

УДК 547.914

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДАМИ МОДИФИКАЦИИ

B. B. Коршак

Рассмотрено современное состояние процессов синтеза полимеров методами модификации. Обсуждены особенности протекания реакций модификации полимеров, определяемые их макромолекулярной спецификой. Показана применимость концепции о разнозначности для полимеров, получаемых путем модификации. Выявлены типичные группы реакций модификации природных и синтетических полимеров и их особенности. Рассмотрены закономерности таких реакций, протекающих путем замещения, структурирования, деструкции, присоединения, отщепления, изомеризации и обмена. Показана перспектива развития процессов модификации как ведущего направления в области синтеза полимеров.

Библиография — 130 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2286
II. Особенности протекания реакций модификации полимеров	2287
III. Разнозначность полимеров, получаемых путем модификации	2292
IV. Типичные реакции химической модификации полимеров	2294

I. ВВЕДЕНИЕ

Модификация полимеров представляет один из путей синтеза высокомолекулярных соединений, который наряду с полимеризацией и поликонденсацией уже давно используется для получения полимеров.

Если реакции полимеризации и поликонденсации представляют собой процессы, основанные на превращении мономеров в полимеры, то третий путь — модификация — это процесс, основанный на превращении одних полимеров в другие (см. рис. 1).

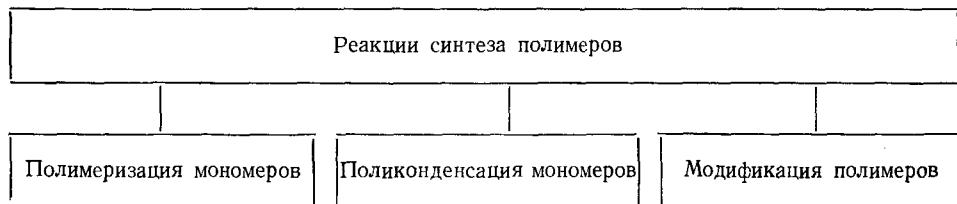


Рис. 1. Различные процессы синтеза полимеров

Следовательно, химическая модификация полимеров представляет собой такой процесс, в котором исходный полимер подвергается физическим или химическим воздействиям, в результате чего он превращается в новый полимер иного химического строения*.

Впервые реакция модификации полимеров была осуществлена французским ученым Браконно, который в 1833 г. получил нитроцеллюлозу

* В соответствии с этим определением сополимеризацию мономеров не следует относить к процессам химической модификации полимеров.

действием азотной кислоты на целлюлозу¹. Затем реакции подобного рода были осуществлены на ряде природных полимеров. Были получены различные производные целлюлозы, крахмала, белков, каучука и других природных полимеров². Впоследствии реакциям модификации стали все чаще подвергать также и такие синтетические полимеры, как поливинилхлорид, полистирол, полиэтилен и другие².

Такое широкое применение реакций модификации объясняется тем обстоятельством, что исходные полимеры по комплексу своих свойств не отвечают всем требованиям практики. Так, многие полимеры нерастворимы, и путем модификации их можно превратить в растворимые высокомолекулярные соединения. Ярким примером такого рода является целлюлоза, эфиры которой хорошо растворимы в органических растворителях; хлорированные поливинилхлорид и полиэтилен становятся хорошо растворимыми. Введение в полистирол карбоксильных групп сообщает кислотные, а аминогруппы — основные свойства, необходимые для ионитов. Введение азотноэфирных групп в целлюлозу придает ей взрывчатые свойства. Введение в полимеры фосфорнокислых групп, а также хлора, фтора, брома и некоторых других элементов делает их негорючими.

Таким образом, модификация полимеров является весьма универсальным методом, позволяющим в широком диапазоне изменять в желаемом направлении физические и химические свойства полимеров. Благодаря этому в настоящее время модификация полимеров стала одним из важных путей, с помощью которых осуществляют синтез большого количества полимеров как в лаборатории, так и в промышленности. В промышленности процессы модификации находят широкое применение для синтеза ряда таких многотоннажных полимеров, как нитроцеллюлоза, ацетилцеллюлоза и другие сложные и простые эфиры целлюлозы, поливиниловый спирт, ацетали поливинилового спирта, хлорированный поливинилхлорид, хлорированный и сульфохлорированный полиэтилен и другие. Несомненно, в будущем процессы модификации приобретут еще большее применение в промышленности.

Цель данного обзора — нарисовать картину современного состояния процессов модификации и предвидимые перспективы их использования. В начале обзора рассмотрены особенности реакций модификации полимеров, определяемые прежде всего их макромолекулярной природой. Особого внимания заслуживает такая характеристика полимеров, как разнозвездность, которая во многом определяет присущий им комплекс физических и химических свойств. Далее приведены типичные реакции, используемые в настоящее время для модификации полимеров.

II. ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

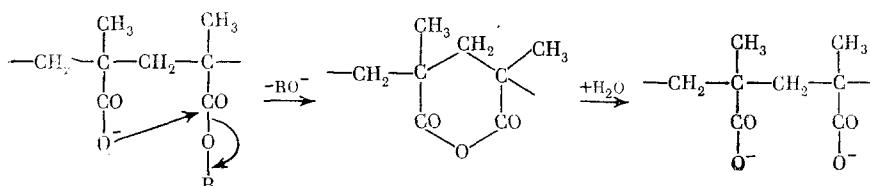
Характерной особенностью процессов модификации полимеров является то обстоятельство, что все реакции такого рода, как правило, протекают не полностью и сопровождаются побочными реакциями, что весьма существенно сказывается на ходе процесса и его результатах. Причиной этого является влияние ряда существенных физических и химических факторов, проявляющихся своеобразно в различных реакциях модификации полимеров. К числу таких факторов относятся влияние природы реагентов и катализаторов, строения и кристалличности полимеров, температуры, природы растворителя и другие. Поэтому в конечном счете в результате реакций образуется смесь различных по своему строению макромолекул, каждая из которых содержит различные звенья в разнообразных сочетаниях. В итоге полученный полимер является химически неоднородным, т. е. разнозвездным³.

Следовательно, реакции в полимерной цепи подчиняются значительно более сложным закономерностям, чем аналогичные реакции низкомолекулярных соединений. Это объясняется тем, что здесь существенную роль играет не только строение реагирующих групп, но и ряд специфических влияний, определяемых макромолекулярной природой одного или обоих реагентов. Среди этих влияний принято выделять, как наиболее существенные, эффект цепи, эффект соседней группы, конформационные, конформационные, электростатические и надмолекулярные эффекты³⁻⁵.

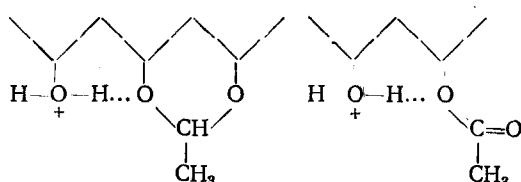
Взаимное пространственное расположение различных групп в цепи полимера оказывает существенное стерическое или электростатическое (полярное) влияние на их реакционную способность. Это влияние может проявляться как в активировании соседних групп, так и в их пассивировании. Повышение скорости реакции под влиянием соседней группы, известное под названием «анхимерная помощь», проявляется главным образом тогда, когда возможно образование 5- или 6-звенных колец. Так, оно наблюдается у эфиров янтарной кислоты. Точно так же вследствие пространственной близости соседней группы изотактический полиметилметакрилат гидролизуется быстрее, чем синдио- или атактический полимеры, поскольку в изотактическом полимере соседние функциональные группы расположены наиболее благоприятно для их взаимодействия друг с другом, протекающего с образованием промежуточного циклического ангидрида^{6,7}. Функция композиционного распределения образующихся полимеров рассмотрена в ряде исследований^{8,9}.

Как мы уже указывали, одной из причин образования аномальных звеньев в процессах модификации полимеров является влияние соседних, уже прореагировавших звеньев («эффект» соседа)¹⁰.

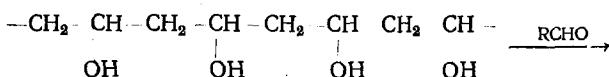
Характерным примером ускорения реакции за счет «эффекта соседа» является омыление сополимера метакрилата с метакриловой кислотой¹¹:

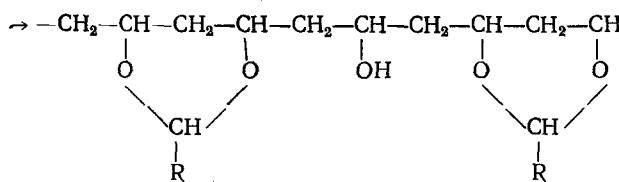


В случае частично омыленного поливинилацетата или поливинилацетала это взаимодействие осуществляется через образование цикла с помощью водородной связи¹², облегчающей омыление ацеталей и ацетатов за счет повышения их реакционной способности¹³ по схеме:



За счет «эффекта соседа» при замещении исходных групп поливинилового спирта в случае ацеталирования при действии альдегидов не происходит полного замещения всех гидроксилов. По подсчетам Флори¹⁴, около 13,53% гидроксилов должно остаться незамещенными:



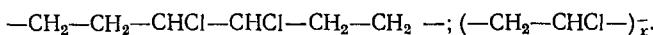


В качестве другого примера может быть взят полиэтилен, который легко хлорируется до содержания хлора 60%, затем реакция замедляется и после достижения 73% хлора прекращается, хотя теоретически содержание его могло бы достигать 85,5%¹⁵. Это объясняется тем, что образования групп CCl_2 не происходит, а первый этап протекает с образованием групп $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ до содержания хлора 56,8%. Следующий этап заключается в образовании групп $-\text{CHCl}-\text{CHCl}-$ до содержания хлора 73,2%, после чего реакция хлорирования прекращается. Замедляющее влияние атомов хлора в группах $-\text{CHCl}-$ на хлорирование соседних CH -групп объясняется индукционным эффектом^{13, 16}.

Таким образом, в реакциях замещения «эффект соседа», так же как пространственное и электростатическое влияние исходных боковых групп, играет существенную роль¹³.

Известны примеры, когда различные эффекты накладываются друг на друга. Так, щелочной гидролиз полиметакриламида не доходит до конца¹⁷, а сополимер метакриламида с метакриловой кислотой омыляется тем труднее, чем меньше в нем метакриламида¹⁸. Потеря реакционной способности амидными группами в этих случаях происходит как вследствие их блокирования двумя ионизованными карбоксильными группами, так и в результате электростатического отталкивания последними катализирующих гидролиз гидроксильных ионов¹⁹.

Следует обратить внимание на то, что для полной характеристики образующегося в результате химической модификации полимера важно установить не только наличие аномальных звеньев и их количество, но и порядок расположения этих звеньев в макромолекуле полимера. Так, в случае вулканизированных каучуков их морозостойкость и физические свойства определяются не только соотношением *цис*- и *транс*-звеньев, но и порядком расположения их в макромолекулах²⁰. Еще одним примером является хлорированный полиэтилен, содержащий 56% хлора, который заметно отличается по своим свойствам от поливинилхлорида с тем же содержанием хлора²¹. В первом случае мы имеем нерегулярное, а во втором регулярное расположение атомов хлора, как это видно на формулах этих полимеров:



Полиэтилен, хлорированный в растворе четыреххлористого углерода и в водной суспензии, имеет различное расположение атомов хлора и при равном содержании последнего эти два вида полимеров заметно различаются в свойствах²².

Найдено, что изотактический полиакрилонитрил при гидролизе превращается в атактический полимер²³, а полиметакриловые эфиры гидролизуются без изменения конфигурации²⁴, что определенным образом иллюстрирует влияние пространственной структуры на химические свойства этих полимеров и особенно на строение продуктов их превращения.

При рассмотрении причин, вызывающих химическую неоднородность получаемых продуктов, т. е. образование разнозвездных полимеров, следует иметь в виду, что не последнюю роль при этом играет физическая структура исходного полимера^{25, 26}. Ее роль особенно существенна в том

случае, когда реакция протекает в гетерогенной системе. Последнее необходимо, когда не найдено подходящего растворителя для проведения данной реакции или когда необходимо сохранить первоначальную форму полимера, как, например, при обработке волокон и пленок. Наконец, в последнее время все более и более существенное значение приобретает тенденция к проведению процессов производства полимеров с возможно полным устранением всяких растворителей. Наряду с экономическими и экологическими причинами это связано с тем, что реакции в растворе чувствительны к природе растворителя и к свойствам раствора, что может существенно отражаться на полноте превращения и на строении образующихся продуктов модификации.

Существенна также и совместимость полимеров, поскольку по мере протекания реакции их состав изменяется очень значительно, в соответствии с чем изменяются и свойства полимеров. Несовместимость может вызвать разделение фаз или свертывание цепей. Последнее приводит к тому, что реакция локализуется на поверхности компактных клубков или становится диффузионно-контролируемой. Таким образом, изменяется доступность функциональных групп полимера для низкомолекулярного реагента, что сказывается на полноте реакции модификации и строении образующегося продукта²⁷.

Заметное влияние на результат реакции замещения в макромолекулах оказывают также такие факторы, как надмолекулярная структура полимеров, ориентация макромолекул в растворе, растворимость и совместимость полимеров и реагентов в растворах.

Влияние надмолекулярной структуры полимера при проведении реакции в гетерогенной системе, когда твердый полимер подвергается воздействию жидкых реагентов, связано с тем обстоятельством, что скорость и полнота превращения зависят от скорости диффузии жидкого реагента в глубь полимерной структуры. Эта диффузия легче протекает в аморфном полимере и в аморфных областях кристаллических полимеров. Макромолекулы, которые находятся в аморфных областях, будут быстрее вступать в реакцию и полнее подвергаться химическим воздействиям по сравнению с макромолекулами, находящимися в упорядоченном, кристаллическом состоянии.

Реакции гидролиза полиэтилентерефталата²⁸, хлорирования²⁹ и окисления³⁰ полиэтилена; прививки стирола на полiamиды³¹, гетероциклизации полигидразидов в полиоксадиазолы³² протекают значительно легче в аморфных областях, чем в кристаллических, так как ориентация полимерных цепей в кристаллических областях затрудняет как доступ реагентов к макромолекулам, так и взаимодействие функциональных групп макромолекул между собой.

В случае реакций сульфохлорирования полиэтилена показано, что количество сульфогрупп, вступивших в полимер, соответствует степени кристалличности, определенной рентгенографическим способом³³. В случае целлюлозы найдено, что степень ацетилирования также сильно зависит от надмолекулярной структуры и морфологического строения исходной целлюлозы^{25, 34}. Степень кристалличности целлюлозы оказывается не только на распределении замещенных групп по цепи макромолекулы, но и влияет на направление замещения в глюкозных остатках. Так, хотя первичная гидроксильная группа у шестого атома углерода более реакционноспособна, однако при гетерогенном ксантогенировании замещение происходит преимущественно у менее реакционноспособных вторичных гидроксильных групп при втором или третьем атомах углерода. Это объясняется тем, что гидроксим у шестого атома углерода блокирован вследствие внутри- и межмолекулярных водородных связей^{35, 36}.

Исследование окисления и хлорирования изотактического поли-4-метилпентена показало, что эти процессы протекают преимущественно в местах перегиба цепей, так как вследствие внутренних напряжений здесь требуется наиболее низкая энергия активации³⁷.

Большое значение имеет также природа реагентов. Так, уксусный ангидрид, азотная кислота реагируют со всеми гидроксилами целлюлозы, а тритилхлорид только с первичными³⁸. Играет существенную роль и температура реакции. Все возможные реакции модификации полимеров

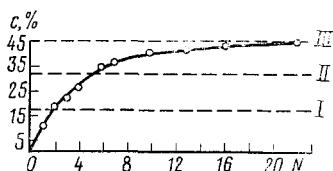


Рис. 2

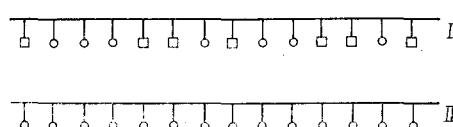


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость содержания метоксильных групп (*c*) в метилированной целлюлозе от числа повторных обработок I — монометилцеллюлоза; II — диметилцеллюлоза; III — триметилцеллюлоза. Сплошной кривой показано изменение содержания метоксильных групп в образце

Рис. 3. Расположение заместителей в макромолекуле при различных степенях замещения функциональных групп; I — частичное, нерегулярное замещение у разнозвездных полимеров, II — полное замещение

легче протекают при температурах выше точки стеклования полимеров³⁹.

В связи с указанными особенностями реакций в гетерогенных системах при химической модификации стараются перевести полимеры в раствор или же хотя бы иметь их в форме геля, т. е. в набухшем состоянии, что облегчает протекание процесса замещения^{40—42}.

Реакции замещения в растворе, т. е. в гомогенной системе протекают быстрее и приводят к более полному замещению функциональных групп и более равномерному расположению замещающих групп по цепи, чем в случае гетерогенной системы. Так, ацетилирование поливинилового спирта в гомогенном растворе позволяет получить практически полностью замещенный продукт, в то время как при ацетилировании в гетерогенной системе остается значительное количество незамещенных гидроксильных групп⁴². В ацетате целлюлозы, полученном в гомогенных условиях, распределение свободных гидроксильных групп и соответственно ацетильных более регулярно, чем в ацетате, полученном в гетерогенных условиях⁴³.

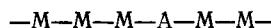
Ввиду того, что однократная обработка полимера реагентом не приводит к полному замещению, необходимо ее многократно повторять. На рис. 2 показано, как зависит содержание метоксильных групп в метилированной целлюлозе от количества повторных обработок⁴⁴.

Как уже отмечалось, реакции модификации полимеров никогда не протекают полностью, поэтому в результате их образуются разнозвездные полимеры, содержащие наряду с конечными и промежуточными звеньями также и исходные звенья. Исследование полученных полимеров показывает, что заместители обычно располагаются беспорядочно вдоль полимерной цепи. На рис. 3 изображено расположение заместителей при различных степенях замещения.

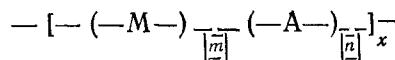
III. РАЗНОЗВЕННОСТЬ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПУТЕМ МОДИФИКАЦИИ

Одной из особенностей реакций модификации является неполное протекание процесса, вследствие чего какая-то часть исходных функциональных групп не вступает в превращение и сохраняется в неизменном виде. Наряду с этим могут протекать разнообразные побочные превращения, также приводящие к образованию звеньев иной химической природы и к возникновению химической неоднородности макромолекул, обозначаемой как разнозвенность полимеров⁴⁵⁻⁴⁸.

Разнозвенные полимеры, получающиеся в результате протекания различных реакций модификации, отличаются наличием в макромолекуле аномальных звеньев, т. е. являются химически неоднородными. Если строение нормального однозвенного полимера можно выразить обычной формулой $-\left(-M\right)_z-$, то в случае разнозвенного полимера в его макромолекуле содержатся аномальные звенья А:

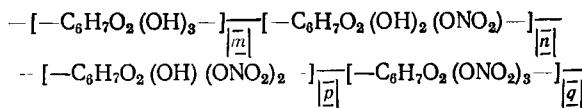


Следовательно, строение разнозвенного полимера в общем виде можно выразить следующей формулой:



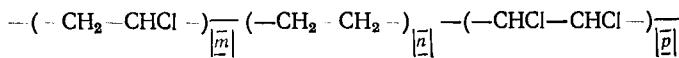
где М — нормальные, а А — аномальные звенья; $|\bar{m}|$ и $|\bar{n}|$ — коэффициенты, указывающие на статистическое распределение этих звеньев по макромолекуле разнозвенного полимера, полученного одним из методов модификации⁴⁵⁻⁴⁸.

В качестве примера можно привести формулу разнозвенного азотно-кислого эфира целлюлозы⁴⁹:



Таким образом, в макромолекулах этого эфира целлюлозы мы можем ожидать присутствия звеньев не менее четырех различных типов, не считая тех аномальных звеньев, которые могли содержаться в исходной целлюлозе.

Еще одним примером разнозвенного полимера может служить хлорированный полиэтилен, строение которого в общем виде можно выразить следующей формулой:



Естественно, что величина коэффициентов зависит от глубины протекания реакции модификации и условий ее проведения.

На рис. 4 представлены основные реакции — как нормальные, так и побочные, которые могут протекать в процессе модификации полимеров и которые мы обозначаем как «комплекс модификационных реакций». Из данных рис. 4 легко заключить, что причин, вызывающих разнозвенность у продуктов модификационных реакций, известно довольно много. Поэтому не удивительно, что все методы модификации приводят к образованию химически неоднородных, разнозвенных полимеров. Этот вывод весьма существен, так как он связывает строение полимеров с их свойствами⁵⁰.

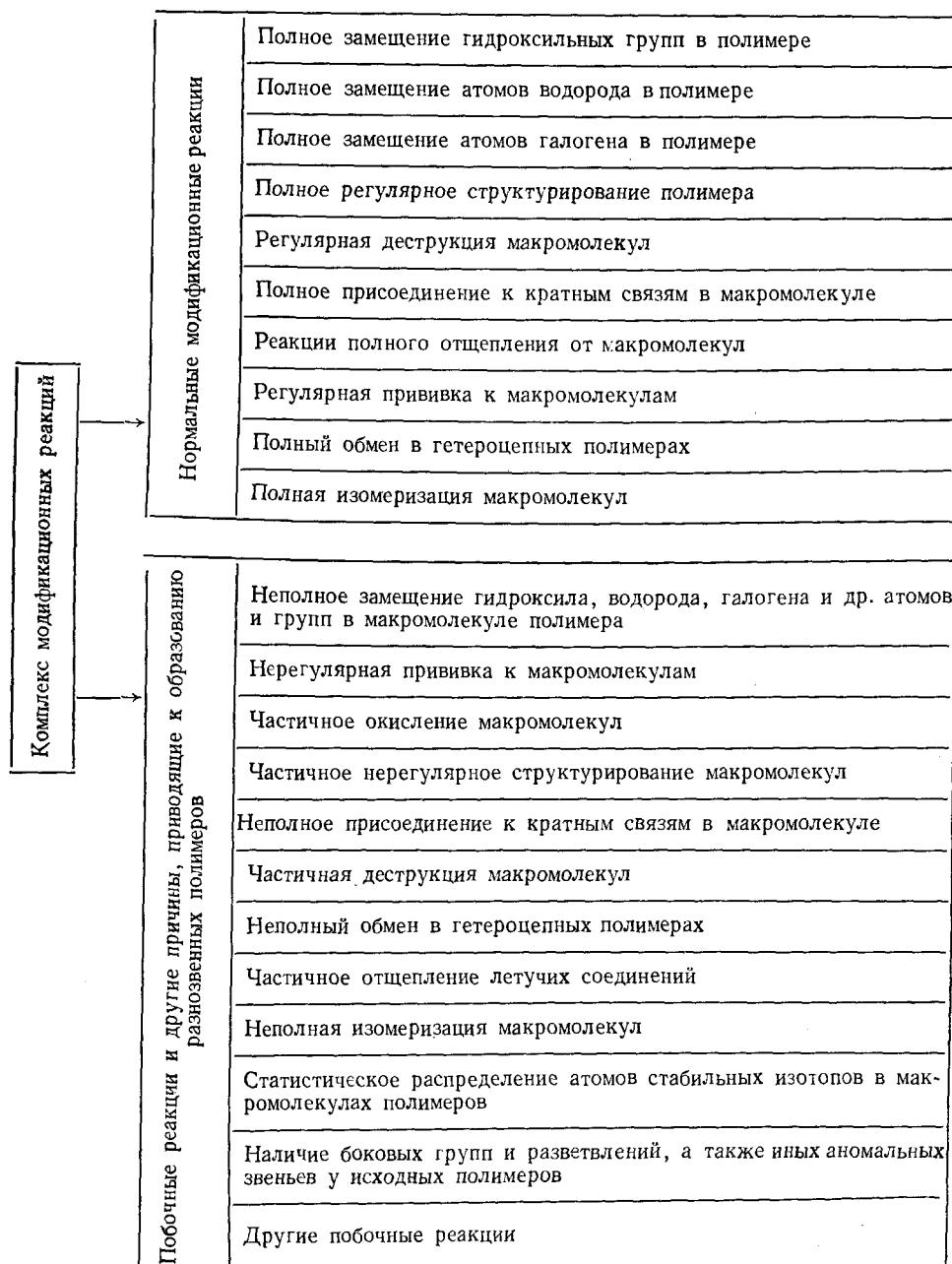
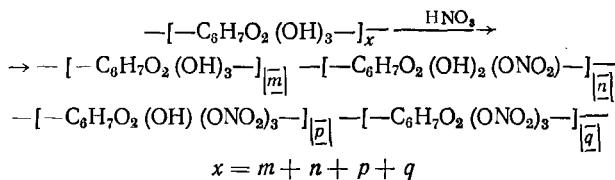


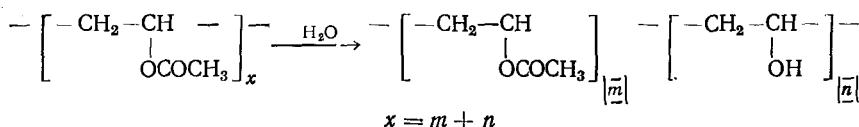
Рис. 4. Комплекс модификационных реакций

На большом числе полимеров ранее было показано, что разнозначенность является фактором, весьма существенно влияющим на весь комплекс физических и химических свойств разнозначных полимеров⁴⁵. Так, статистическое распределение звеньев различной химической природы в макромолекулах разнозначных полимеров часто обусловливает появление у них хорошей растворимости, понижение температуры плавления и теплостойкости, повышение эластичности и одновременное понижение прочности⁴⁶.

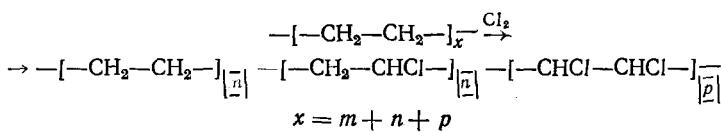
Исходя из концепции разнозвенности, реакции модификации следует изображать с учетом образования аномальных звеньев. Так, например, реакция нитрования целлюлозы будет выглядеть следующим образом:



Реакцию омыления поливинилацетата следует выражать следующим уравнением:



Хлорирование полиэтилена описывается схематически следующим уравнением:



Конечно, подобное развернутое изображение реакций модификации требует много места, и для экономии его мы будем в дальнейшем изображать лишь крайние звенья в этой цепи превращений, протекающих в процессах модификации.

IV. ТИПИЧНЫЕ РЕАКЦИИ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Процессы модификации полимеров основаны на использовании ряда химических реакций. Рассматривая известные в настоящее время реакции модификации полимеров, следует отметить их многочисленность и большое разнообразие. Среди этих реакций есть как процессы, основанные на взаимодействии полимеров с низкомолекулярными реагентами, так и реакции полимеров с полимерами. Для удобства рассмотрения этих реакций мы объединили их в семь групп по признаку их химического сходства. Примеры типичных реакций каждой из этих групп приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, в процессах модификации полимеров широко используется ряд разнообразных реакций. Мы встречаем здесь как реакции замещения, отщепления, так и реакции присоединения к кратным связям, структурирования и деструкции полимеров. Кроме того, для указанной цели применяют реакции изомеризации макромолекул и весьма своеобразные реакции обменного типа у гетероцептных полимеров.

Интересной особенностью всех этих реакций является то обстоятельство, что каждый из указанных процессов своеобразно влияет на строение макромолекулы полимера, образующегося в результате модификации. На рис. 5 схематически показаны те изменения в структуре макромолекул, которые происходят в результате проведения процессов модификации. Как видно из рис. 5, только в реакциях типа I структура полимерной цепи сохраняется, как это и должно быть в реакциях полимераналогичного типа, к которым эти процессы и относятся. Во

ТАБЛИЦА 1
Примеры типичных реакций химической модификации полимеров

Название и уравнение реакции модификации	Ссылки
Замещение атомов и групп в макромолекуле $-[-C_6H_7O_2(OH)_3]_x - \xrightarrow{HNO_3} -[-C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_x -$	1
Структурирование полимеров $-CH_2-CH_2-CH_2- \xrightarrow{hv} -CH_2-CH-CH_2-$ $\qquad\qquad\qquad $ $\qquad\qquad\qquad CH_2-CH-CH_2-$	51
Деструкция макромолекул $-[-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-]_x - \xrightarrow{WC1_6(CH_3)_2Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2} -[-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-]_{x/n} -$	52
Реакции присоединения к кратным связям в макромолекуле $-[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_m - \xrightarrow{+Cl_2} -[-CH_2-\overset{\underset{Cl}{ }}{CH}-\overset{\underset{Cl}{ }}{CH}-CH_2-]_m -$	53
Реакции отщепления от макромолекул $-(-CH_2-CCl_2-)_x - \xrightarrow{-HCl} -(-C\equiv C-)_x -$	54
Реакции изомеризации макромолекул $-[-C\equiv C-C\equiv C-]_x - \rightarrow [=C=C=C=C=]_x =$	55
Обменные реакции гетероцепочных полимеров $-R-COO-R- \rightarrow -R-COO-R'$ $-R'-COO-R' - \xrightarrow{+} -R'-COO-R-$	56

всех остальных типах реакций структура макромолекулы изменяется существенным образом. Поэтому остальные реакции модификации не следует относить к типу полимераналогичных превращений.

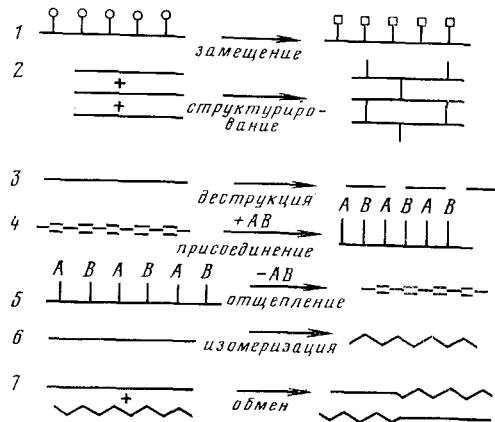


Рис. 5. Изменение структуры макромолекул в результате проведения реакции модификации (номера реакций те же, что в табл. 1)

Рассматривая реакции модификации, необходимо иметь в виду не только их химический характер, но и способ проведения: в растворе, в расплаве, в эмульсии, в твердом виде, так как результат процесса существенно зависит от условий его протекания.

1. Реакции модификации полимеров путем замещения

Перейдем к более подробному рассмотрению реакций каждого типа, примеры которых приведены в табл. 1. Мы начнем это рассмотрение с широко применяемых реакций замещения.

Приведенные в табл. 2 реакции замещения можно разбить на следующие подгруппы: 1) замещение гидроксильной группы на ацильные и алкильные группы, а также на остатки неорганических кислот; 2) замещение атома водорода на дейтерий, галоген, нитрогруппу, фосфиновую и сульфогруппу, а также на алкильные группы в реакциях прививки; 3) реакции омыления производных полимерных карбоновых кислот; 4) замещение галогена и других групп на гидроксильную или аминогруппу и 5) окисление боковых групп.

Эти реакции имеют некоторые общие черты, заключающиеся в характере изменения строения и свойств получаемых полимеров. Отметим, что замена гидроксильной группы в полимере на остаток кислоты или алкил делает полимер растворимым в органических растворителях; так же влияет и замещение водорода на галоген. В противоположность этому замещение алкильной группы в эфире на гидроксильную группу ухудшает растворимость такого полимера в органических растворителях.

Преобладающее число реакций модификации полимеров путем замещения относятся к типу, обозначаемому как полимераналогичные реакции. Характерной особенностью полимераналогичных реакций является сохранение основного скелета макромолекулы, изменяется лишь природа заместителей, обрамляющих основную цепь. Специфика реакций этого вида была рассмотрена ранее.

2. Реакции модификации полимеров путем структурирования

Модификация полимеров путем структурирования представляет собой процесс, в котором макромолекулы, проходя через стадию разветвленных, в конечном счете превращаются в трехмерные структуры, неплавкие и нерастворимые. На первом этапе этого процесса происходит взаимодействие полимера со сшивющим агентом, приводящее к возникновению связей между макромолекулами. Промышленный процесс структурирования, обозначаемый как вулканизация, широко применяется при переработке полимеров, особенно эластомеров. Вулканизация сообщает каучукам прочность к истиранию и другим механическим воздействиям, устойчивость к окислению и действию растворителей.

Примеры реакций структурирования полимеров приведены в табл. 3. Как видно из данных табл. 3, для модификации путем структурирования находят широкое применение перекисная и радиационная вулканизация. В случае каучуков, кроме того, применяют вулканизацию серой и ее производными.

Сшивющее действие ди- и более высокофункциональных реагентов используют в случае целлюлозы, поливинилового спирта и других полимеров. В результате этих реакций происходит сначала разветвление, а затем структурирование полимеров с разной частотой сшивки, которая определяется числом звеньев между узлами разветвления (*a*), как это показано ниже на рис. 6. При этом каждый из узлов ветвления может содержать от трех до восьми и более ответвлений (см. рис. 7).

В пределе структурированный полимер имеет молекулярную массу, равную массе всего занимаемого им объема. Но возможен и иной тип структурирования, когда исходная макромолекула содержит в каждом звене группировку, способную в результате реакции связываться с одним

ТАБЛИЦА 2
Примеры реакций модификации полимеров путем замещения

Название и уравнение реакции модификации	Ссылки
Нитрование целлюлозы азотной кислотой $\text{--}[\text{--C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_x \xrightarrow{\text{HNO}_3} \text{--}[\text{--C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{ONO}_2)_3]_x\text{--}$	1
Ацетилирование целлюлозы уксусным ангидридом $\text{--}[\text{--C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_x \xrightarrow{(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}} \text{--}[\text{--C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OCOCH}_3)_3]_x\text{--}$	57
Ацетилирование поливинилового спирта уксусным ангидридом $\text{--}[\text{--CH}_2-\underset{\text{OH}}{\overset{ }{\text{CH}}}-]_x \xrightarrow{(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}} \text{--}[\text{--CH}_2-\underset{\text{OCOCH}_3}{\overset{ }{\text{CH}}}-]_x\text{--}$	58
Ацетилирование поливинилового спирта альдегидами $\text{--}[\text{--CH}_2-\underset{\text{OH}}{\overset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\overset{ }{\text{CH}}}-]_x \xrightarrow{\text{RCHO}} \text{--}[\text{--CH}_2-\underset{\text{O}}{\overset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\overset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{R}}{\overset{ }{\text{O}}}-]_x\text{--}$	59
Нитрование поливинилового спирта азотной кислотой $\text{--}[\text{--CH}_2-\underset{\text{OH}}{\overset{ }{\text{CH}}}-]_x \xrightarrow{\text{HNO}_3} \text{--}[\text{--CH}_2-\underset{\text{ONO}_2}{\overset{ }{\text{CH}}}-]_x\text{--}$	60
Хлорирование поливинилхлорида элементарным хлором $\text{--}[\text{--CH}_2-\text{CHCl}-]_x \xrightarrow{\text{Cl}_2} \text{--}[\text{--CHCl}-\text{CHCl}-]_x\text{--}$	61
Хлорирование полиэтилена элементарным хлором $\text{--}[\text{--CH}_2-\text{CH}_2]_x \xrightarrow{\text{Cl}_2} \text{--}[\text{--CHCl}-\text{CH}_2]_x\text{--}$	62
Нитрование полистирола азотной кислотой $\text{--}[\text{--CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-]_x \xrightarrow{\text{HNO}_3} \text{--}[\text{--CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)-]_x\text{--}$	63
Хлорметилирование полистирола дихлордиметиловым эфиром $\text{--}[\text{--CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-]_x \xrightarrow{(\text{ClCH}_2)_2\text{O}} \text{--}[\text{--CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl})-]_x\text{--}$	64
Сульфохлорирование полиэтилена сернистым ангидридом и хлором $\text{--}[\text{--CH}_2-\text{CH}_2]_x \xrightarrow{\text{SO}_2+\text{Cl}_2} \text{--}[\text{--CHCl}-\text{CH}(\text{SO}_2\text{Cl})-]_x\text{--}$	65
Прививка путем передачи цепи в присутствии перекисей $\text{--}[\text{--CH}_2-\text{CH}_2]_x \xrightarrow{\text{R}^{\cdot}} \text{--}[\text{--CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-]_x \xrightarrow{\text{H}_2\text{C}=\text{CHX}} \text{--}[\text{--CH}_2-\underset{\text{CH}_2-\text{CHX}}{\overset{ }{\text{CH}}}-]_x\text{--}$	66

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

Название и уравнение реакции модификации	Ссылки
Многократная прививка полиамидов действием озона для получения «пемсоров» (многократно-привитых сополимеров)	67
$\begin{aligned} & -(\text{CH}_2)_4-\text{CONH} \xrightarrow{\text{O}_3} \text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CONH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{C}=\text{CHX}} \\ & \quad \text{CH}_2-\text{CHX}-\text{CH}_2-\text{CHX}-\text{CH}_2-\text{CHX}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CHX} \\ & -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CONH} \xrightarrow{\text{O}_3} \text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CONH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{C}=\text{CHY}} \\ & \quad \text{CH}_2-\text{CHY}-\text{CH}_2-\text{CHY}-\text{CH}_2-\text{CHX}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CHX} \\ & \rightarrow -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CONH}- \\ & \quad \text{CH}_2-\text{CHY}-\text{CH}_2-\text{CHY}- \end{aligned}$	
Прививка путем присоединения окисей алкиленов к полиамиду	68
$\begin{aligned} & \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ & \text{O} \\ & -\text{R}-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}' \xrightarrow{\quad} -\text{R}-\text{CO}-\underset{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-}{\text{N}}-\text{R}'- \end{aligned}$	
Омыление полиакрилатов	69
$-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{COOR} \end{array}\right]_x \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} -\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}\right]_x$	
Омыление поливинилацетата	70
$-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}\right]_x \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} -\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{OH} \end{array}\right]_x$	
Омыление триацетата целлюлозы	71
$-[C_6H_{7}O_2(OCOCH_3)_3]_x \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} -[C_6H_7O_2(OCOCH_3)_2(OH)]_x-$	
Окисление боковых групп полифенилена	72
$-\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{окисление}} -\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{COOH}$	
Аминирование полихлорметилстирола действием аминов	73
$\begin{aligned} & -\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}\right]_x \xrightarrow{\text{RNH}_2} -\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2\text{NHR} \end{array}\right]_x \end{aligned}$	
Синтез разветвленных полимеров из полисилоксанов	75
$\text{Si}(\text{OR})_4 + 4\text{HOSi}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\underset{\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-}{\text{Si}}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$	
Превращение полiamинотриазолов в политриазолы действием азотистой кислоты	76
$\begin{aligned} & -\left[\begin{array}{c} \text{N}-\text{N} \\ \\ \text{C}-\text{C} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}\right]_x \xrightarrow{\text{HNO}_2} -\left[\begin{array}{c} \text{N}-\text{N} \\ \\ \text{C}-\text{C} \\ \\ \text{NH} \end{array}\right]_x \end{aligned}$	

ТАБЛИЦА 2 (окончание)

Название и уразнение реакции модификации	Ссылки
Превращение полиоксациазолов в политриазолы действием анилина	77
$\begin{array}{c} \text{---} \left[\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}(\text{---}) \text{---} \text{C}(\text{---}) \text{---} \right]_x \text{---} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \quad \quad \text{N---N} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{C} \quad \quad \quad \quad \quad \text{C} \\ \text{---} \left[\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}(\text{---}) \text{---} \text{C}(\text{---}) \text{---} \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \right]_x \text{---} \end{array}$	
Дейтерирование целлюлозы действием тяжелой воды	78
$\text{---} [\text{---C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3 \text{---}]_x \text{---} \xrightarrow{\text{D}_2\text{O}} \text{---} [\text{---C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OD})_3]_x \text{---}$	
Получение блоксополимеров из макромолекулярных перекисей	79
$\begin{array}{c} \text{---} \left[\text{---CH}_2 \text{---} \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \text{---} \right]_x \text{---} \text{OCOCH}_2 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{COC}_6\text{H}_5 \xrightarrow{n\text{CH}_2=\text{C}(\text{---})\text{COOCH}_3} \\ \text{---} \left[\text{---CH}_2 \text{---} \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \text{---} \right]_x \text{---} \text{OCOCH}_2 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{O} \text{---} \left[\text{---CH}_2 \text{---} \underset{\text{COOCH}_3}{\text{C}} \text{---} \right]_n \text{---} \end{array}$	

концом другой макромолекулы. В этом случае образуется разветвленный полимер, также занимающий все пространство. Строение такого максимально разветвленного полимера показано на рис. 8. Такой полимер представляет собой, в сущности, регулярно-привитой сополимер.

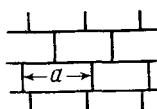


Рис. 6. Схема трехмерного полимера



Рис. 7. Схема возможных разветвлений

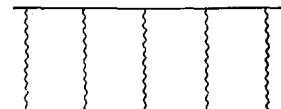


Рис. 8. Схема регулярно-разветвленного полимера

Как видно из данных табл. 3, реакция структурирования применяется для модификации различных полимеров как способ превращения линейных полимеров в трехмерные пространственные структуры. Образующиеся сшитые трехмерные полимеры имеют более высокую прочность, нерастворимы, более теплостойки, чем исходные линейные полимеры: этим и объясняется широкое распространение данного метода модификации, особенно в резиновой промышленности.

3. Реакции модификации полимеров путем деструкции

Деструкция является процессом, прямо противоположным структурированию, и применяется для уменьшения молекулярной массы полимеров. Деструкция как метод модификации полимеров имеет широкое рас-

ТАБЛИЦА 3

Примеры реакций модификации полимеров путем структурирования

Название и уравнение реакции структурирования	Ссылки
Вулканизация каучука хлористой серой $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CHCl---CH---CH}_2\\ \\ \text{S} \end{array}$ $\text{---CH}_2\text{---CH=CH---CH}_2 \xrightarrow{\text{SCl}_2} \text{---CH}_2\text{---CHCl---CH---CH}_2$	80
Вулканизация каучука серой $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH=CH---CH}_2 \xrightarrow{\text{S}} \text{---CH}_2\text{---CH=CH---CH---} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{---CH}_2\text{---CH=CH---CH---} \end{array}$	80
Вулканизация каучука перекисями $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH=CH---CH}_2\text{---CH}_2 \xrightarrow{\text{R}^{\cdot}} \text{---CH}_2\text{---CH=CH---CH---CH}_2 \\ \\ \text{---CH}_2\text{---CH=CH---CH---CH}_2 \end{array}$	81
Вулканизация каучука облучением $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH=CH---CH}_2\text{---CH}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{---CH}_2\text{---CH=CH---CH---CH}_2 \\ \\ \text{---CH}_2\text{---CH=CH---CH---CH}_2 \end{array}$	82
Вулканизация полиэтилена облучением $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2 \\ \\ \text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2 \end{array}$	83
Вулканизация полиэтилена перекисями $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2 \xrightarrow{\text{R}^{\cdot}} \text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2 \\ \\ \text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2 \end{array}$	84
Вулканизация целлюлозы дихлортитрином глицерина $\begin{array}{c} \text{---[---C}_6\text{H}_4\text{O}_2(\text{OH})_3\text{---]}_x \xrightarrow{\text{ClCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{Cl}} \text{---[---C}_6\text{H}_4\text{O}_2(\text{OH})\text{---]}_x \text{---} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH(OH)} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	85

ТАБЛИЦА 3 (продолжение)

Название и уравнение реакции структурирования	Ссылки
Структурирование поливинилового спирта путем ацеталирования $\text{--CH}_2\text{--CH(OH)--CH}_2\text{--CH(OH)--} \xrightarrow{\text{COH(CH}_2\text{)}_2\text{COH}} \begin{array}{c} \text{--CH}_2\text{--CH}(\text{O})\text{--CH}_2\text{--CH}(\text{O})\text{--} \\ \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_2)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2\text{--CH--CH}_2\text{--CH}(\text{O})\text{--} \end{array}$	86
Структурирование поливинилового спирта путем дегидратации $\text{--CH}_2\text{--CH(OH)--CH}_2\text{--CH(OH)--} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{--CH}_2\text{--CH}(\text{O})\text{--CH}_2\text{--CH}(\text{O})\text{--} \\ \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2\text{--CH--CH}_2\text{--CH}(\text{O})\text{--} \\ \\ \text{O} \end{array}$	58
Структурирование ненасыщенных полиэфиров путем сополимеризации с мономерами $\text{--[--COCH=CHCO--ORO--]}_x \xrightarrow{\text{R}} \text{--[--COCH}(\text{CH}_2\text{--CH(R)--CO--ORO--}]\text{--}$	87
Структурирование глифталей дикарбоновыми кислотами или их производными $\text{--OCH}_2\text{--CH(OH)--CH}_2\text{O--CO--C}_6\text{H}_4\text{--CO--} \xrightarrow{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{O}} \text{--OCH}_2\text{--CH}(\text{CO--C}_6\text{H}_4\text{--CO--CH}_2\text{O--CO--C}_6\text{H}_4\text{--CO--}}$	88
Структурирование полигидразида путем комплексообразования с ионами металлов $\text{--R--CO--NH--NH--CO--R--} \xrightarrow{\text{M}^{2+}} \begin{array}{c} \text{N} \quad \text{N} \\ \quad \\ \text{--R--C} \quad \text{C--R--} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{M} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \quad \\ \text{--R--C} \quad \text{C--R--} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{M} \end{array}$	89, 106

ТАБЛИЦА 3 (окончание)

Название и уравнение реакции структурирования	Ссылки
Структурирование путем циклотримеризации нитрилов $-\text{R}-\text{C}\equiv\text{N} \rightarrow -\text{R}-\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{R}- \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{R}- \\ \diagdown \end{array}$	90

пространение, особенно в процессах переработки таких природных полимеров как каучук и целлюлоза. С помощью деструкции, осуществляющейся механохимическими и окислительными методами, получают полимеры с оптимальной величиной макромолекул. В табл. 4 приведены примеры некоторых реакций деструкции полимеров.

Деструкцию карбоцепных полимеров проводят механическим способом (на вальцах или иных машинах). В случае целлюлозы применяют окислительную деструкцию кислородом воздуха. В реакциях метатезиса в присутствии катализаторов, содержащих вольфрам или молибден, двойные углерод-углеродные связи становятся также весьма лабильными и способными к деструктивным превращениям⁵².

Как видно из данных табл. 4, гидролиз, ацидолиз и аминолиз являются широко применяемыми реакциями деструкции гетероцепных полимеров, приводящими к разрушению таких полярных связей, как эфирная, амидная, ацетальная и др.

4. Реакции модификации полимеров путем присоединения

Реакции присоединения применяют как способ модификации полимеров. В случае, когда полимеры содержат кратные углерод-углеродные связи, в качестве присоединяющихся реагентов фигурируют галогены, окислители, водород и другие реагенты. Вместе с тем имеют место также реакции метатезиса, протекающие путем присоединения по двойным углерод-углеродным связям ненасыщенных циклоолефинов, а также окисей алкиленов по сложноэфирным связям.

В табл. 5 приведены примеры различных реакций присоединения к полимерам. Модифицированные путем присоединения галоидов полимеры становятся обычно более легко растворимыми и химически стойкими. Как видно из данных табл. 5, присоединение галогенов, водорода или кислорода к полимерам, имеющим двойные связи в макромолекуле, является одним из важнейших методов модификации. В результате такого присоединения образуются разнозвездные полимеры.

В качестве примера образования разнозвездного полимера приведем реакцию хлорирования каучука:

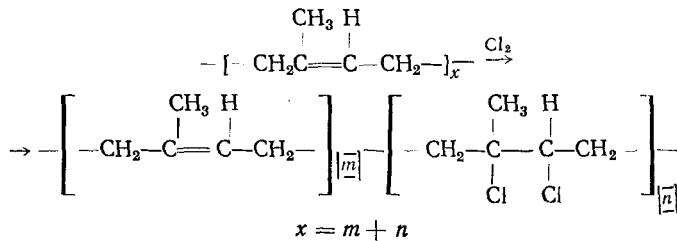


ТАБЛИЦА 4
Примеры реакций модификации полимеров путем деструкции

Название и уравнение реакции деструкции	Ссылки
Механическая деструкция полиэтилена $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\rightarrow -\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	91
Механическая деструкция каучука $-[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_x \rightarrow -[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_{x/n}-$	92
Окислительная деструкция целлюлозы $-[-\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2(\text{OH})_3]_x \xrightarrow{\text{O}_2} -[-\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2(\text{OH})_3]_{x/n}-$	93
Ацидолиз полиэфиров $-\text{R}-\text{COO}-\text{R}' \xrightarrow{\text{R}''\text{COOH}} -\text{R}-\text{COOH} + \text{R}''-\text{COOR}'-$	94
Ацидолиз полиамидов $-\text{R}-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}' \xrightarrow{\text{R}''\text{COOH}} -\text{R}-\text{COOH} + \text{R}''-\text{CONH}-\text{R}'-$	95
Аминолиз полиэфиров $-\text{R}-\text{COO}-\text{R}' \xrightarrow{\text{R}''\text{NH}_2} -\text{R}-\text{CONH}-\text{R}'' + \text{HOR}'-$	94
Аминолиз полиамидов $-\text{R}-\text{CONH}-\text{R}' \xrightarrow{\text{R}''\text{NH}_2} -\text{R}-\text{CONHR}'' + \text{H}_2\text{N}-\text{R}'$	95
Эфиролиз полиэфиров $-\text{R}-\text{COO}-\text{R}' \xrightarrow{\text{R}''-\text{COO}-\text{R}'''} -\text{R}-\text{COO}-\text{R}''' + \text{R}''-\text{COO}-\text{R}'-$	94
Гидролиз целлюлозы $-[-\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2(\text{OH})_3]_x \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} -[-\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2(\text{OH})_3]_{x/n}-$	93
Гидролиз полиэфиров $-\text{R}-\text{COO}-\text{R}' \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} -\text{RCOOH} + \text{HOR}'-$	94
Гидролиз полиамидов $-\text{R}-\text{CONH}-\text{R}' \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} -\text{R}-\text{COOH} + \text{H}_2\text{N}-\text{R}'-$	95
Деполимеризация ненасыщенных полимеров под влиянием катализаторов метатезиса $\begin{aligned} & -[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_x \xrightarrow{\text{WCl}_6(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2} \\ & \rightarrow -[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_{x/n}- \end{aligned}$	52
Гидролитическая деструкция сополимеров β -пропиолактона $\dots -\text{CH}_2-\underset{\substack{ \\ \text{CH}_2\text{Cl}}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\overset{\substack{\text{O} \\ }}{\text{C}}-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\overset{\substack{\text{O} \\ }}{\text{C}})_n-\text{OCH}_2-\dots \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \dots$ $\rightarrow \dots -\text{CH}_2-\underset{\substack{ \\ \text{CH}_2\text{Cl}}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\overset{\substack{\text{O} \\ }}{\text{C}}-\text{OH} + \text{H}[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COO}] \text{H} + \text{HOCH}_2-\dots$	96

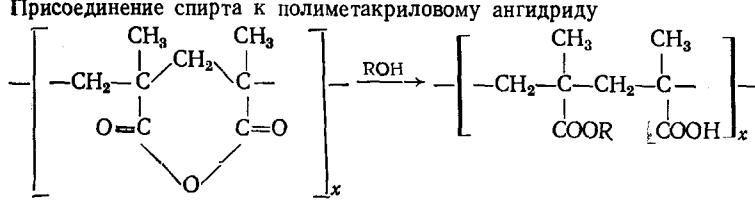
Аналогичный процесс протекает при синтезе блоксополимеров из полиэфиров, имеющих концевые гидроксильные группы, и диизоцианатов. В этом случае присоединение происходит по двойным связям диизоцианатов.

Очень своеобразной является реакция модификации сложных гетерополиэфиров путем присоединения к ним окисей алкиленов, в ре-

Примеры реакций модификации полимеров путем присоединения

Название и уравнение реакции присоединения	Ссылки
Хлорирование каучука элементарным хлором $\text{--CH}_2\text{--CH=CH--CH}_2 \xrightarrow{\text{Cl}_2} \text{--CH}_2\text{--CHCl--CHCl--CH}_2\text{--}$	53
Присоединение окисей алкиленов к сложным полиэфирам $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C--CHR}' \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{--R--COO--R} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{--R--CO--OCH}_2\text{--CH--O--R--} \\ \\ \text{R}' \end{array}$	97
Присоединение циклоолеинов к полидиенам в реакции метатезиса $\begin{array}{c} \text{--CH}_2\text{--CH=CH--CH}_2\text{--} \\ \\ \text{--CH=CH--} \\ \\ \text{--(CH}_2\text{)}_n\text{--} \end{array} \xrightarrow{\text{WCl}_6(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2} \begin{array}{c} \text{--CH}_2\text{--CH} \\ \\ \text{CH--(CH}_2\text{)}_n\text{--CH} \\ \\ \text{CH--CH}_2\text{--} \end{array}$	98
Присоединение триоксана к полидиоксолану $\text{--CH}_2\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--O} \xrightarrow{(\text{CH}_2\text{O})_3} (\text{--CH}_2\text{O--})_4\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--O--}$	99
Гидрирование полифениленэтилена $\text{--}[\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--} \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{--}]_x \xrightarrow{\text{H}_2} \text{--}[\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--} \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{--}]_x\text{--}$	100
Присоединение дизицианатов к полиэфирам $\begin{array}{c} \text{O=C=N--R''--N=C=O} \\ \\ \text{--COR'CO--ORO--CO--NHR''--NH--CO--ORO--COR'CO--} \end{array}$	101
Ксантогенирование целлюлозы сероуглеродом $\text{--}[\text{--C}_6\text{H}_7\text{OH)}_2\text{(ONa)}\text{--}]_x \xrightarrow{x\text{CS}_2} \left[\text{--C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{(OH)}_2\text{--OC} \begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{SNa} \end{array} \text{--} \right]_x$	102
Присоединение куоксана к целлюлозе $\text{--}[\text{--C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{(OH)}_3\text{--}]_x \xrightarrow{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{(OH)}_2]} \left[\text{--C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{(OH)}_2\text{--} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \searrow \\ \text{OH} \end{array} \text{--} \begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \swarrow \\ \text{NH}_3 \end{array} \text{--} \text{Cu}^{2+} \text{--} \text{HO}^- \text{--} \right]_x$	103
Квантенизация поли-4-винилпиридина действием алкилгалогенидов $\left[\text{--CH}_2\text{--CH} \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{--} \right]_x \xrightarrow{\text{RBr}} \left[\text{--CH}_2\text{--CH} \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{--} \right]_x \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{+N} \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{Br} \end{array} \text{--}$	104
Эпоксидирование полизопрена действием надбензойной кислоты $\text{CH} \begin{array}{c} \text{R--C--O--O--H} \\ \\ \text{CCH}_3 \end{array} \longrightarrow \text{CH} \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{O}$	105

ТАБЛИЦА 5 (окончание)

Название и уравнение реакции присоединения	Ссылки
Озонирование каучуков $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{O}_3} -\text{CH}_2-\overset{\text{O}_3}{\text{CH}}-\text{CH}-\text{CH}_2-$	107
Присоединение спирта к полиметакриловому ангидриду 	108

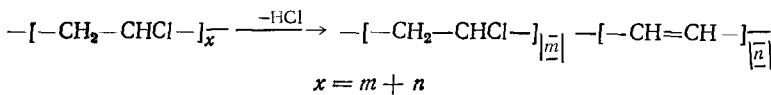
зультате чего происходит образование сложных полиэфиров, содержащих простые эфирные связи ⁹⁷. Очень интересны реакции образования различных комплексов целлюлозы, полигидразидов и других полимеров с различными металлами. Широко употребляется в анализе каучуков реакция озонирования последних, приводящая к образованию неустойчивых озонидов.

5. Реакции модификации полимеров путем отщепления

Отщепление низкомолекулярных веществ, таких как вода, спирты, галогеноводороды и т. п., является одним из важных методов модификации полимеров. В результате отщепления низкомолекулярных продуктов в макромолекуле исходного полимера образуется двойная или тройная связь или же гетероциклические циклы.

Все эти реакции отщепления низкомолекулярных веществ используются для модификации полимеров, как это показано в табл. 6. Как видно из данных табл. 6, в результате отщепления указанных низкомолекулярных веществ в цепи полимера возникают кратные связи или же образуются циклы.

В качестве примера реакции образования разнозвенного полимера в этих процессах приведем реакцию дегидрохлорирования поливинилхлорида:



6. Реакции модификации полимеров путем изомеризации

Во всех рассмотренных ранее реакциях модификации полимеров состав полученного продукта отличался от состава исходного полимера. Следующая группа реакций модификации полимеров включает реакции изомеризации. Эти реакции, в отличие от предыдущих, протекают без изменения элементного состава полимера и заключаются в перестройке основного скелета макромолекулы. Для проведения изомеризации необходимо энергетическое воздействие в виде нагревания, а иногда и в сочетании с высоким давлением. В табл. 7 приведены примеры таких реакций изомеризации полимеров.

В качестве примера образования разнозвенного полимера в реакциях изомеризации мы приведем более подробную схему реакции превраще-

ТАБЛИЦА 6

Примеры модификации полимеров путем реакций отщепления

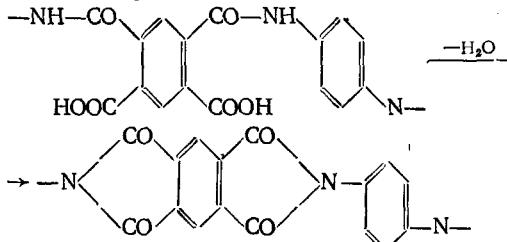
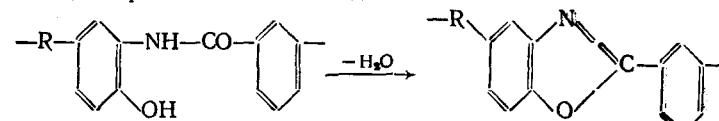
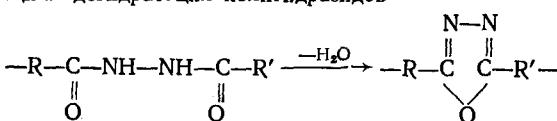
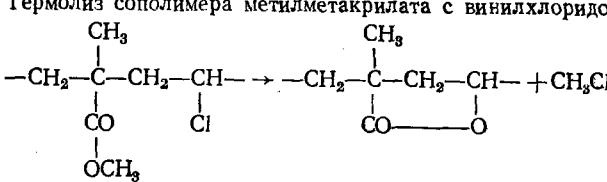
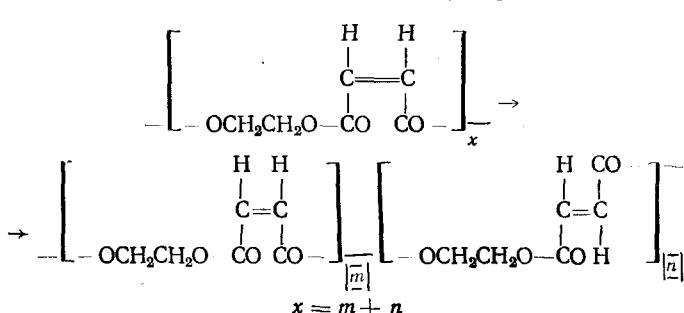
Название и уравнение реакции отщепления	Ссылка
Дегидрохлорирование поливинилиденхлорида $-\left[-\text{CH}_2-\text{CCl}_2\right]_x \xrightarrow{-\text{HCl}} -\left[-\text{C}\equiv\text{C}-\right]_x-$	54
Дегидрохлорирование поливинилхлорида $-\left[-\text{CH}_2-\text{CHCl}\right]_x \xrightarrow{-\text{HCl}} -\left[-\text{CH}=\text{CH}-\right]_x-$	106
Дегидратация поливинилового спирта $-\left[-\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})\right]_x \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} -\left[-\text{CH}=\text{CH}-\right]_x-$	42
Циклодегидратация полиамидокислот 	107
Циклодегидратация полиоксиамидов 	108
Циклодегидратация полигидразидов 	109
Дегидрирование полициклогексадиена $-\left[-\text{C}_6\text{H}_9\text{=C}_6\text{H}_9\right]_x \xrightarrow{-\text{H}_2} -\left[-\text{C}_6\text{H}_8\text{—C}_6\text{H}_8\right]_x-$	110
Циклодегидратация полиметакриловой кислоты 	111
Термолиз сополимера метилметакрилата с винилхлоридом 	112

ТАБЛИЦА 6 (окончание)

Название и уравнение реакции отщепления	Ссылки
Пиролиз полиакрилонитрила $-\left(-\text{CH}_2-\overset{\text{CN}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\right)_x \xrightarrow{-\text{H}_2} \begin{array}{c} \text{CH} & \text{CH} & \text{CH} & \text{CH} \\ & & & \\ \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{C} \\ & & & \\ \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{C} \\ & & & \\ \text{N} & \text{N} & \text{N} & \text{N} \\ \diagup & \diagdown & \diagup & \diagdown \\ \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{C} \end{array}$	113
Пиролиз целлюлозы с целью получения угольного и графитового волокна $-\left[-\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3\right]_x \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} -\left[-\text{C}_6\right]_x-$	114
Пиролиз фенолформальдегидного полимера с целью получения стеклоуглерода $-\left[-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{CH}_2)_2\right]_x \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} -\left[-\text{C}_8\right]_x-$	115
ния полиалкиленмалеината в полиалкиленфумарат:	



7. Реакции модификации полимеров путем обмена

Все рассмотренные ранее методы модификации приводили к получению таких полимеров, в которых в большинстве случаев сохранялась неизменной структура цепи исходного полимера. В противоположность этому следующий метод модификации, основанный на использовании обменных реакций между макромолекулами, приводит к тому, что образуется полимер, содержащий в цепи звенья обоих исходных полимеров. Поэтому макромолекулы этого полимера представляют собой в сущности сополимер, по составу отвечающий исходной смеси полимеров. Следовательно, данный метод модификации является также одновременно и своеобразным методом сополимеризации.

Важной особенностью этого метода является то обстоятельство, что в качестве исходных веществ для реакции могут быть взяты гетероцепные полимеры с достаточно полярными связями между звеньями. Если же гетероатомы входят в состав ароматических гетероциклов, то такие полимеры не вступают в обменные реакции¹²³. Ранее считали, что карбокцепные полимеры для этих реакций также непригодны, однако теперь установлено, что реакция метатезиса позволяет проводить реакции обмена и между карбокцепными полимерами^{128, 129}. В табл. 8 приведены примеры модификации полимеров путем обменных реакций между полимерами.

Интересной особенностью обменных реакций является то обстоятельство, что эти реакции, протекая во времени, приводят к образованию различных продуктов в зависимости от продолжительности реакции.

ТАБЛИЦА 7

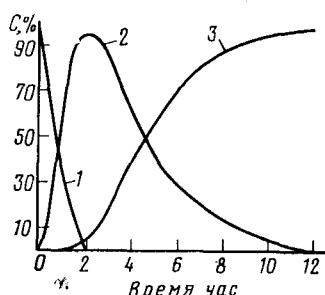
Примеры реакций изомеризации макромолекул

ТАБЛИЦА 7 (продолжение)

Название и уравнение реакции изомеризации макромолекул	Ссылки																																				
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{--HO--C}_6\text{H}_4\text{--C(CH}_3\text{)}_2\text{--C}_6\text{H}_4\text{--OH} \\ \\ \text{CO} \end{array}$ <p>Енолизация полигексаметилентерефталилдиацетата</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{--O--C--CH}_2\text{--C--C}_6\text{H}_4\text{--C--CH}_2\text{--C--O}(\text{CH}_2)_6\text{--} \\ \\ \text{O} \end{array} \rightleftharpoons$ $\leftleftharpoons \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{--O--C--CH=CH--C}_6\text{H}_4\text{--C=CH--C--O}(\text{CH}_2)_6\text{--} \\ \\ \text{O} \end{array}$ <p>Циклизация каучука под действием кислот</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{--CH}_2\text{--C=CH--CH}_2\text{--CH}_2\text{--C=CH--CH}_2\text{--} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$	121																																				
<p>Превращение поликарборанов в полиундекабораты</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{--R--C--C--R} \\ \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{--R--C--C--R} \\ \\ \text{B}_9\text{H}_9^- \end{array}$	122																																				
<p>Рис. 9. Протекание обменной реакции между двумя полиамидами. Изменение содержания (с): 1 — гомополимеров, 2 — блоксополимеров, 3 — статистических сополимеров</p> <table border="1"> <caption>Приблизительные данные для Рис. 9</caption> <thead> <tr> <th>Время, час</th> <th>Кривая 1 (с%)</th> <th>Кривая 2 (с%)</th> <th>Кривая 3 (с%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>100</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>1</td><td>50</td><td>50</td><td>0</td></tr> <tr><td>2</td><td>0</td><td>90</td><td>0</td></tr> <tr><td>4</td><td>0</td><td>70</td><td>0</td></tr> <tr><td>6</td><td>0</td><td>60</td><td>0</td></tr> <tr><td>8</td><td>0</td><td>50</td><td>0</td></tr> <tr><td>10</td><td>0</td><td>40</td><td>0</td></tr> <tr><td>12</td><td>0</td><td>30</td><td>0</td></tr> </tbody> </table>	Время, час	Кривая 1 (с%)	Кривая 2 (с%)	Кривая 3 (с%)	0	100	0	0	1	50	50	0	2	0	90	0	4	0	70	0	6	0	60	0	8	0	50	0	10	0	40	0	12	0	30	0	74
Время, час	Кривая 1 (с%)	Кривая 2 (с%)	Кривая 3 (с%)																																		
0	100	0	0																																		
1	50	50	0																																		
2	0	90	0																																		
4	0	70	0																																		
6	0	60	0																																		
8	0	50	0																																		
10	0	40	0																																		
12	0	30	0																																		

На рис. 9 показано, через образование каких промежуточных продуктов протекает обменная реакция между двумя полимерами¹²⁷. Видно, что на начальной стадии реакции имеется смесь двух исходных полиамидов

Рис. 9. Протекание обменной реакции между двумя полиамидами. Изменение содержания (с): 1 — гомополимеров, 2 — блоксополимеров, 3 — статистических сополимеров



со все возрастающей примесью блоксополимера. Через два часа основным продуктом становится блоксополимер, а затем его содержание убывает и через 12 часов единственным продуктом становится статистический сополимер двух исходных солей диаминов. Таким образом, становится возможным, прерывая обменный процесс на любой промежуток стадии, получить широкий набор полимеров различного строения с различными свойствами.

ТАВЛИЦА 8

Примеры модификации полимеров путем обменных реакций между гетероцепочечными полимерами

Название и уравнение обменной реакции	Ссылки
Обменная реакция между гетероцепочечными полиэфирами $\begin{array}{ccc} -R-COO-R' & \longrightarrow & -R-COO-R''' \\ & & \\ -R''-COO-R''' & \longrightarrow & -R''-COO-R' \end{array}$	56
Обменная реакция между гетероцепочечными полиамидами $\begin{array}{ccc} -R-CONH-R' & \longrightarrow & -R-CONH-R''' \\ & & \\ -R''-CONH-R''' & \longrightarrow & -R''-CONH-R' \end{array}$	124
Обменная реакция между гетероцепочечными полиэфирами и полиамидами $\begin{array}{ccc} -R-COO-R' & \longrightarrow & -R-CONH-R''' \\ & & \\ -R''-CONH-R''' & \longrightarrow & -R''-COO-R' \end{array}$	125
Обменная реакция между полисульфидами $\begin{array}{c} -(-CH_2CH_2-S-S-)_x + -(-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-SS-)_x \rightarrow \\ \rightarrow -CH_2CH_2-SS-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-SS _x \end{array}$	126
Синтез блоксополимеров реакцией обмена гетероцепочечных полиамидов $\begin{array}{c} -R-CONH-R'-NHCO-[m] + -R''-CONH-R'''-NHCO-[n] \rightarrow \\ \rightarrow [-R-CONH-R'-NHCO-[m/2]-[-R''-CONH-R'''-NHCO-[n/2]] \end{array}$	127
Образование блоксополимеров с помощью реакции полидиспропорционирования (метатезиса) $\begin{array}{c} -CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2- \\ (\text{полибутадиен}) \quad \quad + \quad WCl_6(CH_3)_2Si(CH_2)_2Si(CH_3)_2 \rightarrow \\ -CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2- \\ (\text{полипентенамер}) \quad \quad \quad \\ -CH_2-CH_2-CH-\text{CH}-CH_2-CH_2-CH_2- \\ \rightarrow -CH_2-CH_2-CH_2-\text{CH}-CH-\text{CH}_2-CH_2-CH_2-$	128, 129
Получение дейтерированного полиэфира действием диэтилового эфира 2,3-дейтероязотарной кислоты на полиэтиленсебацинат: $\begin{array}{c} -[O-(CH_2)_2-CO-(CH_2)_8-CO-]_x + C_2H_5OCOCHDCHDCOOC_2H_5 \rightarrow \\ \rightarrow [-O-(CH_2)_2-O-CO-(CH_2)_8-CO-]_{[\bar{n}]} - [-O-(CH_2)_2-O-CO-CHD- \\ -CHD-CO-]_{[\bar{n}]} \end{array}$	130

* *

*

В заключение необходимо остановиться на вопросе о перспективах развития процессов модификации полимеров. Прежде всего отметим, что число реакций, используемых для модификации полимеров, становится все больше, поэтому фронт исследований весьма быстро расширяется. Наши знания в этой области в настоящее время значительно углубились. Получены достаточно ясные представления об особенностях процессов модификации полимеров и установлена их специфика, обусловленная полимерной природой исходных веществ. Выявлены основные закономерности тех влияний, которые определяют результат реакции замещения. Установлено, что полимеры, получаемые в реакциях модификации, имеют в своих макромолекулах аномальные звенья и, следовательно, являются разнозвездными. Показано наличие определенной зависимости между свойствами разнозвездных полимеров, получаемых методами модификации, и их строением.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Braconnot, Ann. Pharm., 7, 245 (1833); Ann. Chim. Phys., 52, 290 (1833).
2. В. В. Коршак, Н. М. Козырева, Успехи химии, 22, 5 (1979).
3. В. В. Коршак, Разновненность полимеров, «Наука», М., 1977, стр. 186.
4. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, Высокомолек. соед., 14A, 2503 (1972).
5. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, О. В. Ноа, Макромолекулярные реакции, «Химия», М., 1977, стр. 18.
6. A. B. Robertson, H. J. Harwood, Amer. Chem. Soc., Polymer Preprints, 12, 620 (1971).
7. M. L. Bender, N. S. Neveu, J. Am. Chem. Soc., 80, 5388 (1958).
8. О. В. Ноа, А. Я. Темкин, Высокомолек. соед., 11A, 1689 (1969).
9. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, О. В. Ноа, В. И. Голяков, Там же, 11A, 2204 (1969).
10. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, О. В. Ноа, Макромолекулярные реакции, «Химия», М., 1977, стр. 23.
11. Г. Моравец, в кн. Химические реакции полимеров, т. 1, ред. Е. Феттес, «Мир», М., 1967, стр. 16, 45.
12. M. M. Van Beylen, In The Stereochemistry of Macromolecules, v. 3, ed. A. D. Ketley, M. Dekker, N. Y., 1967, p. 333.
13. I. Sakurada, J. Sakaguchi, Z. Shiiki, Chem. High Polymers (Japan), 21, 241 (1964); Makromol. Chem., 78, 239, (1964).
14. P. Flory, J. Am. Chem. Soc., 61, 1518 (1939).
15. A. Wielopolski, J. Krajewski, J. Swierkot, Plaste und Kautschuk, 10, 467 (1963).
16. Л. Б. Кренцель, А. Д. Литманович, И. В. Пастухова, В. А. Агасандян, Высокомолек. соед., A13, 2489 (1971).
17. C. L. Arcus, J. Chem. Soc., 1949, 2732.
18. S. H. Pinner, J. Polymer Sci., 10, 379 (1953).
19. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, О. В. Ноа, Макромолекулярные реакции, «Химия», М., 1977, стр. 26, 168.
20. А. И. Марей, Каучук и резина, 1965, № 7, 1.
21. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, О. В. Ноа, Макромолекулярные реакции, «Химия», М., 1977, стр. 12.
22. A. Renfrew, P. Morgan, Polythene, Illiffe and Sons, London, 1957, p. 567.
23. K. Matsuzaki, T. Uryu, M. Okada, Makromol. Chem., 140, 295 (1970).
24. J. Semen, J. B. Lando, Macromolecules, 2, 570 (1969).
25. B. Philipp, Faserforsch. Textiltechn., 24, 437 (1973).
26. В. Я. Бытенский, Е. П. Кузнецова, Н. И. Кленкова, Ж. прикл. химии, 39, 185 (1966).
27. N. G. Gaylord, J. Polymer Sci., 1968, C, № 24, 1.
28. D. A. Ravens, Polymer, 1, 375 (1960).
29. Р. В. Джагапанян, В. И. Колбасов, С. Б. Бардеништейн, В. М. Королев, И. А. Романский, В. И. Зеткин, Высокомолек. соед., 7, 1959 (1965).
30. F. H. Winslow, W. Matreyek, Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints, 3, 229 (1962).
31. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Высокомолек. соед., 1, 1573 (1959).
32. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, С. А. Астафьев, А. Ж. Таова, Е. П. Чуркова, ДАН СССР, 245, 1118 (1979).
33. K. Konishi, K. Jamaguchi, M. Takehisa, J. Appl. Polymer Science, 15, 257 (1971).
34. З. А. Роговин, Химия целлюлозы, «Химия», М., 1972, стр. 248, 379.
35. H. J. Bär, H. Dautzenberg, B. Philipp, Faserforsch. Textiltechn., 17, 551 (1966).
36. B. Philipp, K.-T. Liu, Там же, 10, 555 (1959).
37. D. C. Bassett, Polymer (London), 5, 457 (1964).
38. B. Helferich, H. Koester, Ber., 57, 587 (1924).
39. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, Высокомолек. соед., 16A, 1036 (1972).
40. В. Я. Бытенский, Е. П. Кузнецова, Н. И. Кленкова, Ж. прикл. химии, 39, 188 (1966).
41. К.-Н. Натре, В. Philipp, J. Bandisch, Faserforsch. Textiltechn., 23, 425 (1972).
42. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 106.
43. R. Gebraux, Bull. Soc. Chim. Belges, 65, 270 (1956); 66, 382 (1957).
44. З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, Госхимиздат, М.—Л., 1953, стр. 419.
45. В. В. Коршак, Разновненность полимеров, «Наука», М., 1977.
46. В. В. Коршак, Успехи химии, 42, 695 (1973).
47. В. В. Коршак, Поликонденсационные процессы, София, 1976, стр. 28.
48. В. В. Коршак, Тезисы докл. III Междунар. микросимпозиума по поликонденсации, «Наукова думка», Киев, 171, стр. 18.
49. В. В. Коршак, Разновненность полимеров, «Наука», М., 1977, стр. 12.
50. В. В. Коршак, Высокомол. соед., 19A, 1179 (1977).
51. M. Dole, D. C. Milner, T. F. Williams, J. Am. Chem. Soc., 79, 4809 (1957).

52. Ю. В. Коршак, А. А. Берлин, Э. Р. Бадамшина, Г. И. Тимофеева, С. А. Павлова, ДАН СССР, 248, 372 (1979).
53. G. A. Engelhard, H. H. Day, Англ. пат. 2734 (1859).
54. Ю. П. Кудрявцев, А. М. Сладков, Ю. Т. Асеев, Ю. Н. Недошивин, В. И. Касаточкин, В. В. Коршак, ДАН СССР, 158, 389 (1964).
55. В. В. Коршак, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, В. И. Касаточкин, Вестн. АН СССР, 1968, № 9, 89.
56. P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 64, 2205 (1942).
57. M. P. Schützenberger, Compt. rend., 61, 485 (1965).
58. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 111.
59. A. Weihe, Kunststoffe, 31, 52 (1941).
60. G. Frank, H.-E. Krüger, Герм. пат. 537303 (1929).
61. Франц. пат. 755048 (1933); Chem. Zbl. 105, I, 2204 (1934).
62. M. A. Smook, E. T. Pieski, C. F. Hammer, Ind. Eng. Chem., 45, 2731 (1953).
63. G. B. Bachmann, H. Hellman, K. R. Robinson, R. W. Tinholt, E. I. Kahler, L. I. Filar, L. V. Heisey, L. L. Lewis, D. D. Micucci, J. Org. Chem., 12, 108 (1947).
64. R. C. Fuson, C. H. McKeever, Org. Reactions, 1, 63 (1942).
65. A. McAlevy, Пат. США 240597 (1946); C. A., 40, 7702 (1946).
66. R. C. Houtz, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., 55, 1609 (1933).
67. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, Ю. В. Егорова, Высокомол. соед., 6, 571 (1964).
68. С. Р. Рафиков, Г. Н. Челнокова, П. Н. Грибкова, Высокомол. соед. I, 378 (1959).
69. H. Staudinger, E. Frommsdorff, Ann., 502, 201 (1933).
70. W. O. Herrmann, W. Haehnel, Ber., 60, 1658 (1927).
71. G. W. Miles, Пат. США 733729 (1903).
72. Л. Г. Григорьева, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1488.
73. G. D. Jones, Ind. Eng. Chem., 44, 2686 (1952).
74. В. В. Коршак, В. Г. Данилов, Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова, Л. А. Лейтес, Высокомол. соед., 13А, 1517 (1971).
75. К. А. Андрианов, ДАН СССР, 140, 1310 (1961).
76. I. W. Fischer, E. W. Wheately, H. Bailes, J. Appl. Chem., 4, 212 (1954).
77. А. В. Дьяченко, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, Высокомол. соед., 9, 2231 (1967).
78. V. Frillet, J. Hanley, H. Mark, J. Am. Chem. Soc., 70, 1107 (1948).
79. С. С. Иванчев, Т. А. Толтыгина, А. И. Присашнюк, В. И. Галибей, Высокомол. соед., 12Б, 466 (1970).
80. Б. А. Догадкин, Химия и физика каучука, Госхимиздат, М.—Л., 1947, стр. 13.
81. И. И. Остромысленский, ЖРФХО, 47, 1467 (1915); India Rubber J., 52, 470 (1916).
82. A. Charlesby, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, 215, 187 (1952).
83. В. В. Коршак, Химическое строение и температурные характеристики полимеров, «Наука», М., 1970, стр. 165.
84. В. В. Коршак, Там же, стр. 167, 168.
85. П. П. Шорыгин, Ю. А. Рымашевская, Ж. общ. химии, 7, 2428 (1937).
86. I. Sakurada, Kobunshi-Tenbo, 6, 59 (1952).
87. B. T. Hayes, W. J. Read, L. H. Vaughan, Chem. Ind., 1957, 1162.
88. R. H. Kienle, P. A. Van der Meulen, F. E. Perke, J. Am. Chem. Soc., 61, 2258 (1939).
89. A. H. Frazer, W. Sweeny, F. T. Wallenberger, J. Polymer Sci., A2, 1157 (1964).
90. В. В. Коршак, Высокомол. соед., A16, 926 (1974).
91. В. А. Закревский, В. Е. Корсуков, Там же, 14А, 955 (1972).
92. B. D. Porrit, Trans. Faraday Soc., 16, 81 (1921).
93. З. А. Роговин, Химия целлюлозы, «Химия», М., 1972, стр. 157.
94. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полиэфиры, Изд-во АН СССР, М., 1958, стр. 212.
95. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Синтетические гетероцепные полiamиды, Изд-во АН СССР, М., 1962, стр. 260.
96. K. Tada, T. Saegusa, J. Fugikawa, J. Makromol. Chem., 71, 71 (1964).
97. Л. И. Комарова, С. Н. Салаэкин, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. И. Ноколайчик, Е. Э. Заборовская, И. А. Булгакова, Высокомол. соед., 16Б, 718 (1974).
98. Л. М. Варданян, Канд. дис., ИНХС АН СССР, М., 1973.
99. N. Grassie, Chemistry of High Polymer Degradation Processes, Butterworths, N. Y., 1958.
100. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 1090.
101. O. Bayer, Angew. Chem., A59, 257 (1947).
102. C. F. Gross, E. J. Bevan, C. Beadle, Англ. пат. 8700 (1892); Chem. Ber., 26, 1090 (1893).
103. З. А. Роговин, Химия целлюлозы, «Химия», М., 1972, стр. 145.
104. B. D. Coleman, R. M. Fuoss, J. Am. Chem. Soc., 77, 5472 (1955).
105. И. А. Тугорский, И. Д. Ходжаева, Б. А. Догадкин, Высокомол. соед., 16А, 157 (1974).
106. A. H. Frazer, F. T. Wallenberger, J. Polymer Sci., A2, 1137 (1964).

107. W. M. Edwards, A. L. Endrey, Англ. пат. 903271 (1960); С. А., 58, 3520 (1963).
108. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, А. А. Изыннеев, Авт. свид. СССР № 170659 (1964); Бюл. изобр., 1965, № 9, 76.
109. A. H. Frazer, E. T. Wallenberger, J. Polymer Sci., A2, 1964, 1137.
110. C. S. Marvel, G. E. Hartzell, J. Am. Chem. Soc., 81, 448 (1959).
111. С. Е. Бреслер, М. М. Котон, А. Т. Осьминская, А. Т. Попов, М. И. Савицкая, Высокомол. соед., 1, 1070 (1959).
112. N. W. Johnston, H. J. Harwood, J. Polymer Sci., C, 1969, 591.
113. R. C. Houtz, Text. Res. J., 20, 786 (1950).
114. J. Electroch. Soc., 106, 147C (1959); Industrial Heating, 1959, 2111.
115. S. Iamoda, H. Sato, Nature, 193, 261 (1962).
116. R. Berman, J. Thewlis, Там же, 176, 834 (1955).
117. N. Joda, M. Kurihara, S. Tohyama, N. Nakanishi, J. Polymer Sci., B4, 551 (1966).
118. H. Batzer, B. Mohr, Makromol. Chem., 8, 217 (1952).
119. В. А. Замятина, Докт. дис., ИНЭОС АН СССР, М., 1970.
120. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. А. Силинг, Высокомол. соед., 8, 1608 (1966).
121. Н. А. Платэ, В. А. Барабанов, С. Л. Давыдова, Там же, 10А, 1004 (1968).
122. Leonhardi, Chemisches Warterbuch oder allgemeine Beigruppe der Chemie, Leipzig, 1781, S. 27.
123. В. В. Коршак, Г. Н. Чемнокова, М. А. Школина, Высокомол. соед., 1, 1772 (1959).
124. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, ДАН СССР, 97, 675 (1954).
125. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. М. Тепляков, Ю. А. Черномордик, ДАН СССР, 147, 1365 (1962).
126. E. R. Bertozzi, F. O. Davis, E. M. Fettes, J. Polymer Sci., 19, 17 (1956).
127. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Лу И-нань, Высокомол. соед., 2, 984 (1960).
128. Ю. В. Коршак, Г. Н. Бондаренко, В. М. Кутейников, Б. А. Долгоплоск, ДАН СССР, 227, 1383 (1976).
129. А. М. Варданян, Ю. В. Коршак, Б. А. Долгоплоск, Высокомол. соед., 15Б, 268 (1973).
130. Д. Н. Курсанов, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 217.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР, Москва