,2-звеньев и 4% 3,4-звеньев, и его

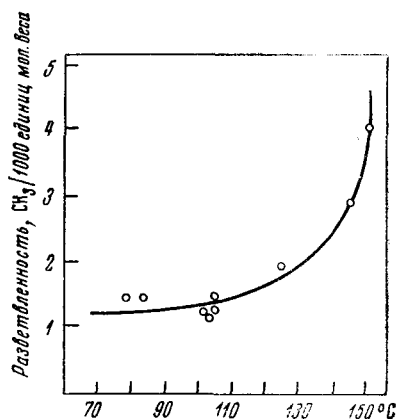
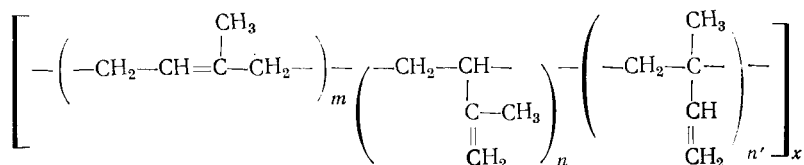
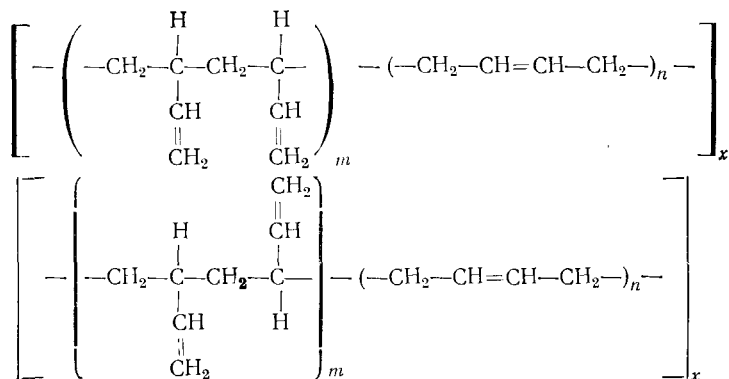


Рис. 1. Влияние температуры полимеризации на разветвленность сополимера этилена с винилацетатом

строение можно изобразить схематически следующей формулой<sup>24</sup>:

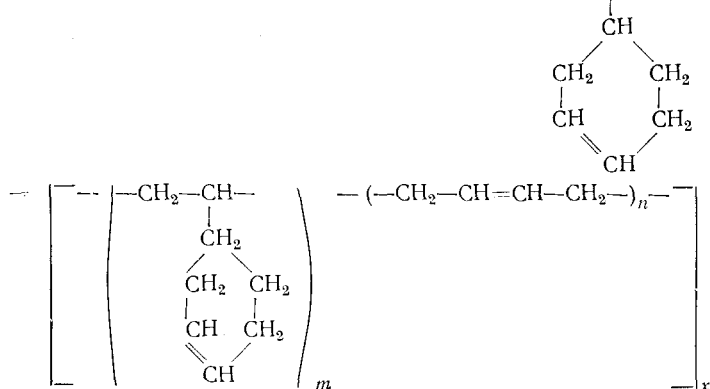
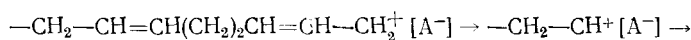


В присутствии катализатора Циглера Натта<sup>25</sup> получил 1,2-полимеры бутадиена и изопрена, содержащие преимущественно изо- или синдиотактические звенья. Строение этих разноразветвленных полимеров, вероятно, можно изобразить следующим образом:

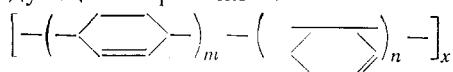


В случае ионной полимеризации также имеет место, хотя и в меньшей степени, образование разветвлений и атактической структуры, как это мы уже видели ранее на примере полиэтилена низкого давления (высокой плотности).

В случае катионной полимеризации бутадиена Долгопосок и сотр.<sup>18, 26</sup> наблюдали образование шестичленных колец по уравнению:



Полимеризация 1,3-циклогексадиена, в зависимости от природы взятого катализатора, приводит к образованию полициклогексена с различной степенью химической дефектности. В присутствии металлоорганических и циглеровских катализаторов образуется полимер, содержащий 1,2- и 1,4-звенья, следующего строения<sup>27</sup>:





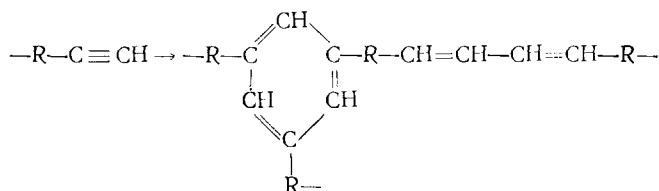
В случае применения в качестве катализатора  $\pi$ -аллилникельиодида образуется полимер, содержащий 83% 1,4-звеньев<sup>24</sup>.

Атактические полимеры, образующиеся как в радикальной, так и в ионной полимеризации, представляют также один из случаев наличия в цепи, состоящей из  $d$ -звеньев, беспорядочно расположенных чужих  $l$ -звеньев, что вообще характерно для полимеров, получаемых радикальной полимеризацией<sup>28</sup>. В этом случае различие в строении звеньев отнесется, как показал Натта<sup>29</sup>, к области стереохимии. Вообще атактические полимеры правильнее рассматривать как статистические сополимеры  $d$ - и  $l$ -форм, в отличие от регулярного сополимера этих форм, каким является соответствующий синдиотактический полимер.

Полимеризация в присутствии кислорода приводит к образованию полимеров, содержащих аномальные перекисные звенья<sup>30</sup>:  $-\text{CH}_2-\text{CHX}-\text{O}-\text{O}-$  или простые эфирные связи, возникшие в результате распада этих перекисей:  $\dots-\text{CH}_2-\text{CHX}-\text{O}-\dots$ .

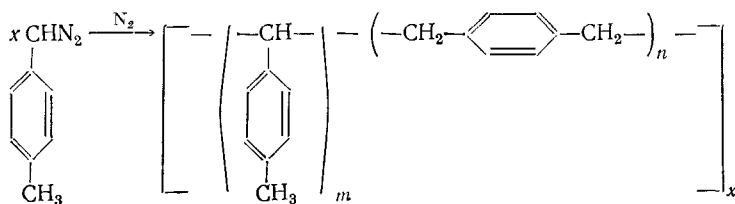
Аналогичные аномальные звенья возникают при иницировании полимеризации с помощью полимерных ацилпероксидов, например перекиси терефталата<sup>31</sup>. Иницирование реакции полимеризации с помощью радиации приводит к образованию разветвленных и сшитых полимеров, содержащих аномальные звенья<sup>32</sup>.

В реакции полициклотримеризации бис-ацетиленовых производных, приводящей к образованию полифениленов, имеет место образование дефектных звеньев, представляющих остатки незавершенного процесса циклизации, протекающего по реакции<sup>33</sup>:

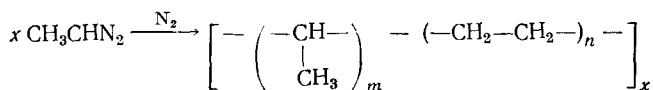


## 2. Аномальные звенья как результат изомеризации звеньев в процессе полимеризации

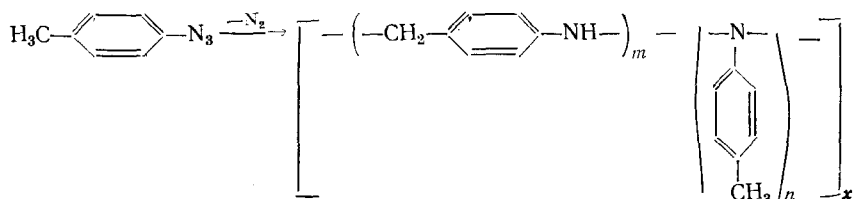
В некоторых процессах полимеризации наблюдается изомеризация образующихся звеньев. В результате этого образуются разноразмерные полимеры, содержащие звенья двух и более типов. Изомеризация происходит чаще всего в результате гидридного перехода, однако известны случаи перехода хлора, в случае полимеризации 3,3,3-трихлорпропена-1 или же перестройки электронной структуры мономера без перехода водорода, как это имеет место в случае акрилонитрила, диметилкетена, глутарового и других диальдегидов. Так при полимеризации 4-метилфенилдиазометана Коршак и др.<sup>34</sup> показали, что наряду с образованием нормальных 4-метилбензилиденовых звеньев, имеет место изомеризация, приводящая к появлению заметного количества  $p$ -ксилиленовых звеньев. Вследствие этого строение образующегося полимера соответствует следующей формуле:



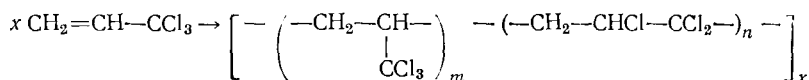
Подобная же изомеризация наблюдалась при полимеризации диазоэтана, в результате чего происходило образование разноразветвленного полимера, содержащего этиленовые звенья по реакции <sup>35</sup>:



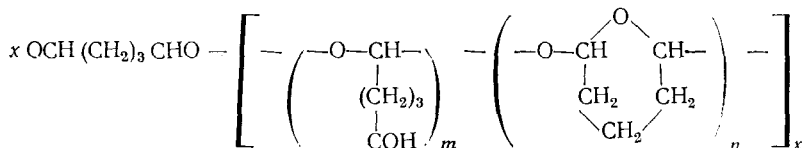
При каталитическом распаде *p*-толилазида в присутствии серной кислоты наблюдалось образование разноразветвленного полимера с изомеризованными звеньями вероятного строения <sup>36</sup>:



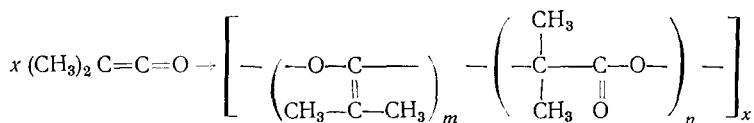
Супрун и др. <sup>37</sup> нашли, что полимеризация 3,3,3-три-хлорпропена-1 вследствие изомеризации, сопровождающейся переходом атома хлора, приводит к образованию разноразветвленного полимера строения:



Полимеризация глутарового альдегида протекает двояким образом, приводя к образованию разноразветвленного полимера, строения <sup>38</sup>:

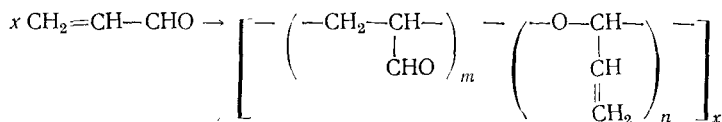


По данным Натта и сотр. <sup>39</sup>, диметилкетен полимеризуется в присутствии триэтилалюминия, образуя поликетон-полиацеталь строения:



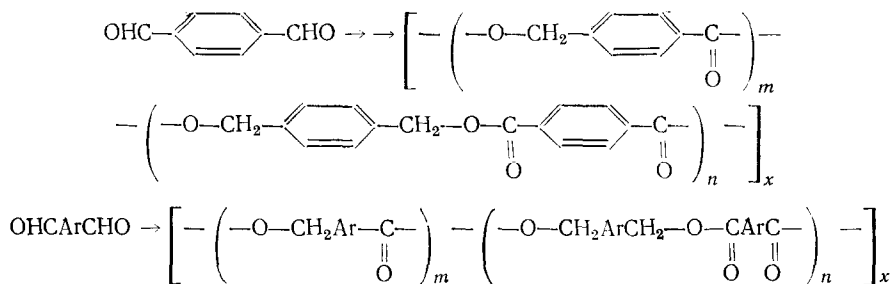
являющийся разноразветвленным полимером.

Полимеризация акролеина в присутствии слабых ионных катализаторов, как показали Шульц и др. <sup>40</sup> приводит к образованию разноразветвленного полимера, содержащего как эфирные, так и С—С-связи:



Также необычно протекает полимеризация терефталевого альдегида и 4,4'-диформилдифенила в присутствии металлоорганических соединений алюминия или цинка, приводящая к образованию разноразветвленных по-

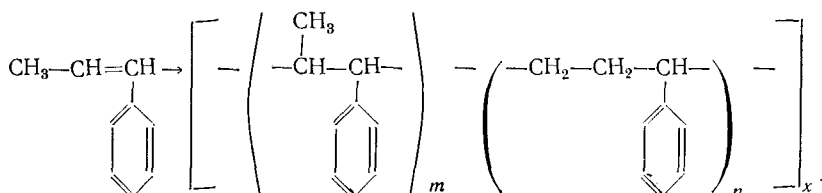
лизфиров следующего строения <sup>41, 42</sup>:



где  $\text{Аг} = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$

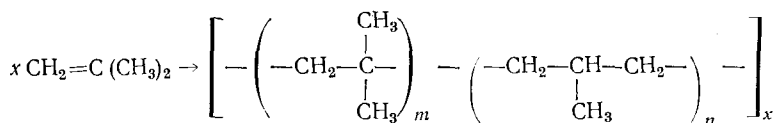
Ионная полимеризация некоторых винильных соединений, замещенных стиролов и винилпиридинов часто протекает как миграционная полимеризация с переходом водорода и образованием разноразветвленных полимеров, содержащих карбо- и гетероциклы и другие аномальные звенья в основной цепи <sup>43, 44</sup>.

По-видимому, первым случаем такого рода изомеризационной полимеризации с гидридным переходом является изучавшаяся Штаудингером <sup>45, 46</sup> полимеризация анетолы <sup>46</sup> и  $\beta$ -метилстирола <sup>45</sup>, в результате которой в случае  $\beta$ -метилстирола был получен разноразветвленный полимер вероятного строения:

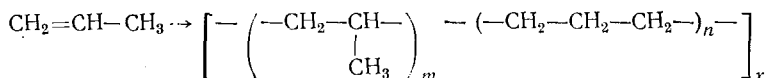


Кеннеди <sup>48</sup> показал, что аналогичный полимер получается и при катионной полимеризации аллилбензола.

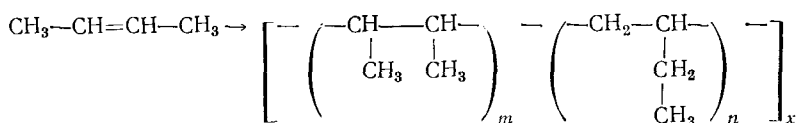
Изомеризационная полимеризация в случае изобутилена, как показали Топчиев и др. <sup>47</sup>, приводила к образованию следующего разноразветвленного полимера:



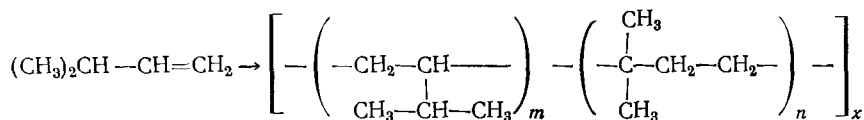
Изомеризационная полимеризация с гидридным переходом наблюдалась также на большом числе других олефинов <sup>43</sup>. Так в случае пропилена было показано, что происходит образование разноразветвленного полимера, соответствующего сополимеру этилена и пропилена, строения <sup>49, 50</sup>:



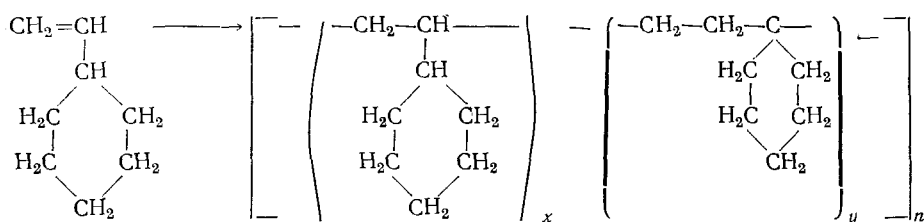
Бутен-2 образовывал разноразветвленный полимер строения <sup>51</sup>:



Изопентен дает полимер строения <sup>52</sup>:

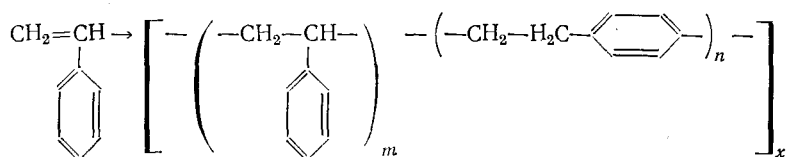


Винилциклогексан в результате ионной полимеризации образует разноразмерный полимер, содержащий наряду с нормальными звеньями также и аномальные звенья, в которых циклогексанный цикл входит в полимерную цепь <sup>53</sup>:

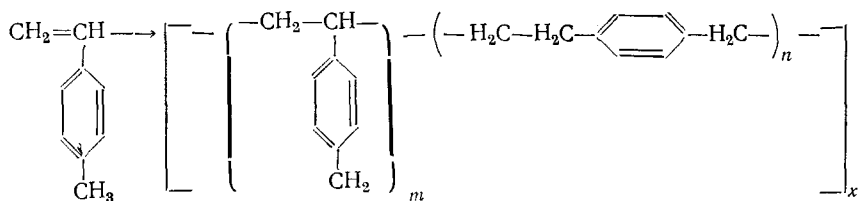


Аномальные звенья такого типа характерны для карбоновых полимеров.

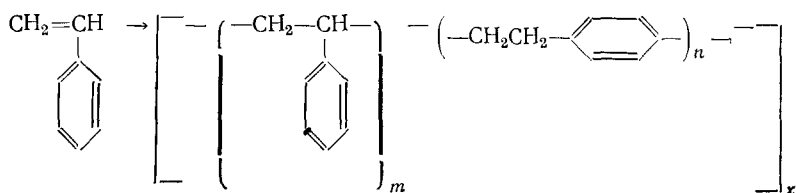
Стирол в результате изомеризационной полимеризации образует полимер, содержащий наряду со стирольными, также и *p*-ксилиленовые звенья строения <sup>54</sup>:



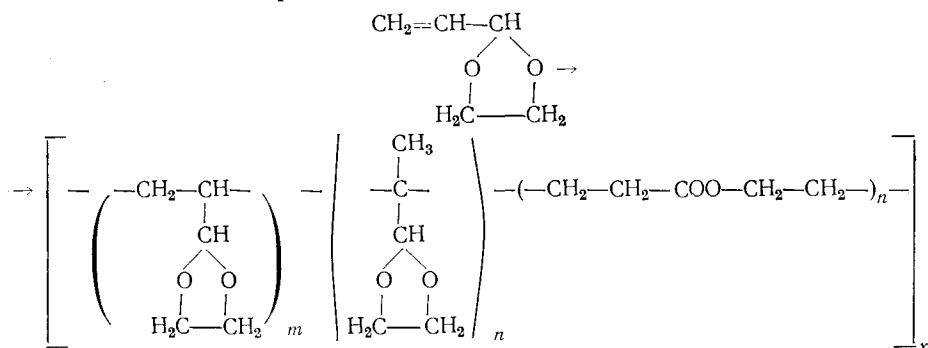
Аналогичный результат был получен также путем полимеризации *p*-метилстирола <sup>55</sup>:



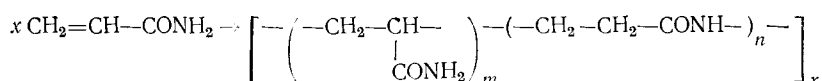
В случае аллилбензола образующийся полимер имеет строение <sup>56</sup>:



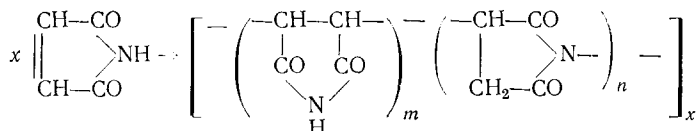
В случае 2-винил-1,3-диоксолана образующийся полимер может иметь еще более сложное строение <sup>57</sup>:



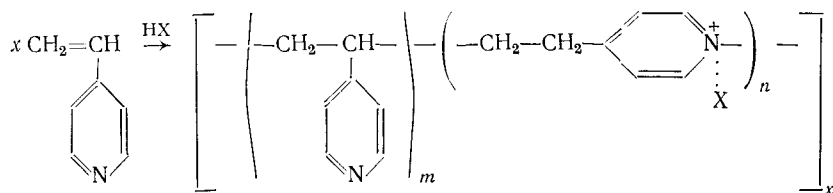
Акриламид в присутствии основных катализаторов претерпевает изомеризацию и образует разноразветвленный полимер следующего строения <sup>44, 58</sup>:



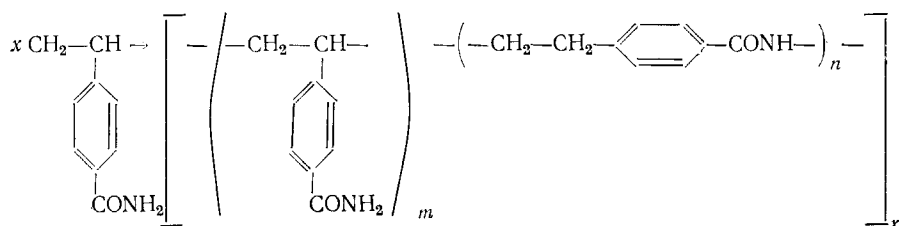
Точно также анионная полимеризация малеимида в диметилацетамиде приводит к образованию разноразветвленного полимера, содержащего наряду с нормальными звеньями, также и аномальные, образовавшиеся в результате миграции водорода по схеме <sup>44, 59</sup>:



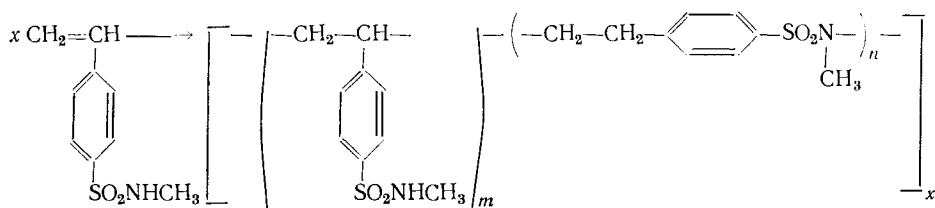
Полимеризация 4-винилпиридина в присутствии кислот протекает с миграцией водорода и образованием полимера, содержащего пиридилий-этильные звенья по реакции <sup>60</sup>:



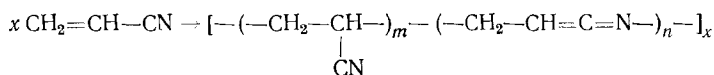
*p*-Винилбензамид в условиях анионной полимеризации образует разноразветвленный полимер, содержащий нормальные и аномальные звенья в различных соотношениях, которые образуются по реакции <sup>44, 58, 59, 61-63</sup>:



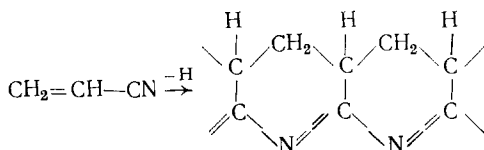
Точно так же ведут себя N-замещенные *p*-винилбензолсульфамиды, образуя разноразветвленные полимеры по реакции <sup>44, 64, 65</sup>:



Акрилонитрил при полимеризации под действием рентгеновских лучей <sup>66</sup>,  $\gamma$ -лучей <sup>67</sup> или быстрых электронов <sup>68</sup> образует разноразветвленный полимер, содержащий до 10% кетенимидных структур строения:

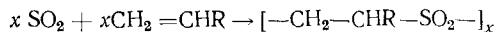


В то же время радиационная полимеризация акрилонитрила в твердой фазе при низкой температуре приводит к образованию синдиотактического полимера, а при высокой температуре получают конденсированные азотсодержащие циклы <sup>68, 69</sup>:

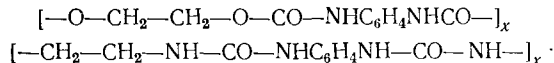


### 3. Возникновение аномальных звеньев в процессах совместной полимеризации

Реакция сополимеризации приводит к образованию сополимеров, содержащих в различных количествах и соотношениях чужие звенья и поэтому являющихся разноразветвленными полимерами. Следует оговориться, что в этом случае особенно важное значение имеет не только количество чужих звеньев, но и их расположение. Так, при правильном чередовании различных звеньев мы уже будем иметь не сополимер, а настоящий гомополимер с большой длиной звена, как, например, это имеет место при сополимеризации двуокиси серы с ненасыщенными соединениями, приводящей к образованию полисульфонов:



или при миграционной сополимеризации диолов или диаминов с динизоцианатами, приводящей к образованию полиуретанов или полимочевин строения:



Естественно, что представление о дефектности макромолекул имеет практическое значение лишь в случае преобладания одного из видов звеньев. В случае, когда оба типа звеньев содержатся в равных количествах, понятие о дефектности химической структуры, очевидно, теряет тот смысл, в котором оно употребляется в этой статье.

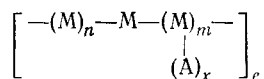
Совместная полимеризация может приводить к образованию различного вида сополимеров, даже при условии одинакового элементарного

состава образующихся сополимеров. Так, мы знаем в настоящее время такие различные виды сополимеров как блок-сополимеры, в частности полиалломеры, привитые сополимеры, статистические сополимеры, а также диагональные, или асимметричные сополимеры и сополимеры с регулярным чередованием различных звеньев<sup>70-72</sup>.

Несомненно, что введение в тот или иной вид сополимеров одного или нескольких других видов сополимеров приводит к образованию «сополимера сополимеров», который может являться полимером с химически-дефектными макромолекулами.

Из числа указанных выше видов сополимеров, сополимеры с регулярным чередованием звеньев следует рассматривать как гомополимеры. Их строение можно выразить следующей общей формулой:  $[-M-A-]_x$ , в то время как в случае статистических сополимеров, являющихся разноразветвленными полимерами, общая формула, выражающая их строение будет следующая:  $[(M)_n-(A)_m-]_x$ , где  $n=1, 2, 3$  и т. д.,  $m=1, 2, 3$  и т. д. и  $n \neq m$ . Следовательно регулярный сополимер будет опять при  $n=m$ . Блок-сополимер будет выражаться той же общей формулой, однако  $n \neq m$  и  $n > 10$  и  $m > 10$ .

В случае же привитого сополимера общая формула будет:



где  $n+m > 1000$   $e=1-10$  и более  $x > 10$ .

Совместная полимеризация стирола с дивинилбензолом, проведенная Штаудингером<sup>73</sup> явилась первым случаем, когда был получен разветвленный и сшитый полимер. Такого рода дефектность широко встречается у нонитов, так как этим путем достигается получение нерастворимых и ограниченно-набухающих гранул.

«Совмещенная полимеризация» стирола с  $\epsilon$ -капролактамом также приводит к образованию привитого сополимера с химически-дефектной макромолекулярной структурой<sup>74</sup>.

Оригинальные полимеры, известные под названием «диагональные», или «асимметричные», которые получают в результате сополимеризации смеси двух мономеров с изменяющимся составом, также должны быть отнесены к разноразветвленным полимерам. Их отличием от остальных разноразветвленных полимеров является различие в строении звеньев по длине макромолекулы<sup>71</sup>.

Более детальное описание совместной полимеризации и свойств сополимеров выходит за рамки данной статьи, поэтому мы ограничимся приведенными примерами, иллюстрирующими тот факт, что большинство сополимеров являются разноразветвленными полимерами.

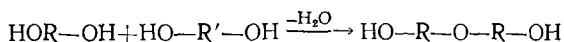
#### 4. Образование аномальных звеньев в процессах поликонденсации

Изучение закономерностей поликонденсационных реакций привело к выявлению двух групп поликонденсационных процессов, которые существенно отличаются по механизму протекающих в каждом случае реакций, и получили название «равновесная» и «неравновесная» поликонденсация. Поэтому нам при рассмотрении отдельных примеров реакций каждого из указанных видов поликонденсации необходимо учитывать их отличия<sup>75-83</sup>.

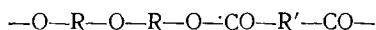
В реакции поликонденсации также может иметь место образование различным образом разноразветвленных полимеров.

Подобно рассмотренным ранее превращениям, имеющим место в различных реакциях полимеризации, в процессе поликонденсации также возможны превращения, приводящие к образованию различных аномальных звеньев: содержащих боковые группы и разветвления, сшивки, аномальные группы в основной цепи, а также всевозможные стереохимически различные звенья, приводящие к образованию макромолекул, имеющих структуры, подобные тем, которые имеются у атактических, изотактических и синдиотактических полимеров, получаемых путем стереоспецифической полимеризации. Понятие «тактичности» в приложении к поликонденсационным полимерам имеет свою специфику<sup>84</sup>. Это понятие применяют к звеньям, содержащим углеродные атомы с двумя различными заместителями, к *цис*- и *транс*-изомерам с кратными связями и дважды замещенным циклом, а также к группировкам с центральной аксиальной и планарной асимметрией. Причем, в сложных полимерных структурах образование стереорегулярных структур возможно также и в результате возникновения устойчивых конформаций<sup>85</sup>. Далее важной причиной возникновения аномальных звеньев является остаток незаиклизованных звеньев в реакции полициклизации или полициклоконденсации.

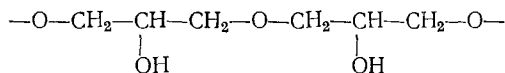
Приведем несколько примеров образования разноразветвленных полимеров, имеющих место в случае реакции равновесной поликонденсации. Так, при поликонденсации дикарбоновых кислот с гликолями в присутствии минеральных кислот протекает реакция образования простых эфиров:



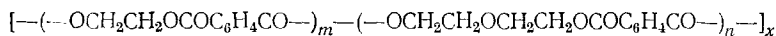
Вследствие этого в макромолекуле полиэфира возникают аномальные звенья, включающие простую эфирную связь<sup>86</sup>:



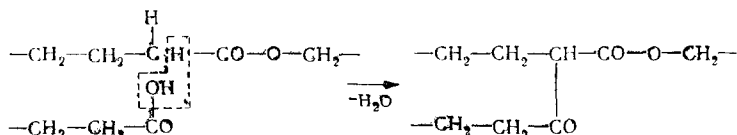
В случае поликонденсации глицерина эта реакция приводит к образованию звеньев, содержащих диглицерин и полиглицерины<sup>87, 88</sup>:



Так, например, равновесная поликонденсация этиленгликоля с терефталевой кислотой или ее диметилowym эфиром в присутствии большинства катализаторов приводит к образованию полиэтилентерефталата, который плавится при 256°<sup>89</sup>. Однако применение катализатора (серная кислота) приводит к образованию более низкоплавкого полиэфира вследствие образования разноразветвленного полимера, содержащего простые эфирные связи строения:

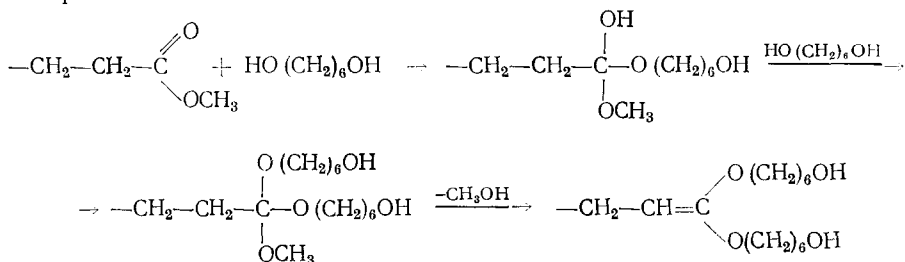


Образование разветвленных полиэфиров при длительном нагревании реакционной массы наблюдали Штаудингер и Шмидт<sup>90</sup>, которые объясняют этот результат протеканием реакции дегидратации по схеме:

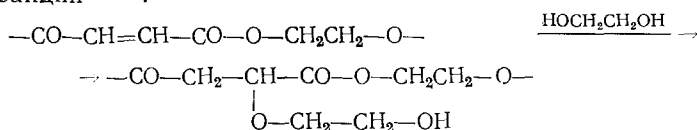




или образованием кеталей кетена:



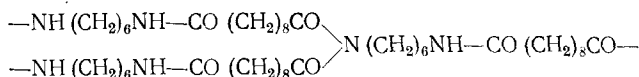
В случае применения в поликонденсации ненасыщенных мономеров, таких, как, например, малеиновая или фумаровая кислоты во время процесса полиэстерификации происходит побочная реакция присоединения гликоля к двойной связи с образованием эфиров оксисоксиксантирной кислоты по реакции <sup>91, 92</sup>:



На глубоких стадиях превращения эта реакция приводит к разветвлению и структурированию полимера.

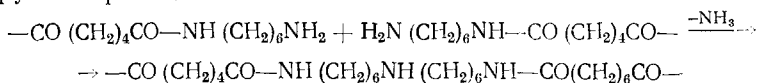
Малеиновая кислота, в процессе поликонденсации с гликолями, подробно исследованными Петровым <sup>93</sup> и другими <sup>94</sup>, изомеризуется в фумаровую кислоту, в результате чего получают полиэфиры, представляющие разноразветвленные полимеры, которые можно рассматривать также и как сополимеры малеиновой и фумаровой кислот. Степень превращения зависит как от природы гликоля, так и от условий протекания реакции поликонденсации и может достигать 70—90%.

Полиамиды при длительном нагревании в расплавленном состоянии в процессе синтеза образуют разветвленные продукты следующего строения:

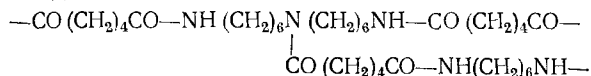


Такие наблюдения были сделаны Шампетье <sup>95, 96</sup> и другими авторами <sup>97—99</sup> как в случае алифатических, так и ароматических полиамидов.

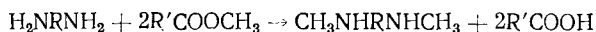
Образование разноразветвленных полиамидов, по мнению Микока <sup>100</sup>, а также Камербека и др. <sup>101</sup>, происходит вследствие образования вторичных аминогрупп по реакции:



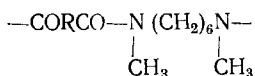
Образовавшиеся вторичные аминогруппы вступают в реакцию с концевыми карбоксильными группами других макромолекул, образуя разветвленные полиамиды:



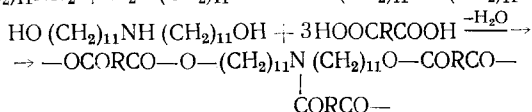
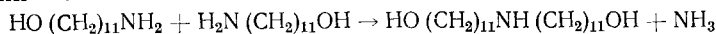
При получении полиамидов из диаминов и эфиров дикарбоновых кислот при высоких температурах, как показал Томас <sup>102</sup>, возможно алкилирование диамина:



приводящее к образованию боковых метильных групп у полиамида:

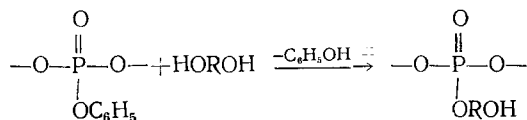


Образование разветвленных и трехмерных полиамидоэфиров в результате поликонденсации  $\omega$ -аминоспиртов и дикарбоновых кислот происходит в результате отщепления аммиака и образования аминокгликолей по реакции <sup>103</sup>:



Наличие различных функциональных групп в молекулах исходных мономеров, а затем и в макромолекуле полимера, может приводить к разветвлению и, в конечном счете, к образованию трехмерных полимеров, как это было показано на примере N-цианэтилированных полиамидов <sup>104</sup>.

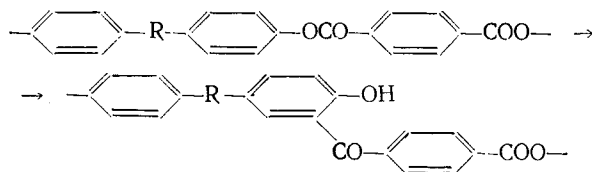
При синтезе полиэфиров фенолфосфиновой кислоты имеет место побочная реакция переэтерификации, приводящая к образованию разветвлений по схеме <sup>105</sup>:



Образование разветвленных полиэфиров в реакции поликонденсации гликолей с ненасыщенными кислотами, как например, фумаровой или малеиновой кислотой может происходить также и в результате димеризации или полимеризации этих кислот в ходе реакции <sup>106</sup>. Процессы структурирования Лавалу <sup>107</sup> наблюдал также при поликонденсации N-замещенных  $\omega$ -аминоундекановых кислот, содержащих такие группы у азота, как например,  $\text{CH}_2=\text{CH—CH}_2\text{—}$ ;  $\text{CH}_2=\text{CH(CH}_2)_8\text{CH—}$  и  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{—}$ . Отметим также, что структурирование полиэфиров может происходить также и в результате их окисления под воздействием кислорода во время синтеза <sup>108</sup>.

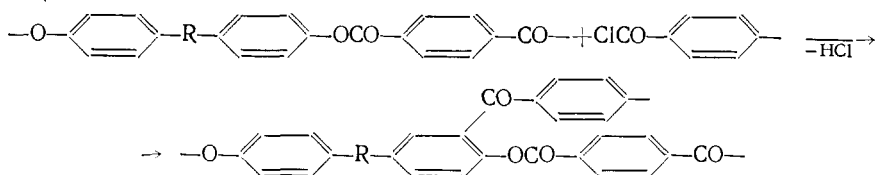
Хотя закономерности неравновесной поликонденсации, так же как и строение получаемых полимеров исследованы менее глубоко, однако известны примеры, показывающие, что и в случае неравновесной поликонденсации имеет место образование разноразветвленных полимеров. Поэтому мы рассмотрим теперь примеры, относящиеся к неравновесной поликонденсации.

Образование разветвленных полимеров в неравновесной поликонденсации может происходить в результате реакции прямого ацилирования или же перегруппировки, аналогичной перегруппировке Фриса. Так, при синтезе полиарилатов образование разветвлений может происходить по уравнению <sup>109</sup>:

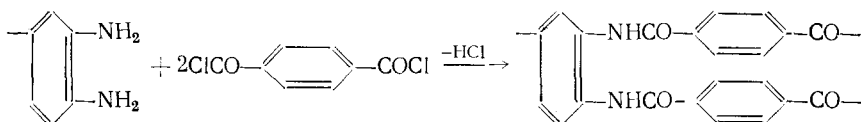


Возникший таким образом фенольный гидроксил может вступать далее в реакцию с хлорангидридом, образуя разветвление. Разветвление вслед-

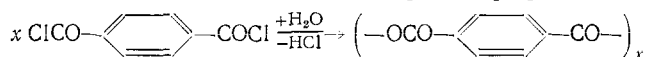
ствии ацилирования может происходить в результате следующей реакции:



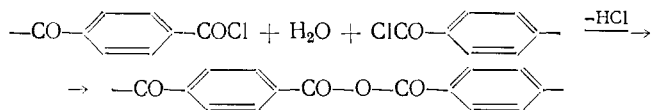
В реакциях дихлорангидридов дикарбоновых кислот с тетраминами, бис-(*о*-оксиаминами), бис-(*о*-тиаминами) образование разветвлений может происходить в результате следующей реакции:



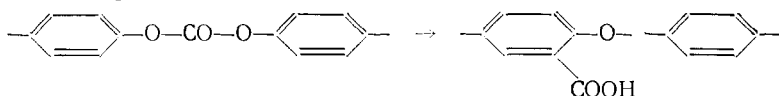
При действии воды на раствор дихлорангидрида дикарбоновой кислоты в триэтиламинe получается полиангидрид терефталевой кислоты<sup>110</sup>:



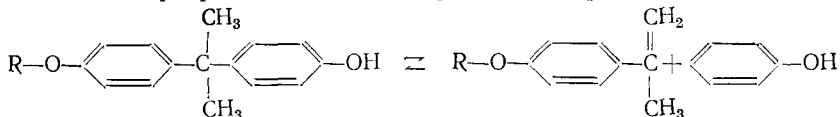
Поэтому в случае низкотемпературной поликонденсации хлорангидридов с бис-фенолами присутствие следов влаги может приводить к возникновению ангидридных группировок в макромолекуле по реакции:



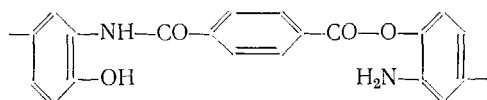
В реакции получения поликарбонатов из дифенилкарбоната Шнелл<sup>111</sup> считает возможной побочную реакцию по типу Кольбе, приводящую к образованию разветвленных и сшитых структур:



Шнелл<sup>112</sup> считает также возможным разветвление в результате полимеризации поликарбонатов за счет концевых изопропенильных групп, возникающих при расщеплении бис-фенолов по реакции:

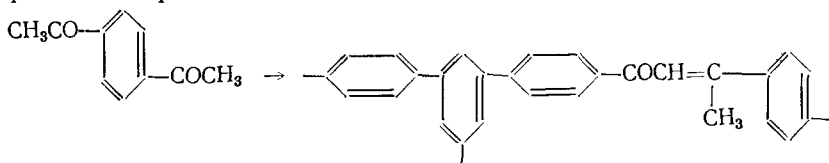


В реакции поликонденсации дихлорангидридов дикарбоновых кислот с бис-(*о*-оксиаминофенил)-метаном, бис-(*о*-тиоаминофенил) метаном и их аналогами и гомологами возможна реакция в двух возможных направлениях, приводящая к образованию аномальных звеньев изомерной структуры, как например:

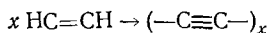


В процессе полициклоконденсации diketонов, наряду с фенильными кольцами возникают алифатические звенья, представляющие остаток не-

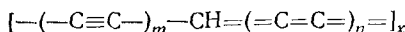
завершенного процесса циклизации <sup>113</sup>:



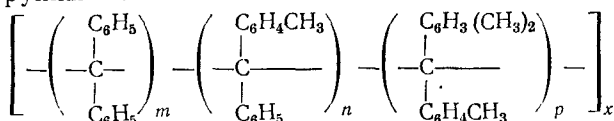
При окислительной дегидрополиконденсации ацетилена, как известно, получается линейная форма полимерного углерода, являющаяся третьей аллотропической модификацией углерода, известная под названием «карбин» <sup>114</sup>:



При этом имеет место образование аномальных звеньев и блоксополимеров следующего строения:



В процессе полирекомбинации дифенилметана имеет место побочная реакция метилирования бензольных колец под воздействием метильных радикалов, вследствие чего полученный полимер содержит толильные и ксилильные группы <sup>115</sup>:



Полициклизация является одним из важнейших типов реакций, относящихся к неравновесной поликонденсации <sup>116</sup>. Полициклизация представляет двухстадийный процесс: первая стадия состоит в образовании линейного полимера, который на второй стадии претерпевает реакцию циклизации, превращаясь в циклоцепной полимер. Однако, как это было показано на ряде примеров, вторая стадия превращения практически никогда не протекает полностью. Одной из причин этого является возрастание жесткости цепи, создающее пространственные препятствия для циклизации. Это выражается в том, что энергия активации реакции циклизации возрастает по мере ее протекания, как это показано на рис. 2, где приведены результаты исследования реакции циклизации полигидразида <sup>117</sup>. Причиной этого возрастания энергии активации, а следовательно, уменьшения скорости реакции полициклизации является ожесточение макромолекул полимера, вызываемое образованием оксидиазольных циклов, так как это уменьшает подвижность звеньев, необходимую им для преодоления стереохимических препятствий реакции циклизации. Поэтому в макромолекулах образовавшегося циклоцепного полимера всегда со-

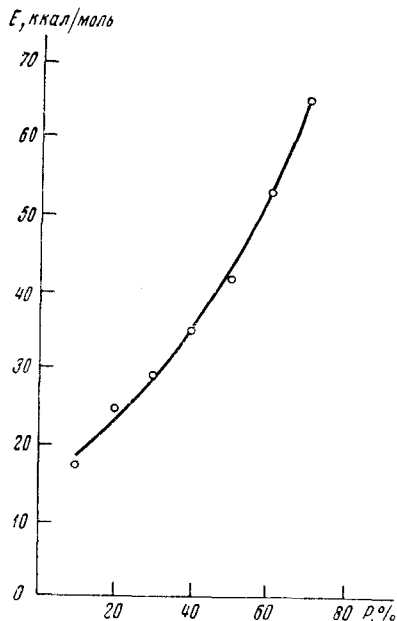
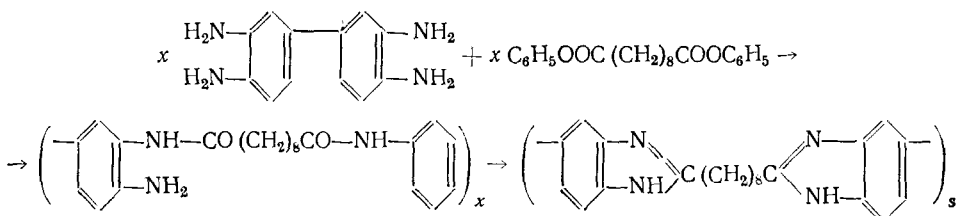


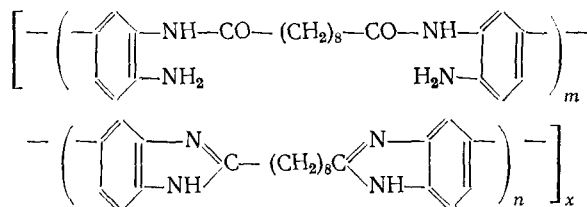
Рис. 2. Изменение энергии активации по мере протекания реакции циклодегидратации полигидразида дифенилфталиддикарбоновой кислоты в зависимости от полноты превращения (P)

хранится какая-то часть незаиклизовавшихся звеньев, представляющих остаток незавершенного процесса циклизации, т. е. являющихся аномальными звеньями в составе образовавшегося разноразветвленного полимера.

Так, реакция поликонденсации ароматических *био*-(*о*-диаминов) с дифениловыми эфирами ароматических дикарбоновых кислот приводит к образованию полибензимидазолов по уравнению



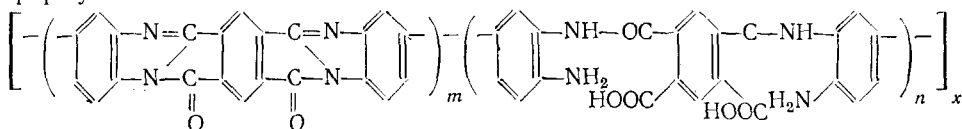
Однако полимер, получаемый по этой реакции на любой ее стадии, является разноразветвленным полимером, содержащим как амидоамидные, так и бензимидазольные звенья в макромолекуле и поэтому его строение правильнее выражается следующей формулой <sup>118, 121, 122</sup>:



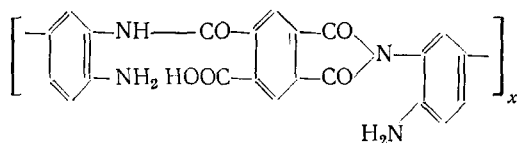
Исследование полибензимидазолов, подвергавшихся дегидратации при температуре 270° показало, что они содержат ~69% бензимидазольных и 31% амидоамидных звеньев <sup>121</sup>.

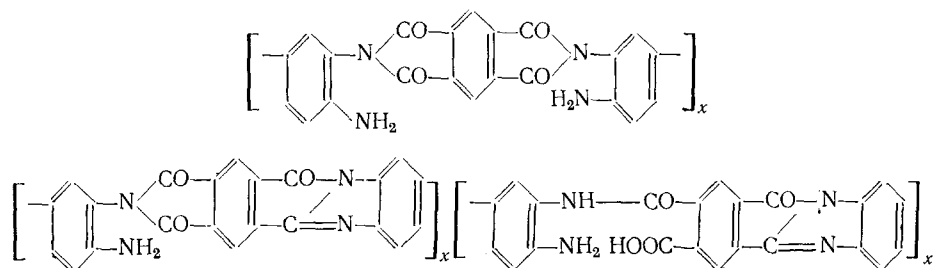
Пирроны, являющиеся продуктами реакции ангидридов тетракарбоновых кислот с *бис*-(*о*-диаминами), также были объектом особенно внимательного изучения их строения в связи с ожидавшейся у них особенно высокой термостойкостью <sup>123-129</sup>.

Применение термодинамического метода Рабиновичем и другими авторами <sup>123</sup> позволило установить, что в макромолекуле пиррона содержится 66% бензоилбензимидазольных и 34% амидоамидных звеньев, представляющих собой остаток незавершенного процесса циклизации. В результате этого их строение более правильно выражается следующей формулой:

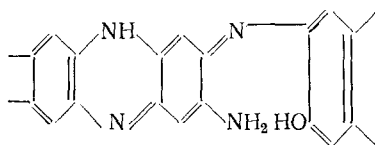


Конечно, следует иметь в виду, что эта формула содержит лишь две крайние структуры звена. Кроме них могут существовать еще несколько промежуточных структур, образующихся по мере перехода от амидоаминокислоты к бензоилбензимидазолу, как например:



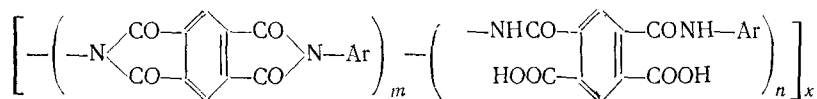


В случае лестничных полихиноксалинов, полученных Стиллом и Майненом<sup>130</sup> из 2,5-диокси-*p*-бензохинона и 1,2,4,5-тетрааминобензола также было высказано предположение о неполной их циклизации, вследствие чего в цепи должны быть звенья следующих двух типов:



Аналогичное предположение высказали Окада и Марвел и в случае полихиноксалинооксазинов<sup>131</sup> и полихиноксалинотиазинонов<sup>132</sup>.

Исследование полипиромеллитимидов показало, что они также содержат значительное количество незациклизованных звеньев. Так Брук<sup>133</sup> нашел, что полипиромеллитимид, полученный из 4,4'-диаминодифенилоссида содержал только 78% имидных звеньев, а 22% амидокислотных звеньев остались незациклизованными. Поэтому более правильной формулой для этого разноразветвленного полимера будет следующая:



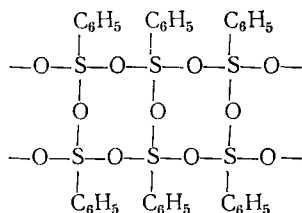
где Ar =

Исследование ряда полнгетероариленов, полученных в последнее время, показало, что наличие значительного количества незациклизованных звеньев имеется также у полихиноксалинов<sup>130</sup>, полибензоксазолов<sup>134</sup>, полиоксадиазолов<sup>117</sup>, полипиридинов<sup>135</sup> и др.

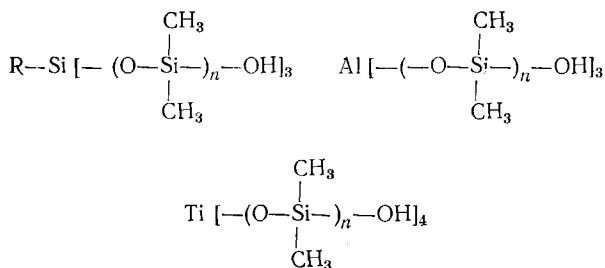
Термическая дегидроциклизация—процесс, широко применяемый при синтезе различных термостойких полимеров, представляет собой новый тип пиролиза, происходящий с отщеплением только воды. Настоящий пиролиз также представляет часто поликонденсационный процесс, происходящий с отщеплением летучих продуктов; воды, углекислоты, окиси углерода, водорода, метана и других насыщенных и ненасыщенных углеводородов, бензола и других ароматических соединений. Состав этих летучих продуктов изменяется в зависимости от температуры и условий проведения пиролиза. Нелетучим продуктом пиролиза является кокс или графит, строение и свойства которых также зависят от строения исходных веществ и условий пиролиза.

Поликонденсация три- и более высокофункциональных мономеров приводит к образованию разветвленных и сшитых полимеров, которые содержат аномальные звенья. При этом очень важную роль играет функциональность исходных мономеров и их строение, как это показал на

ряде полимеров Андрианов<sup>136, 137</sup>. Так, Андрианов показал, что путем поликонденсации крестоподобных олигомеров полититаноорганосилоксанов может быть получен пространственный полимер с регулярным расположением циклов<sup>137</sup>. Особенно подробно был исследован лестничный полимер, полученный Андриановым и другими<sup>136, 138</sup> путем гидролиза фенилтрихлорсилана строения:



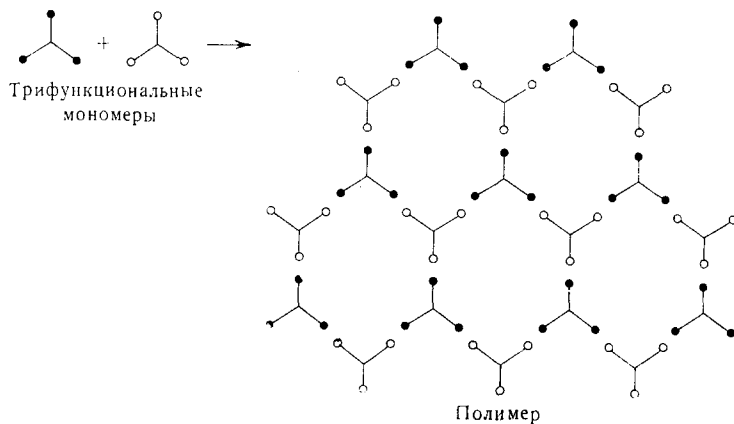
В его макромолекуле имеют место дефекты, заключающиеся в неполном замыкании циклов<sup>139</sup>. В случае пространственных полимеров очень важным является обеспечение максимальной регулярности сетчатой структуры. Это достигается применением три- и тетрафункциональных олигомеров с одинаковыми ответвлениями<sup>137</sup>. Так, применение Андриановым олигомеров такого типа:



и более сложных позволило получить регулярно-построенные сетчатые полимеры<sup>137</sup>.

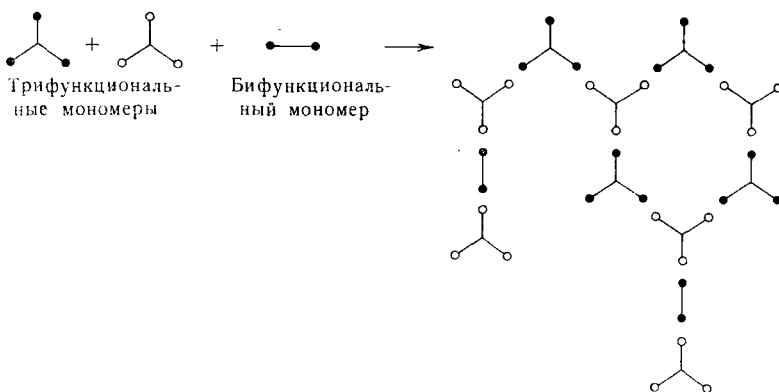
При образовании сетчатой структуры возможно появление дефектности, заключающейся, с одной стороны, в возникновении циклов (петель) и, с другой, — длинных боковых ответвлений, связанных с узлами сетки лишь одним концом<sup>140</sup>.

При образовании сетчатых структур, по-видимому, особенно большое значение имеет строение исходных веществ. Так, в случае поликонденсации двух трифункциональных мономеров, по-видимому, можно было бы получить весьма регулярную сетку, как это показано ниже на схеме<sup>141</sup>:

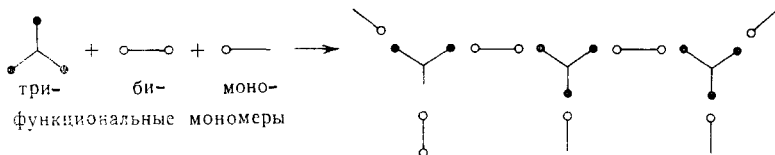


В указанных выше работах Андрианова<sup>136, 137</sup> была экспериментально доказана возможность получения таких регулярных структур.

Несомненно, что поликонденсация трифункциональных мономеров с бифункциональными и, особенно с монофункциональными, нарушает регулярность пространственной сетки, делая такую систему химически-дефектной вследствие появления большого количества аномальных звеньев, как это показано ниже. В случае поликонденсации трифункциональных мономеров, когда часть одного из них заменена бифункциональным мономером, картина будет следующая:

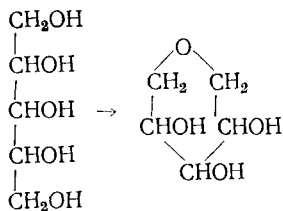


В случае поликонденсации трифункционального мономера с би- и монофункциональными схема будет такая:



В случае поликонденсации многоатомных спиртов с дикарбоновыми кислотами имеют место наряду с рассмотренными побочными реакциями также реакции замещения, циклообразования и др., приводящие к образованию аномальных звеньев<sup>142</sup>.

Интересный случай образования разноразветвленных полимеров наблюдали Киселев и др.<sup>143</sup> при поликонденсации ксилита с фталевым ангидридом. При этой реакции возникали аномальные звенья вследствие побочной реакции дегидратации, приводящей к образованию простых эфирных циклов:

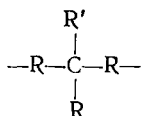


Подавляющее большинство полимеров, получаемых поликонденсационными методами, имеют симметричные звенья и поэтому стереорегулярность их построения не привлекает внимания исследователей. Однако также, как и в случае полимеров, получаемых с помощью полимериза-



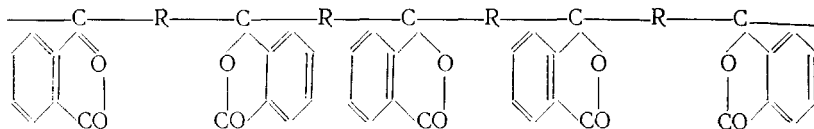
ционных методов, следует предвидеть возможность синтеза стереорегулярных полимеров методами поликонденсации. Естественно, что первым необходимым условием для достижения этой цели является применение мономеров, способных образовывать асимметричные звенья. Этот путь уже был реализован на практике, для чего в качестве исходных веществ применялись оптически-активные мономеры, что позволило синтезировать полимеры с пространственно-регулярным чередованием звеньев.

Обычно применяют мономеры с двумя различными и двумя одинаковыми заместителями типа:



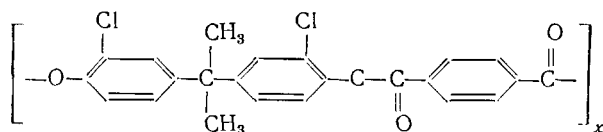
что приводит, однако, к получению полимеров, имеющих строение, аналогичное тому, которое имеют атактические полимеры, т. е. со звеньями пространственно неодинаковыми. Следовательно, эти звенья тоже можно рассматривать как аномальные по отношению друг к другу, а подобные полимеры как разноразветвленные.

Примером такого типа полимеров являются полиарилаты фенолфталеина и различных дикарбоновых кислот. Следующая схематическая формула показывает строение подобного «атактического» полиарилата фенолфталеина:

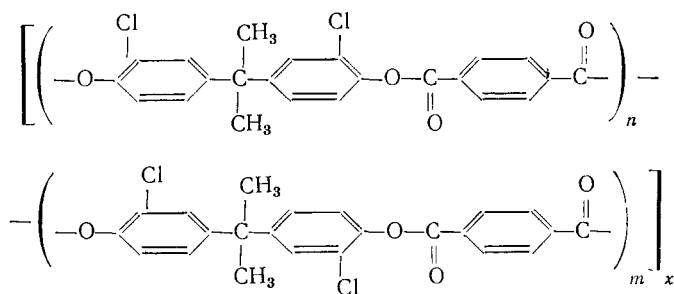


Как мы увидим далее, подобное представление о строении указанного полиарилата подтверждают его физические свойства<sup>144</sup>.

В случае полиарилатов с большими заместителями в зависимости от природы растворителя образуются полимеры с различными кристаллографическими формами. Так, полиарилат *бис*-(4-окси-3-хлорфенил)-2,2-пропана и терефталевой кислоты, полученный в присутствии пиридина, является кристаллическим и дает узкие сигналы спектра ЯКР, свидетельствующие о наличии преимущественно одной кристаллографической формы полимера<sup>85</sup>, что позволяет рассматривать этот полимер как стереорегулярный. Строение этого полимера, вероятно, следующее:



Проведение же этой реакции в растворе диоксана и других растворителях приводит к образованию разноразветвленного полимера, содержащего обе кристаллографические конформации, что можно изобразить следующей формулой:



Таким образом эта реакция является примером синтеза стереорегулярного полимера методом стереоспецифической поликонденсации.

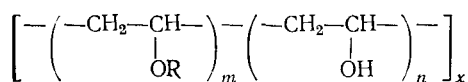
### 5. Возникновение аномальных звеньев в процессах совместной поликонденсации

Совместная поликонденсация, так же как и совместная полимеризация приводит к образованию «разнозвенных полимеров», содержащих звенья различного строения. При этом, в зависимости от природы и количества взятых мономеров, получаются полимеры с различной степенью дефектности макромолекул. Применение три- и более высокофункциональных мономеров позволяет получать полимеры, содержащие боковые группы и разветвления, а также сшитые, трехмерные структуры. Более подробное описание строения получаемых сополимеров выходит за рамки данной статьи и поэтому мы укажем на монографию, касающуюся этого вопроса <sup>75</sup>.

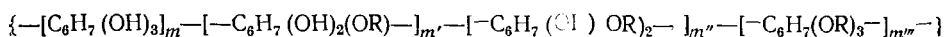
### 6. Образование различных аномальных звеньев в реакциях замещения, окисления и других превращениях макромолекул

Разнозвенные полимеры могут быть получены также и в результате замещения в макромолекуле гидроксильных групп, а также атомов водорода, галоида и других атомов или групп при реакциях галоидирования, окисления, металлирования и других. Поскольку подобные превращения никогда не протекают полностью, то в результате их получается разнозвенный полимер, содержащий исходные звенья наряду с конечными и промежуточными продуктами реакции замещения. Обычно в реакциях замещения всегда бывает беспорядочное расположение заместителей.

Весьма ярким примером такого рода реакций является полимераналогичное замещение в гидроксильных группах целлюлозы, поливинилового спирта, крахмала и других полимеров, содержащих легко замещаемые атомы водорода, которые обычно лишь частично заменяются на разнообразные группы. В результате этого в случае поливинилового спирта образуется разнозвенный полимер следующего строения <sup>145</sup>:

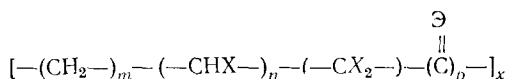


Еще более сложная картина наблюдается в случае эфиров целлюлозы, где могут содержаться звенья четырех типов <sup>146</sup>:



Это же соображение относится к огромной по числу представителей группе разноразветвленных полимеров различного типа, в цепи которых могут входить в различных соотношениях два, три и большее количество различных звеньев. При этом имеются в виду как сополимеры, получаемые посредством сополимеризации различных мономеров, которые мы рассмотрели ранее, так и разноразветвленные полимеры, образующиеся в результате замещения в гомополимере атомов водорода или других элементов, или целых групп в результате протекания таких реакций как окисление, хлорирование, гидрохлорирование, дегидрохлорирование, этерификация, алкилирование, ацилирование, сульфирование, нитрование, металлизирование и др.

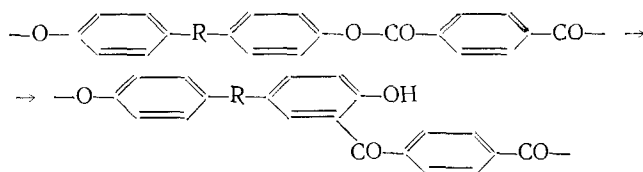
В результате этих реакций получают разноразветвленные полимеры, содержащие наряду с исходными звеньями также моно- и дизамещенные звенья, расположенные беспорядочным образом, что можно изобразить схематически в случае замещенного полиэтилена следующим образом:



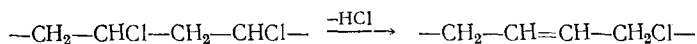
где  $X = \text{Cl, Br, I, F}$ ;  $\Theta = 0, \text{ S}$

Химическая дефектность, состоящая в наличии аномальных звеньев, может возникать также в результате различных превращений, приводящих к образованию разнوزвенных полимеров, как-то, перегруппировки Фриса у полиарилатов, отщепления хлористого водорода у поливинилхлорида и других галоидированных полимеров, отнятия воды у поливинилового спирта, а также у полиметакриловой кислоты и т. п.

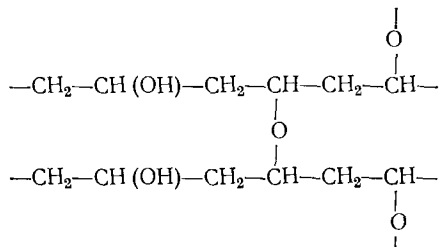
Перегруппировка Фриса протекает при освещении полиарилатов ультрафиолетовым светом или при действии апротонных кислот<sup>147</sup>:



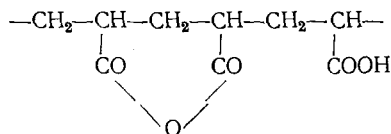
Отщепление хлористого водорода от поливинилхлорида и других галогенсодержащих полимеров приводит к появлению двойных связей<sup>148,149</sup>:



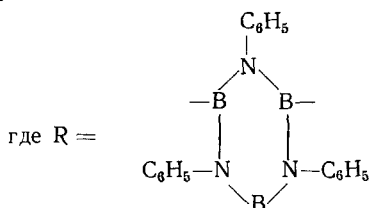
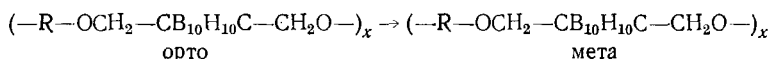
В поливиниловом спирте в результате дегидратации возникают сшивки за счет простых эфирных связей и он становится нерастворимым <sup>150</sup>:



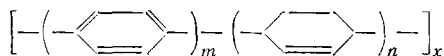
Полиметакриловая кислота, отщепляя воду, превращается в циклический ангидрид <sup>151</sup>



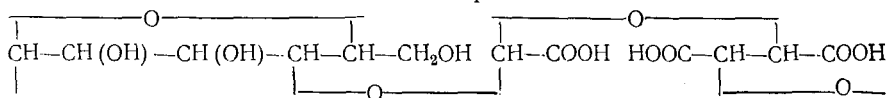
Интересным и весьма своеобразным случаем образования разноразветвленного полимера является изомеризация полиэфиров, содержащих остатки *бис*-оксиметил-*о*-карборана в полиэфиры *бис*-оксиметил-*т*-карборана, происходящая при длительном нагревании первых в инертной атмосфере <sup>152</sup>:



Синтез полифенилена по Марвелу <sup>27</sup> протекает через стадию полимеризации циклогександиена-1,3 и последующего дегидрирования образовавшегося полициклогексена. Последняя реакция протекает неполностью и, таким образом, получается фактически не полифенилен-1,4, а разноразветвленный полимер, содержащий фениленовые и циклогексеновые звенья:



Окисление полимеров приводит к образованию разноразветвленных полимеров, макромолекулы, которые содержат карбоксильные, кетонные, спиртовые и другие группы, образующиеся в результате окисления звена. Так, окисленная целлюлоза содержит такие звенья <sup>146</sup>:

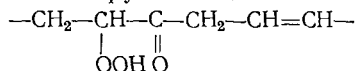


Следовательно в ней имеются звенья, содержащие карбоксильные группы, образовавшиеся как за счет окисления концевых первичных спиртовых групп, так и путем разрыва пиранового цикла.

Окисленный поливиниловый спирт, как показали Марвел и др. <sup>153</sup>, содержит кетогруппы:  $\text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—C—}$ . Окисленный полиэтилен со-



держит перекисные, кетонные группы и двойные связи <sup>154</sup>:



Нужно отметить, что практически всякий полимер, длительное время находившийся на воздухе, окисляется и поэтому содержит альдегидные, кетонные, карбоксильные и перекисные группы <sup>155</sup>.

Дегидрохлорирование поливинилхлорида, как показали Марвел и др., приводит к образованию двойных связей в цепи и окрашиванию полимера в темный цвет <sup>156</sup>.

Огромное число гетероцепных полимеров различного строения, как например, полиамиды, полиэфиры, полиамидоэфиры и др. имеют достаточно полярные связи в своей цепи и, благодаря этому, легко вступают в обменные реакции с аналогичными гетероцепными полимерами, образуя разноразветвленные полимеры. Получаемые таким путем разноразветвленные полимеры имеют такое же строение и свойства, как и сополимеры, синтезированные из соответствующих исходных мономеров<sup>157</sup>.

При нагревании смеси полигексаметиленадипинамида и поли-ε-капронамида получены смешанные полиамиды с такими же свойствами, как и у тех, которые были получены при реакции гексаметилендиаммонийадипината с ε-капролактамом<sup>97</sup>. Точно так же нагревание смеси трех полиамидов: полигексаметиленадипинамида, полигексаметиленазелаинамида и поли-ε-капронамида приводит к получению смешанного полиамида с такими же свойствами, как и у полимера, полученного поликонденсацией соответствующих исходных веществ<sup>157</sup>. Нагревание смеси двух полиэфиров приводит к образованию разноразветвленного полимера со свойствами такими же, как и у соответствующего сополимера, полученного из исходных мономеров<sup>158,159</sup>. Так же был получен полиамидоэфир, нагреванием смеси полиамида и полиэфира<sup>160</sup>.

Обменные реакции двух гетероцепных полимеров интересны еще и тем, что наряду с образованием статистического сополимера, который является конечным результатом такого процесса, на первых этапах этого взаимодействия возникают блоксополимеры<sup>97</sup>. В зависимости от того, на каком этапе реакции она будет остановлена, мы получим смесь различных сополимеров с аномальными звеньями, как это показано на рис. 3.

Образование сшитых полимеров посредством различного типа реакций вулканизации также приводит к образованию химической дефектности макромолекул<sup>73,161,162</sup>. Так полиэтилен, нагретый с добавками перекиси<sup>161</sup> или облученный радиацией<sup>162</sup>, а также под действием других химических реагентов становится сначала разветвленным, а затем и сшитым трехмерным, неплавким и нерастворимым продуктом. Подобный вид дефектности в результате химических или радиационных воздействий имеет место у многих полимеров и широко используется в технике.

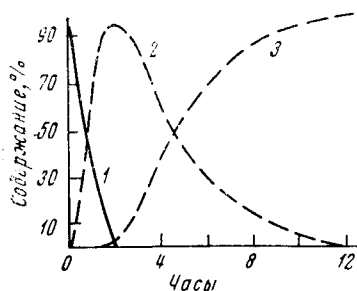


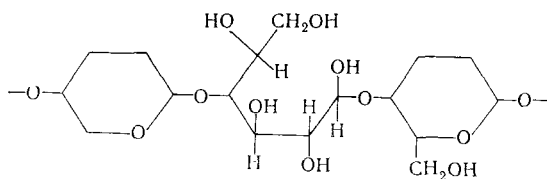
Рис. 3. Изменение состава смеси двух гетероцепных полимеров в процессе нагревания: 1 — содержание гомополимеров; 2 — содержание блоксополимеров; 3 — содержание статистического сополимера

Следует отметить, что сетка, возникающая в процессах вулканизации и им подобных реакциях сшивания полимеров, в большинстве случаев является нерегулярной и ее возникновение обычно приводит к образованию химически-дефектных разноразветвленных полимеров.

## 7. Природные полимеры, содержащие аномальные звенья

Рассмотренные нами примеры относились главным образом к синтетическим полимерам. Поэтому в заключение мы остановимся на примерах химической дефектности макромолекул у природных полимеров.

Паксу<sup>163</sup> и Стрепихеев<sup>164</sup> показали, что такой важный природный полимер как целлюлоза имеет в своем составе наряду с циклическими также и аномальные развернутые звенья, как это видно на следующей схеме



Натуральный каучук содержит 97—98% *цис*-1,4-звеньев и небольшое количество (2—3%) *транс*-звеньев и звеньев иной структуры<sup>22</sup>.

Дезоксирибонуклеиновая кислота, играющая столь выдающуюся роль в передаче наследственных признаков, также может иметь аномальные звенья в цепи, наличие которых приводит к появлению мутаций и возникновению болезней, передающихся по наследству<sup>165,166</sup>.

Таким образом, даже в синтезе полимеров в живых организмах возникают аномальные звенья в заметных количествах.

Приведенные примеры показывают, что практически почти все известные способы синтеза и модификации полимеров приводят к образованию соединений, являющихся разноразветвленными полимерами и содержащими химически-дефектные макромолекулы. Таким образом, на практике мы всегда имеем дело с разноразветвленными полимерами, макромолекулы которых содержат аномальные звенья.

### III. ВЛИЯНИЕ АНОМАЛЬНЫХ ЗВЕНЬЕВ НА ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Присутствие аномальных звеньев в цепи разноразветвленного полимера, несомненно, должно оказывать существенное влияние на весь комплекс присущих ему химических и физических свойств. Естественно, что при этом большое значение имеет прежде всего природа, а также количество аномальных звеньев и их расположение в полимерной цепи.

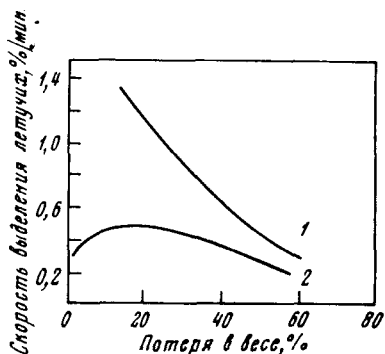


Рис. 4. Скорость выделения летучих продуктов при нагревании при 400° разветвленного (1) и линейного (2) полиэтилена

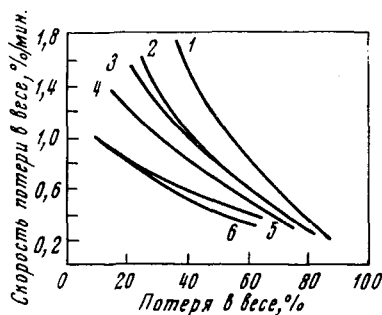


Рис. 5. Скорость потери в весе при 400° для образцов разветвленного полиэтилена высокого давления с различным содержанием боковых групп ( $\text{CH}_3/100 \text{ CH}_2$ ).

1 — 8,7; 2 — 6,9; 3 — 6,0; 4 — 5,6; 5 — 3,9; 6 — 3,7

В настоящее время имеется еще очень мало материала, могущего достаточно отчетливо иллюстрировать в деталях те влияния, которые вызывают присутствие аномальных звеньев у разноразветвленных полимеров. Однако общая картина выявляется достаточно отчетливо. Посмотрим на отдельных примерах как могут изменяться химические свойства полимера под влиянием аномальных звеньев.

Химические свойства разноразветвленных полимеров изменяются тем в большей степени по сравнению со свойствами идеального однотипно-звенного полимера, являющегося исходным стандартом для сравнения, чем больше аномальные звенья отличаются от основных звеньев, составляющих макромолекулу.

Так, уже упоминавшееся нами выше образование разветвления при радикальной полимеризации винильных соединений приводит к тому, что в макромолекуле возникают аномальные для этой структуры звенья, содержащие третичные атомы водорода и боковые ответвления. Следствием этого является понижение устойчивости к окислению, поскольку третичные атомы водорода окисляются очень легко и поэтому они становятся теми точками, с которых начинаются цепные окислительные превращения, приводящие к деструкции полимера<sup>167</sup>. И в самом деле, исследование показало, что термическая деструкция разветвленных полиэтиленов сначала протекает значительно быстрее, чем линейных (рис. 4)<sup>168</sup>, лишь при 60%-ном распаде полимера скорость деструкции обоих полиэтиленов уравнивается. Интересно отметить, что скорость деструкции разветвленных полиэтиленов возрастает по мере увеличения разветвленности, т. е. содержания боковых групп, как это видно из данных, приведенных на рис. 5<sup>169</sup>. Точно так же разветвление полимеров, содержащих ароматические циклы, снижает их термостойкость, так как бензольные кольца, имеющие три заместителя, более легко окисляются, будучи слабыми местами в макромолекуле.

Наличие в винильных полимерах звеньев, связанных «голова к голове», приводит к тому, что возникают аномальные группировки, содержащие соседние атомы галоида или гидроксильные группы, как например, в случае поливинилхлорида или поливинилового спирта<sup>153</sup>.



Найдено, что в поливинилово спирте содержится ~1%, 1,2-группировок<sup>170</sup>. Подобные аномальные 1,2-группировки отличаются по своим

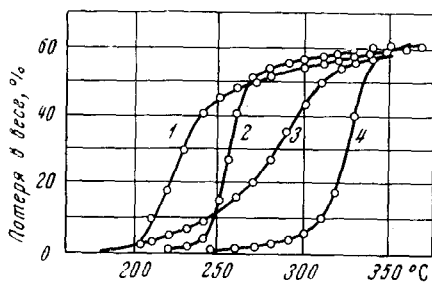
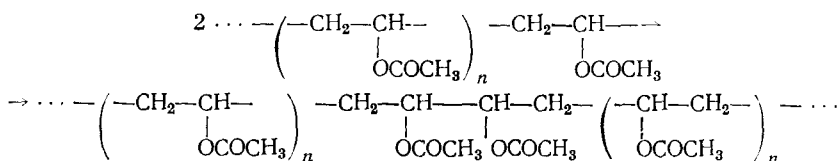


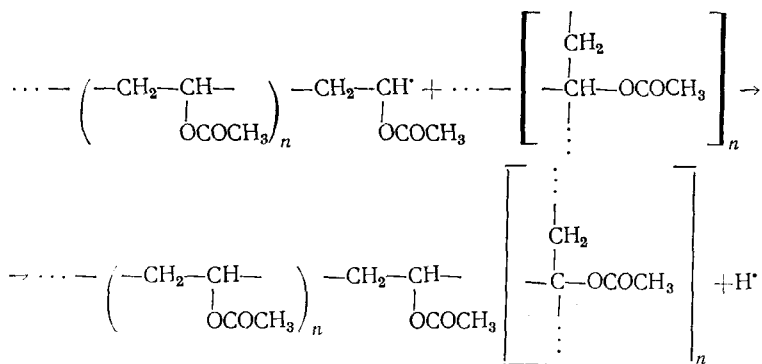
Рис. 6. Термический распад поливинилхлорида, построенного по типу «голова к хвосту» (1) и «голова к голове» (4) и поливинилхлорида, построенного по типу «голова к хвосту» (2) и «голова к голове» (3)

химическим свойствам от 1,3-группировок, типичных для указанных полимеров<sup>153, 170</sup>.

Образование 1,2-группировок<sup>170</sup> может происходить как в результате реакции рекомбинации макрорадикалов:

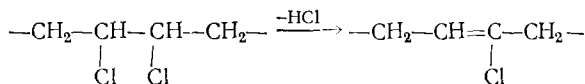


так и вследствие переноса цепи по уравнению:

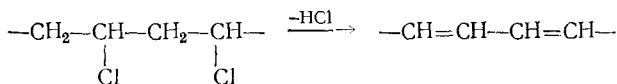


Влияние подобных аномальных звеньев особенно отчетливо было показано на примере исследования термостойкости двух полимеров винилхлорида и винилиденхлорида, которые имели расположение звеньев «голова к голове» и «голова к хвосту»<sup>171</sup>.

Оказалось, что в первом случае распад происходил с меньшей скоростью, чем во втором, как это показано на рис. 6. Это объясняется тем, что хотя первый этап реакции для полимера, построенного по типу «голова к голове», и протекает быстрее, однако он приводит к образованию устойчивой, подобной хлоропрену, структуры по реакции:



Поэтому в дальнейшем отсутствует возможность развития цепной реакции дегидрохлорирования вдоль макромолекулы полимера. В случае же строения по типу «голова к хвосту» дегидрохлорирование протекает вдоль цепи, приводя к полному дегидрохлорированию по реакции:

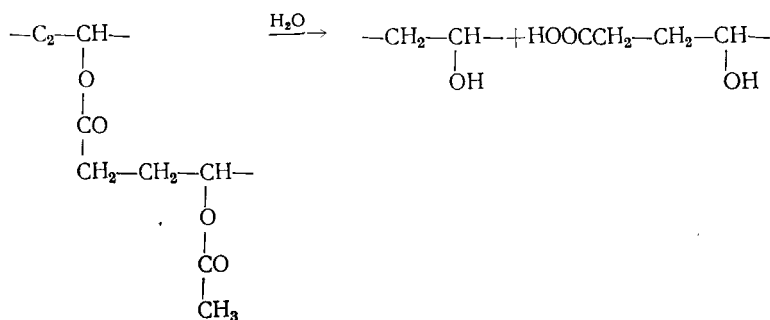


Однако, если в такой цепи окажутся аномальные звенья, содержащие атомы хлора в положении 1,2, то процесс дегидрохлорирования прервется.

Исследование поливинилиденфторида с помощью ЯМР-спектроскопии показало, что содержание звеньев, связанных по способу «голова к голове», колеблется в пределах 8,6—10,6%<sup>172</sup>.

Наличие аномальных звеньев в поливинилацетате (см. стр. 700) приводит к тому, что при гидролизе происходит понижение молекулярного веса вследствие омыления сложноэфирных связей по реакции<sup>17</sup>:





Исследование полимеров метил- $\alpha$ -хлор или бромакрилатов показало, что они содержат преимущественно звенья, связанные в положении «голова к голове»<sup>173</sup>. Различные сочетания звеньев предполагаются и в полистироле<sup>54</sup>.

Стереохимические соотношения в строении звеньев полисахаридов весьма сильно сказываются на их химических свойствах. Так, природная целлюлоза и ее модификация, содержащая наряду с глюкозными звеньями, звенья 3,6-ангидроглюкозы отличаются по склонности к кислотному гидролизу, которая по данным Роговина и др.<sup>174</sup>, у целлюлозы заметно меньше. Точно так же и ацелирование целлюлозы протекает медленнее, чем модифицированной целлюлозы, содержащей звенья альтропиранозы<sup>175</sup>.

Наличие в макромолекуле целлюлозы аномальных, более легко (по сравнению с основными) гидролизующихся группировок облегчает ее деградацию при омылении, как это показали Паксу<sup>163</sup> и Стрелихеев<sup>164</sup>.

Повышенная скорость гидролиза целлюлозы на первой стадии процесса объясняется тем, что аномальные звенья представляют собой «открытые» структуры (см. стр. 724), которые в отличие от циклических, менее устойчивы к кислотному гидролизу.

Химическая дефектность макромолекул атактических полимеров находит свое выражение также и в том, что скорость протекания химических превращений у стереорегулярных и атактических полимеров по данным Мадорского и др.<sup>176</sup> сильно отличается.

Температура, при которой полимер теряет половину своего веса при нагревании в течение 35 мин. (включая нагревание до этой температуры в

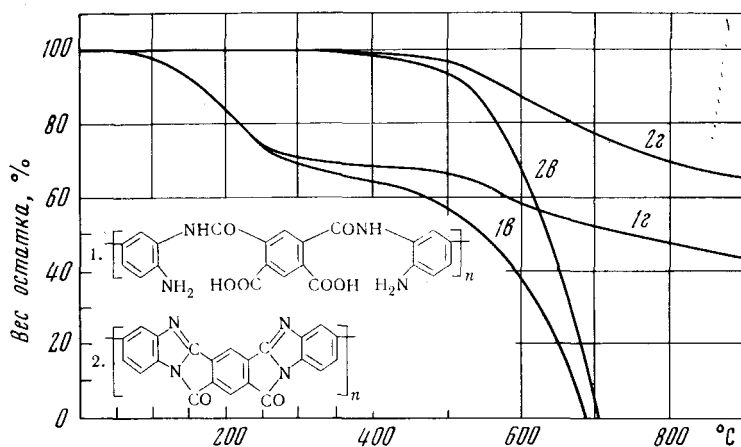


Рис. 7. Динамический термогравиметрический анализ полиамидаминокислоты (1) и полибензимидазола (2) на воздухе (а) и в атмосфере гелия (б). (Скорость нагревания 5° в мин.)

течение 15 мин), составляет: для атактического поли(пропиленоксида)  $295^\circ$  для изотактического поли(пропиленоксида)  $312^\circ$ , а энергия активации этого процесса для первого составляет  $20 \text{ ккал/моль}$  и для второго —  $45 \text{ ккал/моль}$  <sup>176</sup>.

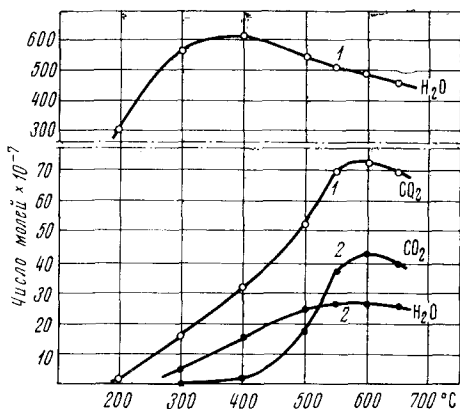


Рис. 8

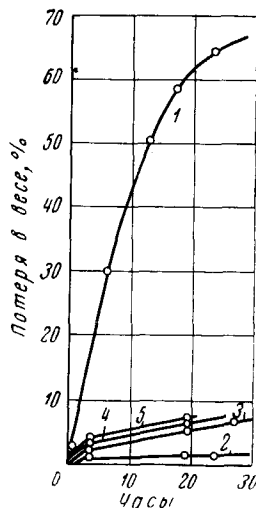


Рис. 9

Рис. 8. Выделение воды и углекислоты при пиролизе полиаминоамидокислоты (1) и пиррона (2) (в атмосфере аргона 8 мин., навеска 15 мг)

Рис. 9. Кинетика деструкции сополимеров метилметакрилата на воздухе при  $200^\circ$

1 — полиметилметакрилат; сополимеры метилметакрилата: 2 — с цитраконамидом (40%), 3 — с метилметакриламидом (40%), 4 — с метилолметакриламидом (7%), 5 — с метакриловой кислотой (15%)

Точно так же, в случае атактического полистирола энергия активации реакции пиролиза составляет  $24,5 \text{ ккал/моль}$ , а для изотактического полимера —  $42 \text{ ккал/моль}$  <sup>177</sup>.

Температурные характеристики, а именно, прежде всего термостойкость полимеров является одной из важнейших характеристик химической устойчивости полимерной структуры. Наличие дефектных звеньев в макромолекуле, представляющих остаток незавершенного процесса циклизации, приводит к понижению термостойкости полимеров <sup>1, 2</sup>. На рис. 7 приведены результаты динамического термогравиметрического анализа пиррона и соответствующей полиаминоамидокислоты <sup>127</sup>. Как видно из этого рисунка, полиаминоамидокислота является менее термостойким полимером, чем пиррон. Однако наблюдаемое различие может зависеть от преобладающего значения в первом случае реакции дегидратации. Поэтому на рис. 8 показано количество выделяющейся воды и углекислоты при разных температурах. Как видно из этого рисунка, различие наблюдается не только на примере воды, но и в случае двуокиси углерода <sup>127</sup>. Выделение двуокиси углерода из полиаминоамидокислоты не только начинается при более низкой температуре ( $200^\circ$ ), чем в случае пиррона ( $300^\circ$ ), но и количество ее у первого полимера гораздо большее. Таким образом, можно считать, что дефектность полимерной структуры, состоящая в наличии аномальных звеньев, является одной из причин понижения термостойкости полимеров <sup>1, 127, 178</sup>.

Полифенилен, полученный по Марвелу <sup>27</sup> путем дегидрирования полициклогексена-1,4, имеет низкую термостойкость, что объясняется нали-

нием в его макромолекулах неполностью ароматизированных циклогексеновых звеньев.

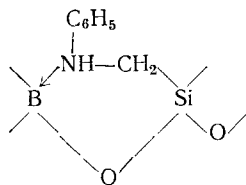
До сих пор мы видели в большинстве случаев примеры, когда присутствие аномальных звеньев ухудшает свойства полимера и поэтому является нежелательным. Однако, как мы увидим ниже, имеются также и случаи, когда аномальные звенья увеличивают термическую, термоокислительную и химическую стойкость полимера.

Наличие аномальных группировок весьма существенно влияет на скорость термической деполимеризации винильных полимеров, как это на ряде полимеров показали Долгопосок и другие исследователи<sup>179</sup>, в большинстве случаев существенно замедляя скорость деполимеризации.

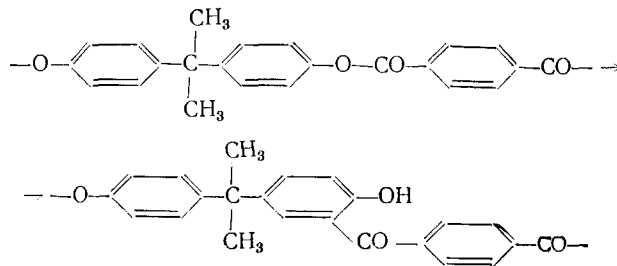
Долгопосок и др.<sup>179, 180</sup> показали, что этот эффект самонигбирования термораспада сополимеров зависит от того, что свободные радикалы, образующиеся на конце цепи, различаются по своей активности. Если радикал  $\cdots\text{B}^\bullet$  более реакционноспособен, то на отрыв звена А нужно будет затратить не только энергию, выделившуюся при присоединении мономера А, но и дополнительную, равную разности энергий обоих радикалов, т. е. энергии  $\cdots\text{B}^\bullet$  минус энергия  $\cdots\text{A}^\bullet$ . Тогда распад замедлится на стадии  $\text{—A—B—A—A—}$ . Если же радикал  $\cdots\text{B}^\bullet$  менее реакционноспособен, то распад замедлится на стадии  $\text{B—A—A—A—}$ . На рис. 9 приведены кривые кинетики деполимеризации, подтверждающие этот вывод<sup>180</sup>.

В силу этого сополимеры формальдегида также являются более термостойкими, чем гомополимер<sup>181</sup>. По этой же причине полисильфениленилосиланы термически устойчивее, чем полисилоксаны<sup>182</sup>. В этих случаях присутствие чужих звеньев играет положительную роль, повышая термическую устойчивость полимеров.

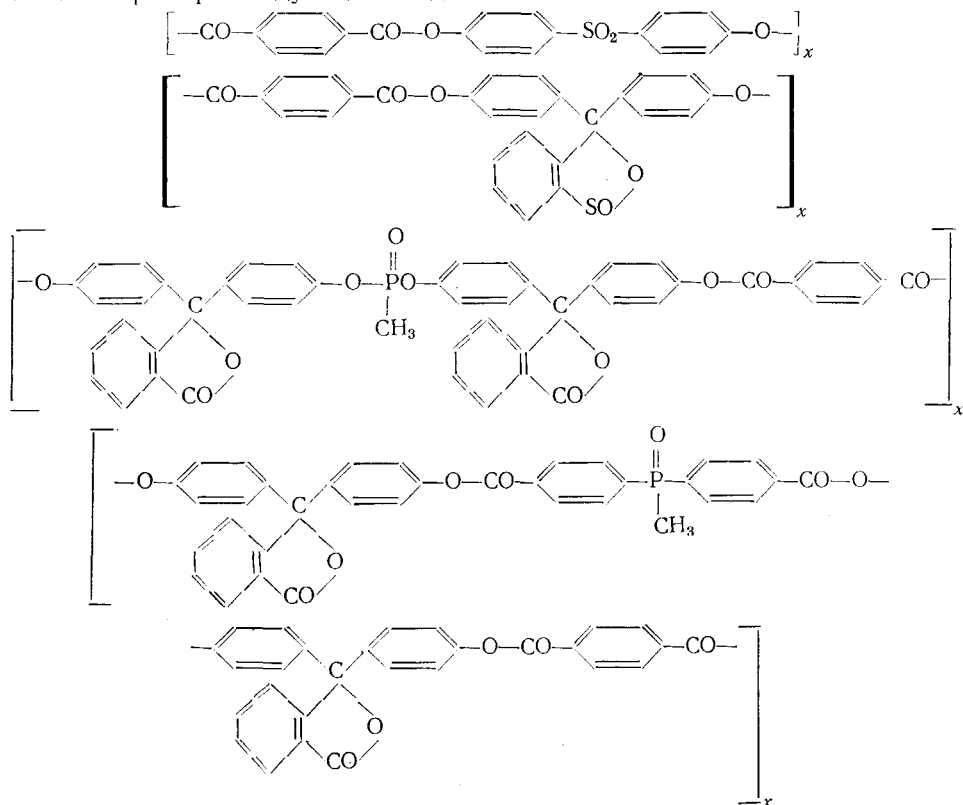
Большое значение для понимания роли аномальных звеньев имеют работы Андрианова, показавшего существенное изменение свойств полимеров при введении в их состав небольших количеств «легирующих» добавок<sup>183</sup>. Так на примере полиборорганических силиконов Андрианов<sup>184</sup> показал, что наличие фениламинометильных групп, связанных с кремнием, весьма сильно увеличивает гидролитическую стойкость сополимера вследствие образования донорно-акцепторной связи между бором и азотом по схеме:



Аналогичную картину мы наблюдаем в случае «самозащищающихся» полимеров<sup>147</sup>. Самозащищающиеся полиарилаты, под влиянием облучения или при действии катализаторов претерпевают перегруппировку Фриса, в результате которой, как показали Виноградова и др.<sup>109, 147</sup>, возникают оксифеновые звенья по реакции



Наличие оксibenзофеноновых группировок заметно повышает фотохимическую и термическую стойкость полиарилатов. Такое же повышение термостойкости наблюдается при введении в полиарилаты звеньев, содержащих сульфогруппы и фосфиновые группировки, как это было показано на примере следующих соединений:



Присутствие сульфогрупп и остатков фосфиновых кислот в указанных полиарилатах, как показали Рафигов и др.<sup>185, 186</sup>, сильно повышает их устойчивость к действию света и нагреванию.

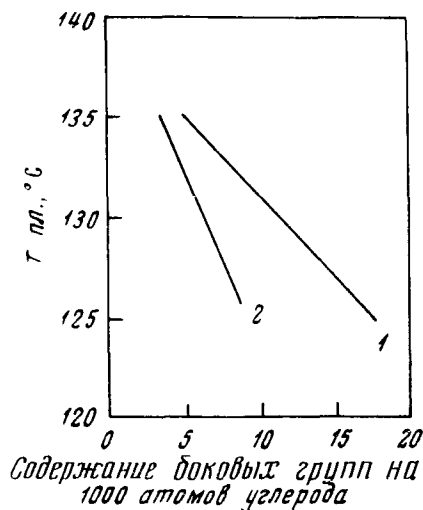
#### IV. ВЛИЯНИЕ АНОМАЛЬНЫХ ЗВЕНЬЕВ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗНОЗВЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Посмотрим теперь как изменяются физические свойства полимера под влиянием аномальных звеньев.

Физические свойства полимеров также весьма чувствительны к присутствию аномальных звеньев, поскольку они обычно нарушают упаковку полимерных цепей, чем мешают их кристаллизации и созданию наиболее плотных структур. Это очень существенно, поскольку структура полимеров является фактором, определяющим физические и, особенно, механические свойства полимеров<sup>187</sup>. Поэтому присутствие аномальных звеньев снижает механическую прочность волокон, пленок и других изделий из данного полимера и, наоборот, повышает растворимость, снижает температуру плавления и размягчения, т. е. понижает теплостойкость полимеров.

В противоположность этому бездефектные полимеры, не содержащие аномальных звеньев, очевидно, должны обеспечивать более плотную упа-

Рис. 10. Температуры плавления полиметиленов с различным содержанием метильных (1) и этильных (2) групп



ковку цепей, легкую кристаллизацию полимера, большую прочность волокон, пленок и других изделий из него, высокую теплостойкость и плохую растворимость. Некоторым подтверждением этого предположения может являться работа Престона<sup>188</sup>, показавшего, что волокна из упорядоченных сополимеров имеют более высокую механическую прочность, чем волокна из беспорядочных сополимеров с более дефектными разноразветвленными макромолекулами. Об этом же говорит и влияние боковых групп на свойства полимеров. На рис. 10 показано как зависит температура плавления сополимеров от количества боковых метильных и этильных групп. Как видно из этого рисунка, с повышением содержания боковых групп температура плавления понижается<sup>189</sup>. Причем этильные группы более эффективны в этом отношении, чем метильные.

В табл. 3 приведены физические свойства трех видов полиэтилена различной разветвленности.

Как видно из табл. 3, разветвленность полиэтилена вызывает понижение температуры плавления, плотности и кристалличности полимера.

Влияние аномальных звеньев особенно ярко проявляется в случае полимеров бутадиена и изопрена. *цис*-1,4-Полимеры обладают наиболее высокой эластичностью. Наличие *транс*-1,4 или 1,2-звеньев влияет отрицательно на их свойства.

В пользу высказанного предположения могут служить также и данные о зависимости температурных характеристик полимера, т. е. теплостойкости и термостойкости от степени дефектности его структуры. Так температура стеклования и плавления у сополимеров существенным образом

ТАБЛИЦА 3

Физические свойства различных полиэтиленов<sup>190</sup>

Свойства	Вид полиэтилена		
	полиметилен	полиэтилен высокой плотности	полиэтилен низкой плотности
Т. пл., °C	135	125	105—115
Плотность, г/см <sup>3</sup> , 20°	0,97	0,95	0,92
Кристалличность, %	95	85	60—70

зависит от количества второго мономера, введенного в состав сополимера<sup>191-193</sup>. Если ограничить себя рассмотрением только тех сополимеров, которые содержат лишь небольшие количества второго мономера, то наблюдается достаточно ясная закономерность, изображенная на рис. 11 и 12.

На рис. 11 показана зависимость температуры стеклования винильных мономеров от содержания второго мономера<sup>191</sup>. На рис. 12 показано изменение температуры плавления смешанных полиамидов от состава<sup>192, 193</sup>.

В большинстве случаев, как это видно на указанных рисунках, наблюдается понижение температур стеклования (т. с.) и плавления (т. пл.) по мере увеличения содержания второго мономера, т. е. по мере повышения количества аномальных звеньев в полимерной цепи.

Поскольку температуры стеклования и плавления являются константами, зависящими от величины межмолекулярных сил, и, следовательно, от степени упорядоченности макромолекул, то их понижение свидетельствует о том, что введение второго мономера уменьшает упорядоченность

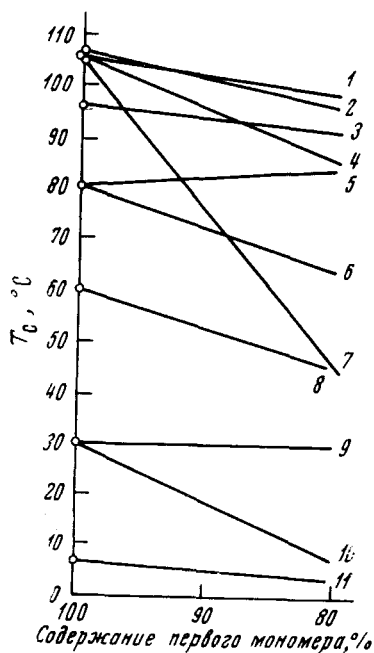


Рис. 11

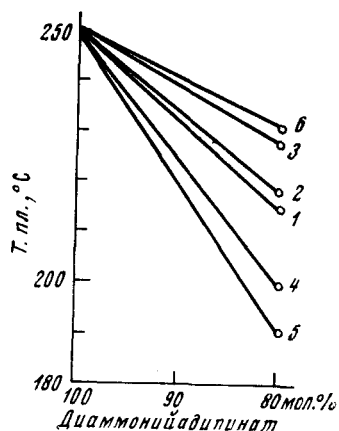


Рис. 12

Рис. 11. Зависимость температуры стеклования сополимеров от природы и количества второго мономера. Соплимеры:

1 — метилметакрилата со стиролом; 2 — акрилонитрила с метилметакрилатом; 3 — стирола с метилметакрилатом; 4 — метилметакрилата с акрилонитрилом; 5 — винилхлорида с акрилонитрилом; 6 — винилхлорида с винилацетатом; 7 — метилметакрилата с бутилакрилатом; 8 — этилметакрилата с бутилакрилатом; 9 — бутилакрилата с этилметакрилатом; 10 — бутилметакрилата с метилакрилатом; 11 — метилакрилата с бутилметакрилатом

Рис. 12. Зависимость температуры плавления смешанных полиамидов от природы и количества второго компонента. Смешанные полиамиды, полученные из гексаметилендиаммонийадипината и 1 — гексаметилендиаммонийазелаината; 2 — гексаметилендиаммонийсебацината; 3 — гексаметилендиаммонийпимелината; 4 — *m*-фенилендиаммонийадипината; 5 — *m*-толуиленидиаммонийадипината; 6 —  $\omega$ -аминоэнантовой кислоты

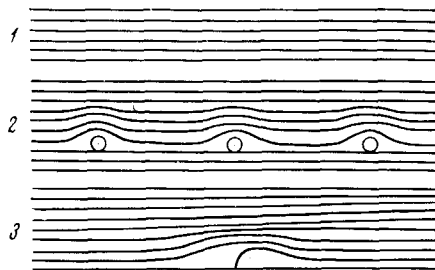
полимера и, следовательно, силы взаимодействия между макромолекулами.

Влияние химической дефектности полимерной структуры на физические свойства, как мы видели, может быть двояким, а именно, либо ослабляющим межмолекулярные силы, либо их увеличивающим. То же и в отношении жесткости макромолекул.

Очевидно, в данном случае существенным является как размер заместителя, так и его полярность.

На рис. 13 показано, как влияет аномальное звено, содержащее боковую группу или разветвление на упорядочивание макромолекул. Прост-

Рис. 13. Схема, иллюстрирующая влияние химической дефектности макромолекул на их упорядочение: 1 — бездефектные макромолекулы, 2 — макромолекулы с боковыми заместителями, 3 — макромолекулы с разветвлениями



ранственное влияние заместителя будет в какой-то мере пропорционально его величине. Конечный эффект должен зависеть также и от количества аномальных звеньев.

Влияние полярности будет, очевидно, проявляться тем отчетливее, чем больше полярность аномального заместителя по сравнению с полярностью основных заместителей, как это видно на примере сополимера винилхлорида с акрилонитрилом.

Ярким примером огромного влияния стереохимии звеньев на свойства полимера могут служить полиамиды, полученные из *цис*- и *транс*-изомерных *m*-циклогексильендиаминов и дикарбоновых кислот. На рис. 14 приведено изменение температур плавления смешанных полиамидов, содержащих различные количества *цис*- и *транс*-изомерных диаминов<sup>194</sup>. Как

видно из рис. 14, влияние стереоизомерии проявляется весьма отчетливо. Полиамиды из *транс*-диамина имеют более высокие температуры плавления.

Химическая дефектность макромолекул является также важным фактором, определяющим способность полимеров к кристаллизации. Чем большей дефектностью характеризуется данный разноразветвленный полимер, т. е. чем больше в нем аномальных звеньев и чем беспорядочнее они расположены, тем менее выражена способность кристаллизоваться при прочих равных условиях.

Имеется ряд полимеров, которые до сих пор не удалось превратить в кристаллическое состояние. Среди них в первую очередь следует называть атактические полимеры сти-

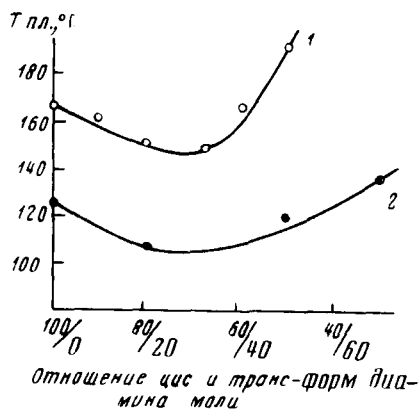
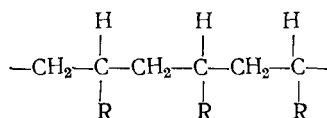


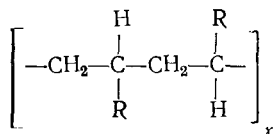
Рис. 14. Изменение температур плавления полиамидов при различном соотношении *цис*- и *транс*-форм 1,3-диаминоциклогексана:

1 — полиамиды с адипиновой кислотой; 2 — полиамиды с азелаиновой кислотой

рола, метилметакрилата, пропилена, поливинилхлорида и др. Они являются аморфными веществами, вследствие беспорядочного расположения *d*- и *l*-звеньев в их макромолекулах. В этом смысле они также являются сополимерами стереоизомерных *d*- и *l*-форм звеньев. Однако эти же звенья, будучи расположены в порядке того или иного правильного чередования, дают хорошо кристаллизующие гомополимеры, а именно изотактические полимеры:



а также регулярный сополимер *d*- и *l*-форм, а именно синдиотактический полимер, который, однако, можно рассматривать также и как гомополимер со следующим более длинным звеном:



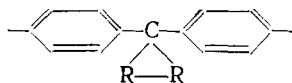
Точно также *трео*-диизотактический  $\left[ \begin{array}{cc} \text{R} & \text{R} \\ | & | \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ | & | \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_x$  и *эритро*-диизотакти-

ческий  $\left[ \begin{array}{cc} \text{H} & \text{R} \\ | & | \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ | & | \\ \text{R} & \text{H} \end{array} \right]_x$  полимеры являются гомополимерами, в то время как

дисиндиотактический полимер можно рассматривать либо как сополимер двух различных звеньев, или же как гомополимер со следующим одним,

но более длинным звеном:  $\left[ \begin{array}{cccc} \text{R} & \text{H} & \text{H} & \text{R} \\ | & | & | & | \\ -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}- \\ | & | & | & | \\ \text{H} & \text{R} & \text{R} & \text{H} \end{array} \right]_x$

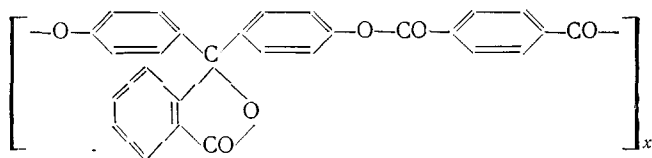
Влияние строения звена на способность к кристаллизации проявляется аналогично и в случае ряда поликонденсационных полимеров. Так, полиарилаты, являющиеся полиэфирами *бис*-фенолов и дикарбоновых кислот, содержащих циклы, включающие центральный атом углерода типа:



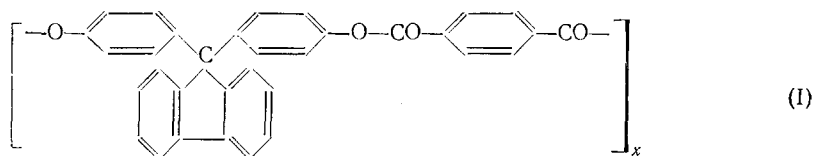
относятся к наиболее интересным «кардовым» полимерам. Они построены по принципу монисто, т. е. в каждом звене содержится атом углерода, одновременно входящий в состав полимерной цепи и бокового цикла. В зависимости от их строения, эти полиарилаты являются кристаллическими или аморфными. Полиарилаты фенолфталеина следующего строе-



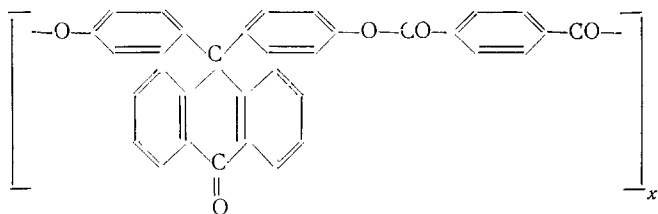
ния:



являются аморфными, не кристаллизующимися полимерами<sup>144</sup>. Для объяснения этой особенности выдвинуто предположение о том, что их строение подобно строению атактических полимеров, т. е. подобно атактическим полимерам они имеют статистическое расположение несимметричного заместителя (фталидной группы) в звене такого полиарилата, являющегося разноразветвленным полимером (см. стр. 718). В определенных условиях, вероятно, можно будет достигнуть стереорегулярного расположения этого заместителя, что приведет к образованию кристаллического полиарилата фенолфталеина. В пользу этого предположения говорит обнаруженная нами<sup>144</sup> способность к кристаллизации у полиарилатов с симметричным циклическим боковым заместителем кардового типа. Примерами подобного рода являются полиарилаты на основе 9,9-бис-(4-оксифенил) флуорена (I) и 9,9-бис-(4-оксифенил) антрона-10 (II), формулы которых приведены ниже:

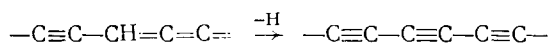


(I)



(II)

Эти полиарилаты являются кристаллическими веществами, в отличие от полиарилатов фенолфталеина. Точно так же, как показал Батчер<sup>195</sup>, полигексаметилен- $\alpha, \alpha'$ -дибутилсебагинат не кристаллизуется в отличие от кристаллического полигексаметиленсебагината. Причина этого также лежит в том, что полигексаметилен- $\alpha, \alpha'$ -дибутилсебагинат также является разноразветвленным атактическим полимером вследствие того, что исходная кислота взята в рацемической форме, поэтому он имеет нерегулярное расположение боковых бутильных групп. Соплимер, полученный из себагиновой и  $\alpha, \alpha'$ -дибутилсебагиновой кислот начинает кристаллизоваться лишь при соотношении этих кислот 5 : 1, что соответствует содержанию одной бутильной группы на каждые 54 атома в цепи полимера<sup>195</sup>. Очевидно, в этом случае наличие аномальных звеньев становится достаточно малым, чтобы не мешать кристаллизации полиэфира. Напомним также, что аномальные звенья  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{C}=\text{C}-$ , содержащиеся в карбине, при нагревании последнего до 1000° отщепляют водород, что приводит к превращению полимера в кристаллическую форму<sup>114</sup>.



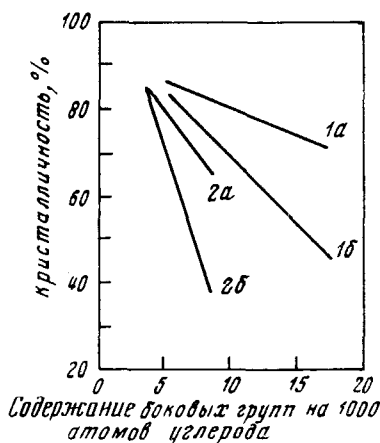


Рис. 15

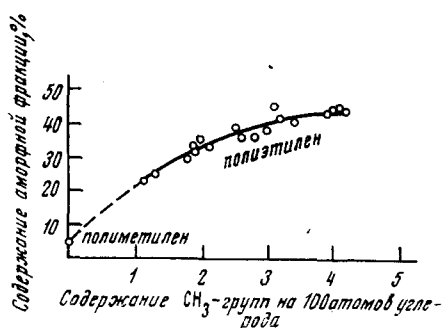


Рис. 16

Рис. 15. Кристалличность разветвленных полиметиленов, определенная с помощью дифференциального термического анализа (б) и рентгеноструктурного анализа (а): 1 — содержание боковых метильных групп, 2 — содержание боковых этильных групп

Рис. 16. Зависимость содержания аморфной части от разветвленности макромолекул полиэтилена

Вследствие этой реакции термообработка карбина приводит к повышению его кристалличности.

Зависимость кристалличности от количества аномальных группировок была подробно исследована на примере полиметиленов, содержащих различное количество боковых метильных или этильных групп, полученных сополимеризацией диазометана с диазоэтаном или диазопропаном<sup>189</sup>. На рис. 15 показана величина кристалличности полиметиленов в зависимости от количества боковых групп.

Как видно из рис. 15, этильные группы вызывают более сильное уменьшение кристалличности, чем метильные. Зависимость содержания аморфной части от разветвленности макромолекул полиэтилена показана на рис. 16.

Как видно из рис. 16, наличие разветвлений сильно повышает содержание аморфной части в полиэтилене<sup>196</sup>.

ТАБЛИЦА 4

## Свойства сополимеров

Название	Способ получения	Плотность
Полиметилена	Полимеризация диазометана	0,971
Полиметилена с боковыми группами:		
метильными	Сополимер диазометана и диазоэтана	0,939
этильными	Сополимер диазометана и диазопропана	0,952
Полиэтилена с боковыми этильными группами	Сополимер этилена с бутеном-1	0,957
Кристаллический блок-сополимер этилена и пропилена	Сополимеризация этилена и пропилена	0,917

Плотность полимеров существенно изменяется с увеличением дефектности макромолекул, т. е. с повышением содержания аномальных звеньев она обычно уменьшается. Аналогично влияет наличие разветвлений. Так, не имеющий разветвлений полиметилтен имеет плотность 0,971, малоразветвленный полиэтилен низкого давления — 0,95–0,96, а сильно разветвленный полиэтилен высокого давления 0,92–0,93 (см. табл. 4).

В табл. 4 приведены величины плотности сополимеров, полученных из диазометана и других диазоалканов<sup>189</sup>. Как видно из табл. 4, увеличение количества и длины боковых групп снижает плотность полимера.

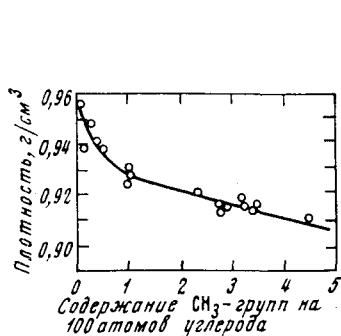


Рис. 17

Рис. 17. Зависимость плотности полиэтилена от разветвленности

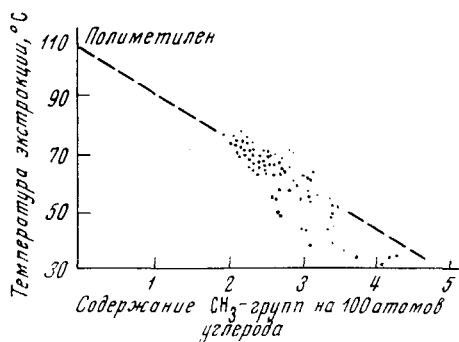


Рис. 18

Рис. 18. Зависимость температуры растворения от разветвленности макромолекул полиэтилена

Зависимость плотности полиэтилена от разветвленности показана на рис. 17. Как видно из рис. 17, увеличение содержания метильных групп приводит к понижению плотности полиэтилена<sup>197</sup>.

Растворимость полимеров также весьма чувствительна к наличию аномальных звеньев в макромолекуле. Обычно повышение содержания аномальных звеньев и их беспорядочное расположение повышают растворимость полимера. В качестве примера, иллюстрирующего эту закономерность, можно привести зависимость температуры растворимости полиметиленов, содержащих разветвленные макромолекулы от количества разветвлений<sup>16</sup>, показанную на рис. 18.

Повышение растворимости наблюдается также у многих сополимеров. Обычно гомополиамиды растворяются лишь в кислотах, фенолах и амидах кислот, а их сополимеры, смешанные полиамиды растворяются даже в водном спирте. На рис. 19 показано как изменяется растворимость смешанных полиамидов с изменением их состава<sup>198</sup>.

Таким образом, мы рассмотрели многие известные в настоящее время реакции синтеза полимеров и показали, что каждая из них сопровождается различными побочными превращениями. В результате этих реакций в макромолекуле образуются аномальные звенья, приводящие к возникновению химической дефектности макромолекулярной структуры, характерной для разноразветвленных полимеров.

Возникновение аномальных звеньев происходит не только в процессах полимеризации и поликонденсации, но и в реакциях совместной полимеризации и поликонденсации.

Различные реакции замещения в полимерной цепи также приводят к появлению аномальных звеньев и образованию разноразветвленных полимеров. Несомненно имеется возможность влиять на количество возникающих

при этом аномальных звеньев и их распределение по цепи, что является одной из важных задач синтетической полимерной химии.

Существенное значение проблемы изучения химической дефектности макромолекулярной структуры связано с тем, что она оказывает большое влияние на химические и физические свойства полимеров, как это было иллюстрировано рядом приведенных нами примеров разнотипных полимеров.

В заключение мы приходим к выводу, что приведенные примеры достаточно ясно иллюстрируют влияние различных реакций, приводящих к об-

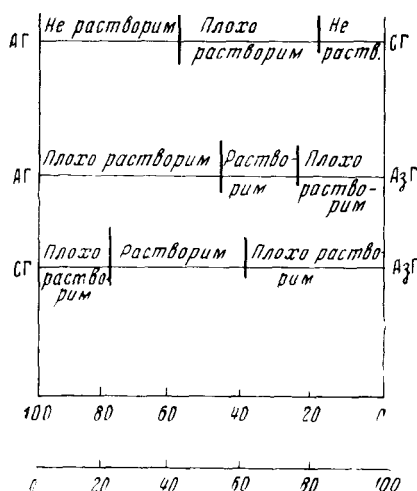


Рис. 19. Влияние состава сополимеров на их растворимость в этаноле: АГ — гексаметилендиаммонийадипинат; СГ — гексаметилендиаммонийсебацинат; АЗГ — гексаметилендиаммонийазеланат. На оси абсцисс отложено содержание компонентов, мол. %

разованию аномальных звеньев и, вследствие этого, к возникновению разнотипных полимеров, общей формулы:  $[(M)_m - (A)_n]_x$ . Эта особенность процессов полимеризации и поликонденсации, равно как и реакций замещения в цепях полимеров, до сих пор еще не подвергалась систематическому исследованию и поэтому наши знания в этой области носят еще в значительной степени случайный характер. Однако, исходя из приведенных данных, можно сделать вывод о том, что практически все реальные полимеры являются разнотипными, а полимеры *однотипные*, т. е. не содержащие аномальных звеньев, являются редким исключением. Отсюда возникает необходимость учитывать это при рассмотрении проблемы связи строения полимеров с их свойствами, так как представление о разнотипных полимерах как основном виде полимерных структур, приобретает принципиальное значение для химии полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Химическое строение и температурные характеристики полимеров, «Наука», М., 1970.
2. Там же, стр. 376.
3. В. В. Коршак, Тезисы докл. междунар. микросимпозиума по поликонденсации, Киев, 1971.
4. В. В. Коршак, Ю. Е. Дорошенко, В. А. Хомутов, Р. Д. Федорова, ДАН 200, 136 (1971).
5. В. В. Коршак, Высокомолекулярное соединение, А15, 298 (1973).
6. A. Griffith, Phil. Trans. Roy. Soc., (A), 221, 163 (1921).
7. Г. М. Бартецев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокоэластичных материалов, Химия, М. Л., 1964, стр. 15—25.
8. K. Harries, Chem. Ber., 37, 2708 (1904); 38, 1195, 3986 (1905).
9. С. В. Лебедев, ЖРФХО, 41, 1818 (1909).
10. H. Staudinger, K. Frey, W. Stark, Chem. Ber., 60, 1782 (1927).
11. C. S. Marvel, C. L. Levesque, J. Am. Chem. Soc., 60, 280 (1938).

12. H. Staudinger, A. Steinhöfer, Lieb. Ann., **517**, 30, (1935).
13. M. J. Roedel, J. Am. Chem. Soc., **75**, 6110 (1953).
14. M. J. Wisotsky, A. E. Kober, I. A. Zlochower, Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., **11**, 1035 (1970).
15. D. C. Smith, Ind. a. Eng. Chim., **48**, 1161, (1956).
16. Г. В. Банн, В сб. Полиэтилен и другие полиолефины, «Мир», М., 1964, стр. 439, 442, 464.
17. H. W. Melville, P. R. Sewell, Makromol. Chem., **32**, 139 (1959).
18. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, В сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», М., 1968, стр. 69—112.
19. Г. П. Белонозская, Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 67.
20. С. В. Лебедев, Избранные труды по органической химии, Изд-во АН СССР, Л., 1958, стр. 437.
21. А. И. Якубчик, А. А. Васильев, В. М. Жабина, Ж. прикл. химии, **17**, 107 (1944).
22. I. Kuntz, Chem. Eng. Progr., **58**, N 11, 76 (1962).
23. А. А. Коротков, К. Б. Плотровский, Д. П. Ферингер, ДАН, **110**, 89 (1956).
24. Л. М. Варданян, Нго Зуи Кыонг, Ю. В. Коршак, Б. А. Долгоплоск, Высокомол. соед., **13Б**, 19 (1971).
25. G. Natta, P. Corradini, Rend. Accad. nazl. Lincei fis., mat. e nat., **19**(5), 229 (1955).
26. Е. И. Тинякова, Т. Г. Журавлева, Т. Н. Куреньгина, Н. С. Кирикova, Б. А. Долгоплоск, ДАН, **144**, 592 (1962).
27. C. S. Marvel, G. E. Hartzell, J. Am. Chem. Soc., **81**, 448 (1959).
28. В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии, «Наука», М., 1965, стр. 51.
29. G. Natta, J. Polymer. Sci., **16**, 143, (1955).
30. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. Г. Покрикан, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1103.
31. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, Т. А. Макарова, Там же, **1958**, 1482.
32. T. D. Gallinan, J. Electrochem. Soc., **103**, 292 (1956).
33. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, М. Е. Вольпин, И. С. Колонников, ДАН, **201**, 112 (1971).
34. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, П. Ш. Буренко, Высокомол. соед., **5**, 1597 (1963).
35. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Тезисы докл. IX Конф. по общим вопросам химии и физики высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1956 г., стр. 156.
36. E. Bamberger, Lieb. Ann., **443**, 192 (1925).
37. А. П. Супрун, А. С. Шашков, Т. А. Соболева, Г. С. Семин, Т. Т. Васильева, Г. П. Лопатина, Т. А. Бабушкина, ДАН, **173**, 1356 (1967).
38. C. Aso, Y. Aito, Bull. Chem. Soc., Japan, **35**, 1426 (1962); Makromol. Chem., **58**, 195 (1962).
39. G. Natta, G. Mazzanti, G. F. Pregaglia, M. Binaghi, M. Cambini, Makromol. Chem., **51**, 148 (1962).
40. R. C. Schulz, W. Passmann, Там же, **60**, 139, (1963).
41. W. Sweeney, J. Appl. Polymer Sci., **7**, 1983 (1963).
42. Ю. В. Митин, Ю. Н. Сазонов, Г. П. Власов, М. М. Котон, Высокомол. соед., **2**, 716 (1960).
43. Н. С. Ениколопан, см.<sup>16</sup>, стр. 224.
44. N. Eda, N. Dokosy, M. Kurichaga, T. Asachaga, Кобунш Кагаку, **27**, 433 (1970).
45. H. Staudinger, E. Dreher, Lieb. Ann., **517**, 73 (1935).
46. H. Staudinger, M. Brunner, Helv. chim. Acta, **12**, 972 (1929).
47. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, И. Ф. Богомолов, Ю. Я. Гольдфарб, ДАН, **111**, 121 (1956).
48. J. P. Kennedy, J. Polymer Sci., **2A**, 5171 (1964).
49. Chem. Engng., **68**, № 26, 17, 19, (1961).
50. S. Yaguchi, M. Imamoto, J. Polymer Sci., **2B**, 1035 (1964).
51. R. O. Symcox, Там же, **2B**, 947 (1964).
52. J. P. Kennedy, L. S. Minckler, G. G. Wanless, R. M. Thomas, Там же, **2A**, 1441, 2093 (1964).
53. J. P. Kennedy, J. J. Elliott, W. Naegele, Там же, **2A**, 5029 (1964).
54. N. Grassie, W. W. Kerr, Trans. Faraday Soc., **55**, 1050 (1959).
55. Н. Д. Прищена, Ю. Я. Гольдфарб, Б. А. Кренцель, Высокомол. соед., **8**, 1658 (1966).
56. E. B. Davidson, J. Polymer Sci., **4B**, 175 (1966).
57. K. Tada, T. Saegusa, J. Furukawa, Makromol. Chem., **95**, 168 (1966).
58. T. Asachara, N. Yoda, J. Polymer Sci., **6A-1**, 2477 (1968).

59. K. Kojima, N. Yoda, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., **4A-1**, 1121 (1966).
60. J. C. Salamone, B. Snider, W. L. Fritch, Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., **11**, 652 (1970).
61. T. Asachara, K. Ikeda, N. Yoda, J. Polymer Sci., **6A-1**, 2489 (1968).
62. T. Asachara, N. Yoda, Там же, **B4**, 921 (1966).
63. T. Asachara, Там же, **7A-1**, 679 (1969).
64. N. Yoda, C. S. Marvel, Там же, **A3**, 2229 (1965).
65. A. Konishi, N. Yoda, C. S. Marvel, Там же, **A3**, 3833 (1965).
66. C. S. H. Chen, N. Colthup, W. Deichert, R. L. Webb, Там же, **45**, 247 (1960).
67. Y. Tsuda, Bull. Chem. Soc., Japan, **34**, 1046 (1961).
68. H. Beck, F. Plümer, Plaste und Kautschuk, **17**, № 2, 80 (1970).
69. X. Собыуэ, Е. Табата, Химия и технол. полим. **1963**, № 1, 88.
70. В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии, «Наука», М., 1965, стр. 136—139.
71. G. Bier, A. Gumboldt, G. Schleitzer, Makromol. Chem., **58**, 43, (1962).
72. В. В. Америк, Ф. И. Якобсон, Б. А. Кренцель, Пласт. массы, **1969**, № 8, 10.
73. H. Staudinger, W. Heuer, Ber., **67**, 1164 (1934).
74. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Е. Л. Баранов, Пласт. массы, **1965**, № 12, 3.
75. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Равновесная поликонденсация, «Наука», М., 1968.
76. V. V. Korshak, Pure Appl. Chem., **12**, 101 (1966).
77. В. В. Коршак, Усп. химии, **35**, 1030 (1966).
78. В. В. Коршак, см.<sup>18</sup>, стр. 127.
79. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Высокомол. соед., **A13**, 367 (1971).
80. W. W. Korszak, S. W. Winogradowa, E. S. Krongaus, K. K. Mozgowa, Polymery, **15**, 374 (1970).
81. V. V. Koršak, J. Prakt. Chem., **313**, 422 (1971).
82. V. V. Koršak, Faserforschung und Textiltechnik, **22**, 216 (1971).
83. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Неравновесная поликонденсация «Наука», М., 1972 г.
84. R. C. Schulz, Faserforschung und Textiltechnik, **22**, 215 (1971).
85. В. В. Коршак, Т. А. Бабушкина, В. А. Васнев, С. В. Виноградова, А. В. Васильев, Г. К. Семин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 1921.
86. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, см.<sup>75</sup>, стр. 179, 183.
87. Б. А. Максоров, В сб. Вопросы изоляции в электротехнике (Труды конфер. по электронизоляционным материалам), М.—Л., Изд. Всес. энергетич. комитета, 1930, стр. 128.
88. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Синтетические гетероцепные полиамиды, Изд. АН СССР, М., 1962 г., стр. 118.
89. J. R. Winfield, J. T. Dickson, Англ. пат. 578079 (1946); Chem. Zbl., **118**, 4813 (1947).
90. H. Staudinger, H. Schmidt, J. Prakt. Chem., **155**, 129 (1940).
91. S. Knödler, W. Funke, K. Hamann, Makromol. Chem., **53**, 212 (1962).
92. С. Ордельт, Высокомол. соед., **4**, 1110 (1962).
93. Г. С. Петров, В сб. Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, М., Изд. АН СССР, 1952 г., стр. 68.
94. Y. Tsuzuki, Bull. Chem. Soc., Japan, **10**, 17 (1935).
95. G. Champetier, Chim. Ind., **88**, 599 (1962).
96. G. Champetier, B. Chanvel, M. Lavalou, С. г., **252**, 4081 (1961).
97. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Лу И-нань, Высокомол. соед., **2**, 984 (1960).
98. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 551.
99. О. Я. Федотова, М. А. Аскаров, Л. Н. Седов, ЖОХ, **28**, 775 (1958).
100. G. Meacock, J. Appl. Chem., **4**, 172 (1954).
101. В. Камербек, мл., G. H. Kross, мл., W. Grolle, Soc. Chem. Ind. (London), Monograph, **13**, 357 (1961); С. А., **56**, 6153 (1962).
102. P. R. Thomas, Kurzmitteilungen, Symposium über Makromoleküle in Wiesbaden, Bundesrepublik Deutschland, Oktober 1959, Sektion IV, Vortrag IV, Verlag Chemie, 1959.
103. V. Jasse, С. г., **C271**, 346 (1970).
104. О. Я. Федотова, М. И. Штильман, И. П. Лосев, В. М. Богданова, Т. В. Зеленская, В сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, М., Изд. АН СССР, 1964, г., стр. 139.
105. В. Д. Майборода, Л. А. Дацкевич, Высокомол. соед., **6**, 1907 (1964).
106. L. Turunen, Ind. Eng. Chem. (Prod. Res. and Developm.), **1**, 40 (1962).
107. M. Lavalou, Ann. Chim. (France), **6**, 835 (1961).
108. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, см.<sup>75</sup>, стр. 181.
109. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. А. Силинг, Высокомол. соед., **8**, 1608 (1966).
110. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев, Т. И. Митайшвили, Там же, **A12**, 1113 (1970).

111. H. Schnell, *Angew. Chem.*, **68**, 633 (1956).
112. H. Schnell, *Chemistry and Physics of Polycarbonates*, New York — London — Sydney, Interscience, 1964.
113. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, *ДАН*, **208**, 98 (1973).
114. В. В. Коршак, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, В. И. Касаточкин, *Вестник АН СССР*, **1968**, № 9, 89.
115. Д. Г. Вальковский, С. Л. Сосин, В. В. Коршак, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1963**, 1319.
116. В. В. Коршак, см. <sup>28</sup>, стр. 131.
117. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, *Высокомол. соед.*, **14A**, 1036 (1972).
118. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, А. А. Изынеев, Т. Н. Шишкина, *Высокомол. соед.*, **6**, 901 (1964).
119. H. Vogel, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **50**, 511 (1961).
120. Н. А. Адлова, М. М. Котон, Л. К. Прохорова, *ДАН*, **166**, 91 (1966).
121. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, А. А. Изынеев, *Там же*, **149**, 104 (1963).
122. А. А. Изынеев, В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1963**, 1828.
123. И. Б. Рабинович, А. П. Мочалов, Л. И. Павлинов, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, *ДАН*, **198**, 597 (1971).
124. M. M. Tessler, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 2521 (1966); *Polymer Preprints*, **8**, 152 (1967).
125. F. Dawans, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 3549 (1965).
126. Э. И. Телешев, Н. Б. Фельдблюм, А. Н. Праведников, *Высокомол. соед.*, **10A**, 422 (1968).
127. B. Sillon, A. Reboul, C. r., **C262**, 471 (1966).
128. V. L. Bell, G. F. Pezdirtz, *J. Polymer Sci.*, **3B**, 977 (1965).
129. Э. Н. Телешов, А. П. Праведников, *ДАН*, **172**, 1347 (1967).
130. J. K. Stille, E. Mainen, *J. Polymer Sci.*, **B4**, 39 (1966).
131. R. Wolf, M. Okada, C. S. Marvel, *Там же*, **6A-1**, 1503 (1968).
132. M. Okada, C. S. Marvel, *Там же*, стр. 1259.
133. S. D. Bruck, *Polymer*, **6**, 49 (1965).
134. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, А. И. Павлов, *Высокомол. соед.*, **8**, 1599 (1966).
135. C. S. Marvel, D. J. Kasey, *J. Org. Chem.*, **24**, 957 (1959).
136. К. А. Андрианов, Г. А. Кураков, Ф. Ф. Сушенцова, В. А. Мягков, В. А. Авиллов, *Высокомол. соед.*, **7**, 1477 (1965).
137. К. А. Андрианов, *ДАН*, **140**, 1310 (1961).
138. С. А. Павлова, В. И. Пахомов, И. И. Твердохлебова, *Высокомол. соед.*, **6**, 1275 (1964).
139. J. F. Brown, мл., L. H. Vogt, мл., P. I. Prescott, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1120 (1964).
140. Е. Б. Тростянская, П. Б. Бабаевский, *Усп. химии*, **40**, 132 (1971).
141. Г. Шампетье, В сб. *Химия лаков, красок и пигментов*, М., Госхимиздат, 1960, стр. 19.
142. M. Gordon, T. G. Parker, V. B. Temple, *Faserforschung und Textiltechnik*, **22**, 215 (1971).
143. В. С. Киселев, А. М. Лубман, *Ж. прикл. химии*, **22**, 104, 115 (1949).
144. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, *Высокомол. соед.*, **4**, 339 (1962).
145. С. Н. Ушаков, *Поливиниловый спирт и его производные*, Изд. АН СССР, М.—Л., 1960, стр. 272.
146. З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина, *Химия целлюлозы и ее спутников*, Госхимиздат, М., 1953, стр. 285, 342.
147. V. V. Korshak, C. V. Vinogradova, S. A. Siling, S. R. Rafikov, Z. Ya. Tomina, V. V. Rode, *J. Polymer Sci.*, **7A-1**, 157 (1969).
148. F. H. Winslow, W. O. Baker, N. S. Jager, *Proc. First and Second Conferences on Carbon*, February, 1956, стр. 93.
149. В. В. Коршак, В. А. Замятина, *Ж. прикл. химии*, **14**, 809 (1941).
150. В. В. Коршак, В. А. Замятина, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1946**, 106.
151. С. Е. Бреслер, М. М. Котон, А. Т. Осминская, А. Г. Попов, М. И. Савицкая, *Высокомол. соед.*, **1**, 1070 (1959).
152. В. А. Замятина, Докт. диссерт., ИХЭОС АН СССР, М., 1970, стр. 121.
153. C. S. Marvel, C. E. Denoon, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1045 (1938).
154. F. M. Rugg, J. J. Smidt, R. G. Vason, *J. Polymer Sci.*, **13**, 535 (1954).
155. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, *Высокомол. соед.*, **1**, 1364 (1959); **2**, 957 (1960).
156. C. S. Marvel, J. H. Sampel, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3241 (1939).
157. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, *ДАН*, **97**, 675 (1954).

158. P. Kresse, *Faserforschung und Textiltechnik*, **11**, 353 (1960).  
159. В. В. Коршак, В. В. Голубев, Г. В. Карнова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1958**, 88.  
160. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. М. Тепляков, Ю. А. Черномордик, *ДАН*, **147**, 1365 (1962).  
161. B. C. Carlson, *SPE J.*, **17**, 265 (1961).  
162. M. Dole, D. C. Milner, T. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4809 (1957).  
163. E. Racsu, *J. Polymer Sci.*, **2**, 565 (1947).  
164. А. А. Стрепихеев, *ДАН*, **67**, 471 (1949).  
165. А. Н. Белозерский, *Нуклеиновые кислоты и их биологическое значение*, «Знание», М., 1961.  
166. Р. Л. Берг, С. Н. Давиденков, *Наследственность и наследственные болезни человека*, «Наука», М., 1971, стр. 26—35.  
167. H. C. Beachell, G. W. Tarbet, *J. Polymer Sci.*, **45**, 451 (1960).  
168. L. A. Wall, S. Straus, *Там же*, **44**, 313 (1960).  
169. Л. Уолл, С. Страус, В сб. *Полиэтилен и другие полиолефины*, «Мир», М., 1964, стр. 392.  
170. A. D. McLaren, E. J. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1134 (1946).  
171. N. Murayama, Y. Amagi, *J. Polymer Sci.*, **B4**, 115 (1966).  
172. R. E. Naylor, S. W. Lasozki, *Там же*, **44**, 1, (1960).  
173. C. S. Marvel, J. C. Cowan, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3156 (1939).  
174. Л. П. Ткачева, Г. Г. Френкель, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин, *Высокомол. соед.*, **13Б**, 57 (1971).  
175. И. Л. Войтенко, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин, *Там же*, **13Б**, 66 (1971).  
176. S. L. Madorsky, S. Straus, *J. Polymer Sci.*, **36**, 183 (1959).  
177. H. H. G. Jellinek, В сб. *The Stereochemistry of Macromolecules*, New York, Marcel Dekker, 1968, p. 389.  
178. В. В. Коршак, *Химическое строение и температурные характеристики полимеров*, «Наука», М., 1970, стр. 376—379.  
179. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, *Хим. пром.*, **1961**, № 11, 52.  
180. Г. П. Белоновская, С. Е. Бреслер, Б. А. Долгоплоск, А. Т. Осьминская, А. Г. Попов, *ДАН*, **128**, 1179 (1959).  
181. V. Jaacks, *Makromol. Chem.*, **84**, 250 (1965).  
182. T. Wada, M. Ishizaka, I. Iwamatsu, K. Kawazumi, *J. Chem. Soc., Japan, Ind. Chem. Sect.*, **66**, 631 (1963).  
183. К. А. Андрианов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1969**, 123.  
184. К. А. Андрианов, В. С. Тихонов, А. М. Хананашвили, Хань-Эньцзе, Хань-Шу-юй, *Пласт. массы*, **1962**, № 12, 25; *Итоги науки. Хим. науки* 8. *Химия и технол. синтетич. высококом. соед. Гетероцепные полимеры*, «Наука», М., 1966, стр. 51.  
185. С. Р. Рафиков, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, З. Я. Фомина, Б. В. Локшин, В. В. Родэ, *Высокомол. соед.*, **8**, 2189 (1966).  
186. С. Р. Рафиков, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, З. Я. Фомина, *Там же*, **9А**, 98 (1967).  
187. К. Е. Perepelkin, *Faserforschung und Textiltechnik*, **22**, 171 (1971).  
188. J. Preston, *Там же*, **22**, 153 (1971).  
189. В. Ке, *J. Polymer Sci.*, **61**, 47 (1962).  
190. D. W. Aubrey, В сб. *Addition Polymers: formation and characterization*, London, Butterworths, 1968, стр. 264.  
191. Karl-Heins Illers, *Ber. Bunsenges., Phys. Chem.*, **70**, 353 (1966).  
192. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1955**, 163, 550.  
193. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, *Там же*, **1956**, 100.  
194. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, З. В. Романова, *Высокомол. соед.*, **1**, 521 (1959).  
195. H. Batzer, *Makromol. Chem.*, **10**, 13 (1953).  
196. R. B. Richards, *J. Appl. Chem.*, **1**, 370 (1951).  
197. В. С. Шифрина, Н. Н. Самосатский, *Полиэтилен (получение и свойства)* Гос. научно-техн. изд-во хим. лит., Л., 1961, стр. 49.  
198. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1958**, 344.