

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

В. В. КОРШАК

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В. В. КОРШАК

ХИМИЯ
ВЫСОКО-
МОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ



ИЗДАТЕЛЬСТВО
АКАДЕМИИ НАУК
СССР

Пустая страница

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР
доктор технических наук
В. И. ИВАНОВ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Органическая химия в своем развитии достигла к настоящему времени высокой степени совершенства. Установлено строение самых сложных природных веществ, таких, как гормоны, антибиотики, хлорофилл и тому подобные, разработаны методы синтеза самых сложных органических структур, и сейчас синтез любого органического вещества уже не представляет принципиальных трудностей. Основой этих успехов послужила теория химического строения великого русского химика А. М. Бутлерова, являющаяся той путеводной звездой, которая направляет исследователей в их исканиях и в настоящее время.

Однако все эти достижения относятся лишь к очень узкому кругу веществ и ограничиваются первыми членами гомологических рядов. Классическая органическая химия оперирует главным образом с веществами, имеющими в молекуле от одного до десяти атомов углерода, более редко с такими, которые содержат до двадцати углеродных атомов. Соединения с большим числом атомов весьма редко служат объектом исследования. Таким образом, круг соединений ограничивается веществами с молекулярным весом от 16 до 1000. Однако гомологический ряд углеводородов, спиртов, галогидопроизводных и других может быть продолжен до бесконечности, и, следовательно, центр тяжести исследовательской работы в органической химии с течением времени неизбежно перемещается в направлении высших членов гомологических рядов. Это есть область высокомолекулярных соединений.

Область высокомолекулярных соединений, бурно развивающаяся в последнее время, начала уже оформляться в самостоятельную отрасль науки — химию высокомолекулярных соединений.

Однако и до настоящего времени еще не создано монографии, всесторонне охватывающей область высокомолекулярных соединений. Отдельные попытки этого рода, предпринимавшиеся рядом ученых, отличались односторонностью. Это были либо перечни известных к тому моменту высокомолекулярных соединений, либо монографии, описывающие главным образом физические и физико-химические особенности высокомолекулярных соединений. Поэтому автору данной монографии пришлось преодолеть большие трудности уже на самых первых этапах работы.

Совершенно ясно, что надлежало прежде всего точно определить содержание предмета, выявить его специфику, показать отдельных представителей и описать их свойства и при всем этом надлежало избежать увлечения подробностями, относящимися либо к физике полимеров, либо к их применению и другим деталям, вообще интересным, но играющим подчиненное значение в химии.

Поэтому первоочередной задачей было создание рациональной систематики высокомолекулярных соединений, которая явилась бы тем остовом, вокруг которого нужно было расположить все отдельные соединения.

Систематика предопределяет необходимость рациональной номенклатуры и классификации соединений. В связи с этим автору пришлось критически рассмотреть существующие способы номенклатуры и классификации высокомолекулярных соединений и, взяв за основу принципы теории строения Бутлерова, предложить рациональную номенклатуру и классификацию высокомолекулярных соединений, базирующуюся на строении повторяющегося звена в цепи макромолекулы. В результате этого удалось разместить весьма непринужденно весь известный материал и показать возможность существования ряда новых высокомолекулярных соединений, синтез которых — дело будущего.

Вместе с этим значительное место в монографии занимает описание основных способов получения высокомолекулярных соединений — это реакции полимеризации и реакции поликонденсации. Благодаря такому подробному рассмотрению в одном месте теории и механизма этих процессов удалось значительно сократить материал при описании получения отдельных соединений и показать более подробно особенности каждого из этих процессов.

Механизм реакции полимеризации, хотя и освещен достаточно подробно в оригинальных работах, однако в них имеется много противоречий, устранение которых и объяснение с одной точки зрения особенностей процесса являлось основной задачей при написании этой главы.

Более трудной являлась задача составления главы «Поликонденсация», поскольку сам этот термин приобрел признание лишь не очень давно, и смысл, вкладываемый в него разными авторами, бывает неодинаковым. Эта глава содержит весьма много данных и выводов, полученных автором в результате собственных исследований, и представляет попытку дать единую теорию процесса поликонденсации.

Описание физических и химических свойств и особенностей высокомолекулярных соединений составляет содержание первой части книги. Насколько нам известно, глава «Деструкция высокомолекулярных соединений» впервые рассматривает устойчивость высокомолекулярных соединений к физическим и химическим воздействиям в зависимости от их строения и природы действующего агента. Остальные главы этой части должны ввести читателя в курс тех особенностей, какими отличаются высокомолекулярные соединения. Все эти вопросы рассмотрены критически с точки зрения последних достижений. Однако изложение этих вопросов по необходимости носило конспективный характер, так как в большинстве случаев они относятся к области физики полимеров.

Ввиду трудностей и новизны вопроса, а также отсутствия аналогичных монографий как в советской, так и в зарубежной литературе вполне возможны отдельные недочеты и недостаточно критическое изложение материала. Всякие указания на это будут приняты автором с благодарностью.

При составлении данной монографии автор не ставил своей целью дать исчерпывающую сводку литературы, и поэтому приведенные в книге литературные ссылки являются лишь иллюстрацией к тем или иным моментам, затрагиваемым в монографии.

В заключение автор выражает признательность В. А. Каргину, С. С. Медведеву, Н. В. Михайлову и Н. Н. Шорыгиной, ценные указания и советы которых были использованы при составлении книги.

В. Коршак

ВВЕДЕНИЕ

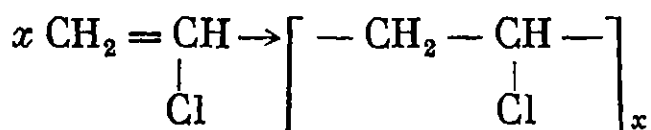
ОБЩЕЕ ПОНЯТИЕ О ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Высокомолекулярными органическими соединениями мы будем называть такие вещества, которые включают в состав своей молекулы сотни и тысячи отдельных атомов, связанных друг с другом главными гомеоплярными валентностями. Следовательно, каждая молекула такого вещества представляет гигантское образование, имеющее молекулярный вес, измеряемый десятками и сотнями тысяч, а подчас и миллионами. Если вспомнить, что молекулы обычных низкомолекулярных органических веществ имеют молекулярный вес менее одной тысячи, то станет ясной основная особенность этой области органической химии.

Вследствие большого размера молекул высокомолекулярных веществ их часто называют макромолекулами. Все это огромное количество атомов, входящих в состав каждой отдельной молекулы, распределяется чаще всего в виде одной длинной цепи, образуя линейную, или цепную, молекулу. Так, макромолекулы каучука и целлюлозы достигают длины 4000—8000 Å при поперечнике, равном от 3 до 7.5 Å. Следовательно, их можно сравнить с нитями, которые имеют длину от 500 до 2000 мм при поперечнике 1 мм. Иногда эти молекулы имеют большее или меньшее число ответвлений различной длины — это разветвленные цепи. В некоторых случаях такие ответвления связывают друг с другом ряд молекул, расположенных в пространстве, образуя частицы, имеющие трехмерную структуру. Особенности всех типов высокомолекулярных соединений будут рассмотрены подробнее в следующем разделе.

Общий принцип построения большинства высокомолекулярных веществ — наличие в их молекуле многократно повторяющегося звена, что является следствием способов образования макромолекул. Поэтому такие соединения часто для краткости называют высокополимерами. Основными способами образования высокополимеров являются две реакции: полимеризация и поликонденсация, в результате которых возникает длинная цепь макромолекулы.

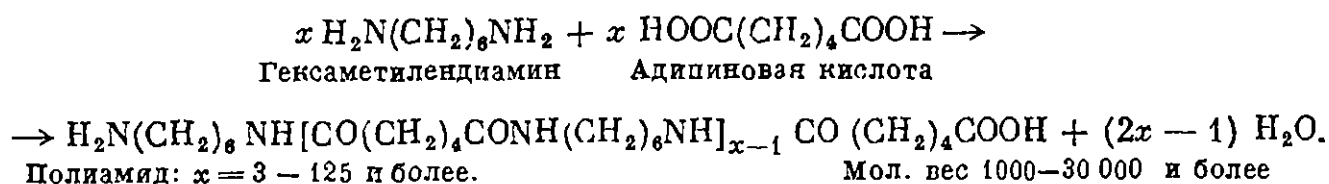
Примером реакции полимеризации может служить реакция образования поливинилхлорида посредством полимеризации низкомолекулярного винилхлорида.



Винилхлорид.
Мол. вес 62.5

Поливинилхлорид: $x = 10 - 300$ и более.
Мол. вес 1000—200 000 и более

Примером реакции поликонденсации может служить реакция получения полиамидов из гексаметилендиамина и адипиновой кислоты.



Ниже мы остановимся подробнее на особенностях и закономерностях этих двух процессов.

Число отдельных звеньев, входящих в состав макромолекулы, обозначаемое как коэффициент полимеризации, зависит от условий проведения процесса, природы исходного вещества и пр. Связь между величиной молекулярного веса и коэффициентом полимеризации выражается отношением

$$K_{\Pi} = \frac{M}{B_3},$$

где K_{Π} — коэффициент полимеризации;
 M — молекулярный вес полимера;
 B_3 — вес звена.

В процессах полимеризации и поликонденсации всегда образуется смесь соединений с различной длиной цепи, отличающихся друг от друга на целое число звеньев. Такие смеси молекул, отличающиеся коэффициентом полимеризации, принято называть смесями полимергомологов. Эти смеси могут быть разделены на более однородные по длине цепи части при помощи фракционирования; однако выделение совершенно однородного продукта практически невозможно, так как с уменьшением разницы в длине цепи различие в физических свойствах (в частности, в растворимости) становится слишком незначительным.

Наши представления о высокомолекулярных соединениях получены на основании изучения смесей полимергомологов, и, поскольку на практике мы встречаемся именно со смесями, изучение их особенностей и является наиболее важным.

Однако в связи с этим необходимо подчеркнуть, что понятие «химически чистое соединение» в приложении к высокомолекулярным соединениям приобретает специфический смысл. Под этим понятием подразумевается смесь молекул различной длины, построенных по одному принципу. У низкомолекулярных соединений химически чистыми называют соединения, молекулы которых не только построены по одному принципу, но и имеют совершенно одинаковый молекулярный вес. Так, например, если смесь, состоящую из метилового, этилового, пропилового и других спиртов, никто не решится назвать химически чистым соединением, то поливиниловый спирт, свободный от других соединений, представляющий смесь молекул, построенных по одному принципу в соответствии с общей формулой



но имеющих различную длину и различный молекулярный вес, мы все же назовем химически чистым соединением, понимая под этим смесь полимергомологов, свободную от иных примесей. Точно так же многие привычные понятия органической химии, как, например, температура плавления, молекулярный вес и другие, должны употребляться и применяться

с учетом специфики этой области. Так, понятие молекулярного веса в этой области несколько своеобразно. Ввиду того, что мы имеем дело со смесями полимергомологов, т. е. молекул различной длины и, следовательно, различного молекулярного веса, приходится говорить лишь о среднем молекулярном весе. Большинство высокомолекулярных соединений, например, полистирол, полиакрилаты, различные эфиры целлюлозы и другие, постепенно размягчаются при повышении температуры и не имеют резкой точки перехода. Поэтому для них нельзя указать точки плавления, а лишь какой-то более или менее широкий интервал температуры, в котором происходит переход из твердого состояния в жидкое.

Важной особенностью высокомолекулярных соединений является также весьма высокая вязкость их растворов, зависящая от большой длины их молекул. Эта особенность широко используется как метод определения длины цепи и молекулярного веса.

Вследствие большого молекулярного веса высокомолекулярные соединения совершенно нелетучи и не перегоняются, так как упругость их паров равна нулю; кроме того, они отличаются высокой эластичностью и могут вытягиваться в нити и образовывать пленки, обладающие высокой прочностью.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

СВОЙСТВА
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ

Глава I

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1. ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ОТ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА

Основной особенностью высокомолекулярных соединений, отличающей их от низкомолекулярных, является их большой молекулярный вес, лежащий выше 1000—5000. Однако, как известно, на первых этапах развития этой области были попытки объяснить строение высокомолекулярных соединений при помощи представлений, допускавших существование небольших молекул, которые связывались друг с другом силами остаточного сродства в крупные агрегаты-мицеллы.¹ В настоящее время «мицеллярная теория»³ является достоянием истории, так как представление о том, что высокомолекулярные соединения имеют большие молекулы, стало общепризнанным. Однако и до сих пор еще не всегда имеется достаточная ясность в вопросе: что такое молекулярный вес и как его следует определять.

Между тем молекулярный вес является важнейшей константой, знание которой совершенно необходимо для полной характеристики каждого высокомолекулярного соединения.

Эта константа важна как для характеристики самого вещества, так и для установления и оценки тех изменений, какие могут с ним происходить.

Молекулярный вес является важной константой потому, что он связан непосредственно с величиной молекулы и, в первую очередь, с ее длиной. Последняя же определяет механические свойства данного высокомолекулярного соединения (прочность на разрыв, эластичность и температурный предел ее проявления, температурный предел текучести, прочность на многократный изгиб и др.), а у белков — их биологические функции (глобулярные и фибриллярные белки). От длины молекулы зависят также и свойства растворов данного вещества (вязкость).

Большинство этих особенностей зависит от длины цепи. С увеличением длины цепи, т. е. с возрастанием молекулярного веса, в ряде случаев повышается температура плавления, уменьшается растворимость, повышается вязкость растворов, увеличивается эластичность и прочность нитей и пленок. Однако все эти зависимости не являются прямыми и сильно меняются от природы вещества и других обстоятельств.

Так, Коршак и Голубев² нашли, что температура плавления полиамидов при увеличении молекулярного веса сначала возрастает довольно резко, а затем, достигнув максимального значения, почти не изменяется (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость температуры плавления полиамидов от молекулярного веса

Средний молекулярный вес	Температура плавления, °С	Средний молекулярный вес	Температура плавления, °С
2000	205—206	5 000	246—247
2500	213—214	14 800	247—248
2800	223—224	19 500	248—249
4000	243—244	23 000	251—252

Растворимость очень сильно зависит от длины цепи. Обычно при возрастании молекулярного веса полимера его растворимость уменьшается. Некоторой характеристикой растворимости может являться концентрация, при которой происходит переход раствора в гель (табл. 2).

Таблица 2

Предельные концентрации бензольных растворов каучука в зависимости от молекулярного веса³

Средний молекулярный вес	Предельная концентрация, при которой происходит переход в гель, %	Средний молекулярный вес	Предельная концентрация, при которой происходит переход в гель, %
680	24.0	50 000	0.31
3 400	4.8	54 000	0.30
6 800	2.4	68 000	0.24
27 000	0.62	170 000	0.095

На рис. 1 показана зависимость растворимости, температур разложения и плавления полиоксиметиленов от их молекулярного веса.

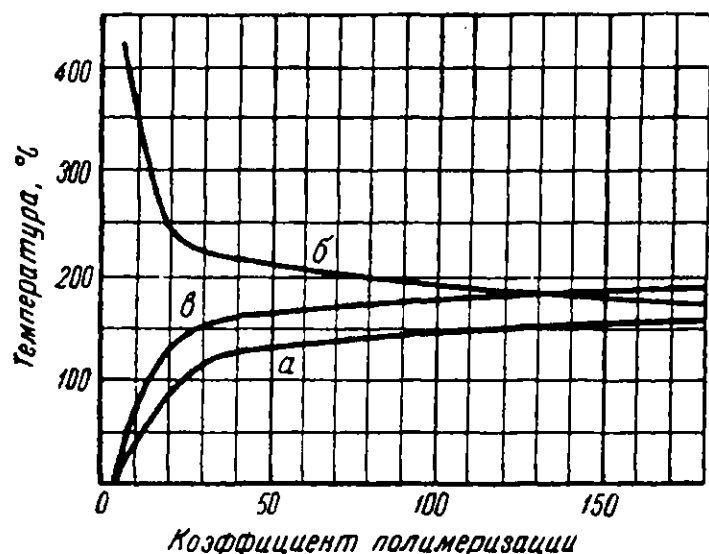


Рис. 1. Температурная граница растворимости (а), кривая точек разложения (б) и плавления (в) полиоксиметиленов в зависимости от молекулярного веса⁴

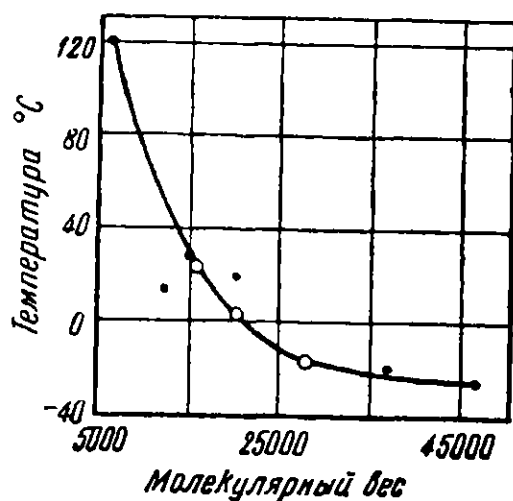


Рис. 2. Влияние изменения молекулярного веса на температуру хрупкости поливинилиденхлорида, содержащего 9% пластификатора⁵

Температура хрупкости также весьма зависит от молекулярного веса полимеров, как это видно на рис. 2.

Возрастание молекулярного веса у линейных полимеров всегда вызывает повышение вязкости растворов. На этом явлении основан способ определения молекулярных весов высокополимеров по вязкости их растворов.

Механические свойства высокомолекулярных соединений также зависят от их молекулярного веса. Эти свойства связаны с особенностями

молекулярной цепи, а именно с ее гибкостью. Поэтому влияние молекулярного веса можно сравнивать лишь в пределах каждого класса, но нельзя сравнивать различные классы, так как это может привести к ошибкам. Для выявления смолообразных свойств необходимо наличие в цепи не менее 50—100 структурных единиц.⁶ Коршак и Рафиков⁸ показали, что способность давать прочные пленки проявляется у полиамидов при величине молекулярного веса не ниже 10 000. Карозерс⁷ нашел, что способность образовывать прочные волокна проявляется у высокомолекулярных соединений лишь тогда, когда в их молекуле имеется не менее 100 структурных единиц, что соответствует длине цепи не менее 1000 Å.

Влияние молекулярного веса на способность к образованию волокон и на свойства волокон, когда они уже образовались, весьма велико, но средний молекулярный вес, который должен быть достигнут прежде чем сможет проявиться способность к волокнообразованию, изменяется в зависимости от химической природы полимера.

Было отмечено,⁹ что: а) полимер должен состоять из молекул, имеющих некоторый минимум длины, который изменяется в зависимости от природы полимера; так, в некоторых случаях достаточно молекулярного веса не менее 10 000 при длине молекулы не менее 1000 Å; б) полимер должен проявлять способность к кристаллизации; этой способностью обладают вообще лишь линейные полимеры; введение даже не очень больших боковых групп расстраивает линейную симметрию цепей; в) трехмерные полимеры, например глифтали, не способны давать волокна. В случае полимера из ω -гидроксидекановой кислоты слабые волокна могут быть вытянуты при молекулярном весе (среднем числовом) около 7300, но они не могут еще вытягиваться в холодном состоянии.¹⁰ Способность к холодной вытяжке проявляется лишь при молекулярном весе 9300, но волокна еще слабые. Крепкие волокна получаются при молекулярном весе 16 900. Нижний предел молекулярного веса для полиэфирных волокон 12 000; для полиамидных — немного ниже. Молекулярный вес 20 000 рекомендован для волокон из полиэтилена; и, вероятно, чем меньше силы междупепного сцепления, тем большим должен быть молекулярный вес, при котором проявляются полезные свойства волокна. Распределение по молекулярным весам, несомненно, влияет на свойства волокна, но полимеры, полученные при помощи реакции поликонденсации, должны обладать одинаковым распределением.¹¹

У полимочевин способность образовать волокна проявляется при более низкой приведенной вязкости, чем в случае других полимеров.

С возрастанием молекулярного веса увеличивается прочность пленок и нитей, однако не всегда пропорционально увеличению длины цепи.

Марк¹² указывает, что для того, чтобы полимер обладал механической прочностью, необходим некоторый минимальный коэффициент полимеризации, лежащий между 40 и 80. Как только коэффициент полимеризации превысит это критическое значение, вещество начинает обнаруживать механическую прочность, непрерывно возрастающую по мере дальнейшего увеличения длины цепи.

На рис. 3 схематически показано, что вплоть до значения коэффициента полимеризации между 40 и 80 прочность на разрыв пленки, приготовленной из полимера, незначительна, но затем начинает увеличиваться приблизительно пропорционально увеличению длины цепи. Левый край заштрихованной площади относится к полиамидам, правый — к полиуглеводородам. Кривые для всех остальных цепных полимеров, например сложных эфиров целлюлозы, различных поливиниловых производных и т. п., лежат на заштрихованной площади. Пропорциональность между

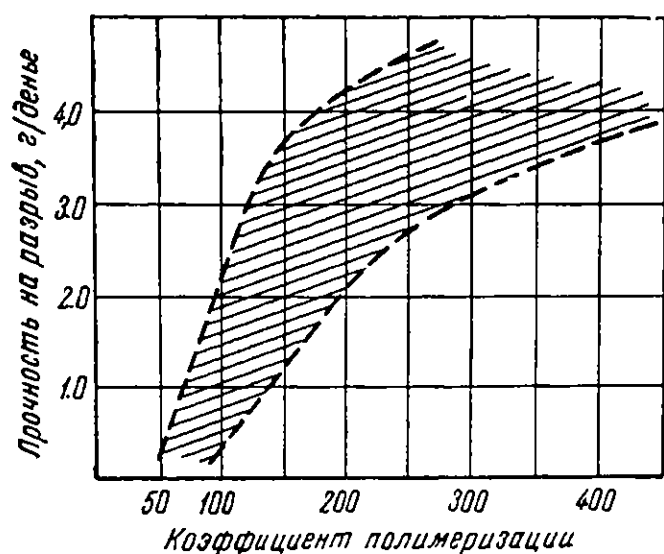


Рис. 3. Прочность высокомолекулярных соединений на разрыв в зависимости от коэффициента полимеризации¹²

механической прочностью и длиной молекулы соблюдается до коэффициента полимеризации, равного примерно 250. Затем кривая изгибается, при K_n около 600; дальнейшее ее увеличение уже мало отражается на механических свойствах. Но эта зависимость может сильно изменяться от природы и способа формирования волокна.

Еще более сильно влияет величина молекулярного веса на прочность полимеров к многократному изгибу.⁸³

Эта прочность весьма возрастает с увеличением молекулярного веса, особенно для монодисперсных образцов, как это видно на рис. 4.

На рис. 5 приведены кривые, показывающие изменение эластичности и пластичности фракций бутилкаучука с различными молекулярными весами.¹³ Характеристики этих фракций приведены в табл. 3.

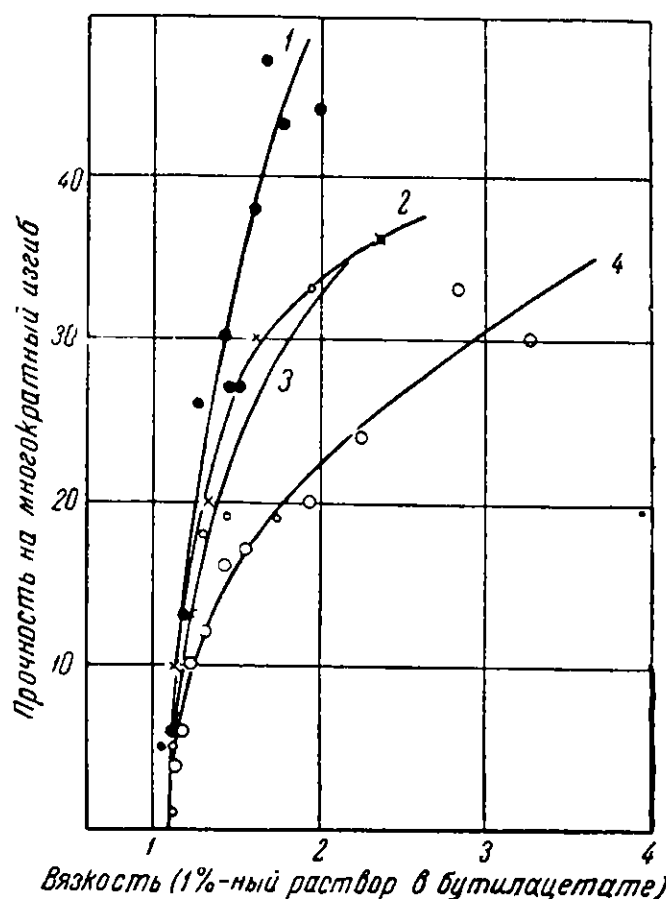


Рис. 4. Изменение прочности на многократный изгиб в зависимости от вязкости нитроцеллюлозы различной степени полидисперсности.⁸³

1 — фракционированный продукт; 2 — смесь нитроцеллюлоз от $\frac{1}{4}$ до $\frac{1}{8}$ сек.; 3 — смесь нитроцеллюлоз от 5 до $\frac{1}{8}$ сек.; 4 — смесь нитроцеллюлоз от 20 до $\frac{1}{8}$ сек.

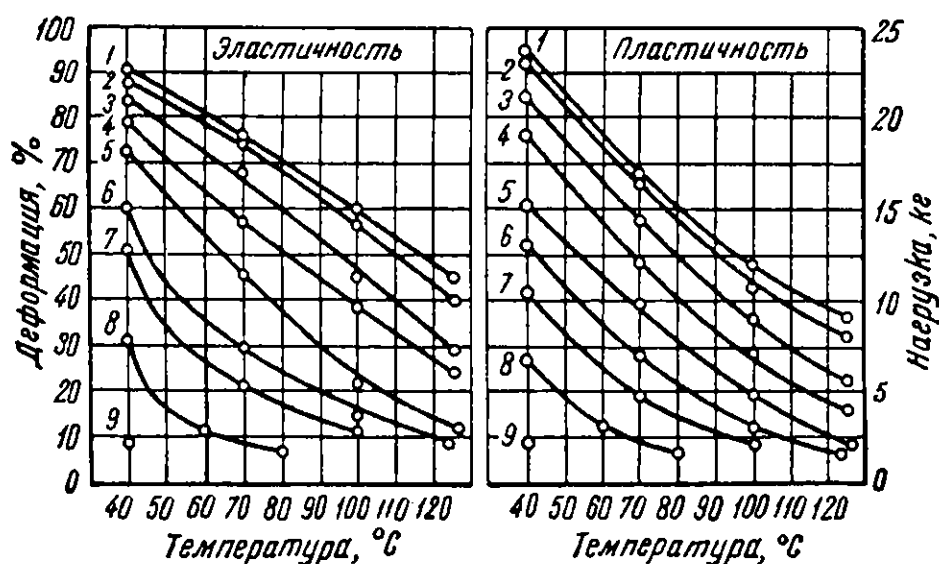


Рис. 5. Эластично-пластические свойства фракций бутилкаучука при постоянной скорости деформации¹⁴ (см. табл. 3)

Как видно из этих рисунков, повышение температуры вызывает резкое уменьшение нагрузки или работы, требующейся для сжатия по-

лимера, однако кривые располагаются тем ниже, чем меньше молекулярный вес фракции. Аналогичный характер имеют кривые эластичности. При высоких температурах кривые приближаются друг к другу.

Большая зависимость от величины молекулярного веса наблюдается и в случае деформации при постоянной нагрузке, а также и для вязкого течения, что можно видеть на рис. 6, где приведены эти данные для восьми фракций.¹³

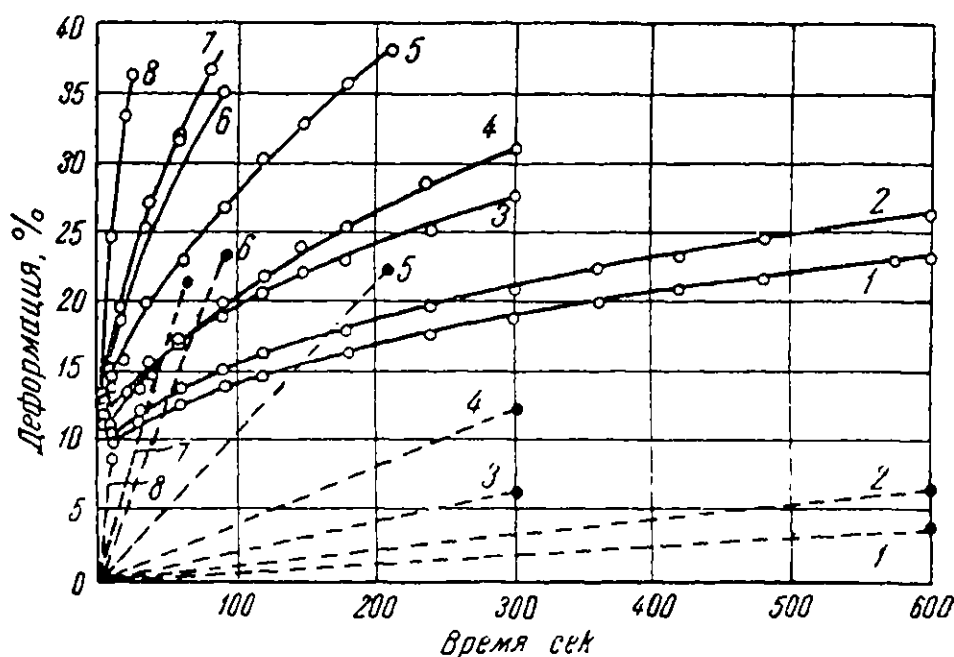


Рис. 6. Деформация и вязкое течение в зависимости от времени действия постоянной нагрузки для восьми фракций бутылкаучука¹⁴ (температура 40°, нагрузка 630 г/см²) (см. табл. 3)

Сплошные кривые изображают общие деформации при нагрузке 630 г/см² при 40°, а пунктирные — какую долю составляет необратимая деформация. Следовательно, наклон пунктирной линии дает скорость течения, а разница между линией общей деформации и кривой течения в данном интервале времени является мерой упругой деформации образца. По мере уменьшения молекулярного веса образца наблюдается увеличение разницы между скоростью деформации и скоростью течения.

Т а б л и ц а 3

Фракционный состав бутылкаучука¹⁴

№ фракции	Количество фракции, %	Приведенная вязкость	Молекулярный вес по вязкости	Границы отдельных фракций
1	8.0	1.592	545 000	1 000 000
2	16.2	1.518	500 000	515 000
3	14.0	1.381	440 000	480 000
4	13.0	1.249	375 000	400 000
5	9.0	1.089	295 000	330 000
6	8.4	0.895	236 000	260 000
7	7.6	0.853	206 000	220 000
8	8.4	0.648	134 000	170 000
9	12.0	0.344	50 000	85 000
				20 000

В табл. 3. приведены молекулярные веса фракций бутылкаучука, подвергавшихся исследованию.¹³

Совершенно ясно, что процессы, приводящие к изменению молекулярного веса (деструкция под влиянием различных физических или

химических факторов), будут сильно отражаться на механических свойствах полимеров и изделий из них. Так, например, процесс старения полимеров, внешне выражающийся в уменьшении механической прочности, потере эластичности, увеличении жесткости, появлении хрупкости и т. п., заключается в уменьшении длины молекул, т. е. в понижении молекулярного веса полимеров или же иногда, наоборот, в увеличении молекулярного веса вследствие образования большого числа межцепных связей (сшивания макромолекул).

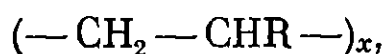
Приведенные примеры отчетливо иллюстрируют то большое значение, какое имеет знание молекулярного веса и его изменений для изучения и использования высокомолекулярных соединений.

Однако сам по себе простой и точный смысл, вкладываемый в понятие о молекулярном весе в случае низкомолекулярных соединений, существенным образом затемняется и усложняется в случае высокомолекулярных соединений вследствие особенностей, присущих этому классу веществ, и, в первую очередь, вследствие их полидисперсности. Поэтому нам придется предварительно рассмотреть эту особенность высокомолекулярных соединений и познакомиться с полидисперсностью и способами ее определения и выражения и только после этого рассмотреть, как выражается и определяется молекулярный вес.

2. ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ

Высокомолекулярные соединения обычно представляют смесь молекул различной длины, т. е. являются полидисперсными. Строго говоря, они представляют смесь большого числа различных соединений, отличающихся по своему молекулярному весу и сходных лишь в том, что все они построены по одному принципу — по принципу полимергомологии. Это значит, что каждая отдельная молекула состоит из одинаковых звеньев, но число этих звеньев в каждой молекуле разное.

Следовательно, когда мы пишем формулу какого-либо высокомолекулярного соединения в общем виде следующим образом:



то это вовсе не значит, что все молекулы, содержащиеся в граммолекуле (граммоле), имеют одну длину, т. е. содержат в главной цепи $2x$ атомов углерода. Наоборот, может оказаться, что как раз именно этих молекул будет меньше всего. Подобная формула лишь указывает, что в данном соединении все молекулы содержат в своем составе какое-то число звеньев $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$. Во-вторых, эта формула указывает, что число этих звеньев в каждой молекуле таково, что если взять среднее число таких звеньев, приходящееся на каждую молекулу, то это среднее значение будет равно x . Попутно заметим, что поскольку это среднее значение может быть получено несколькими способами, то и средних значений молекулярного веса для одного и того же продукта, как это будет указано далее, тоже может быть несколько в зависимости от способа определения.

Остановимся подробнее на способах определения и выражения полидисперсности высокомолекулярных соединений.

Для определения полидисперсности высокомолекулярных соединений можно применить несколько способов. Важнейшими из них являются: фракционное разделение полимеров, определение седиментационного равновесия в ультрацентрифуге, измерение скорости диффузии, изучение рассеяния света, а также сравнение значений молекулярных весов, полученных разными способами.

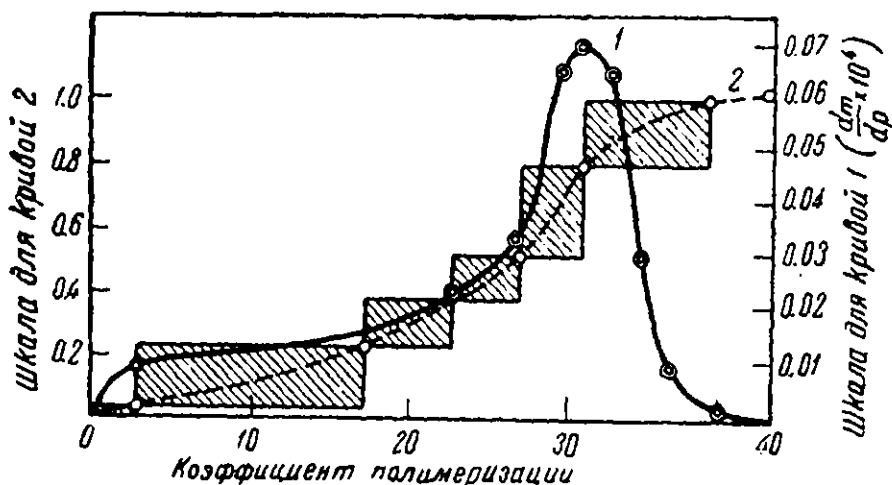


Рис. 7. Графический способ выражения результатов фракционирования.¹⁷

1 — дифференциальная кривая распределения;
2 — интегральная кривая распределения

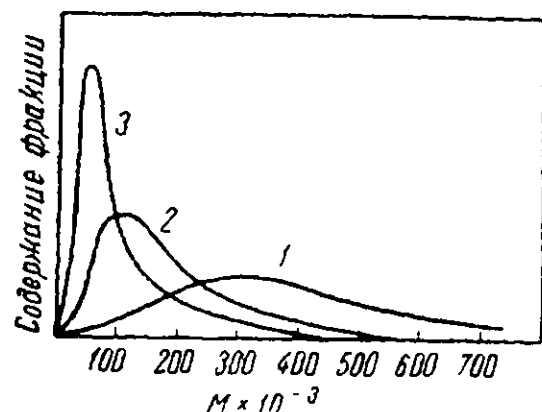


Рис. 8. Кривые распределения по молекулярному весу для различных видов каучука.¹⁸

1 — натуральный каучук;
2 — хлоропрен; 3 — сополимер дивинила со стиролом (буна S)

Не останавливаясь на технике и методах проведения вышеуказанных определений, которые подробно изложены в ряде монографий,^{16,8} укажем лишь, что полидисперсность выражают обычно при помощи кривой распределения. В случае фракционирования полученные веса отдельных фракций используют для составления интегральной кривой распределения, как это показано на рис. 7. При помощи интегральной кривой строят дифференциальную кривую распределения, как это показано на том же рисунке. Дифференциальная кривая распределения дает возможность сразу же составить себе представление о степени полидисперсности данного соединения и позволяет сравнивать различные вещества друг с другом.

Для иллюстрации на рис. 8 и 9 приведены примеры дифференциальных кривых распределения различных полимеров, описанные в литературе. Обычно кривая распределения имеет один максимум, однако известны

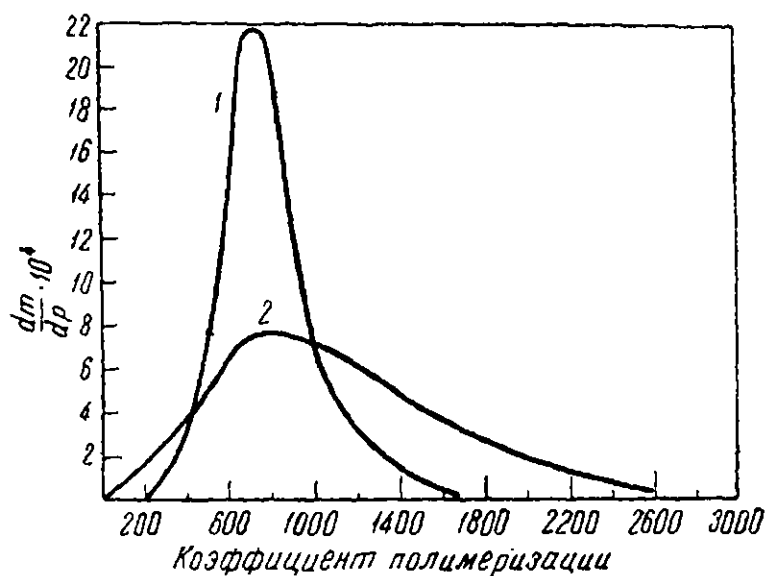


Рис. 9. Распределение по молекулярным весам нитроцеллюлозы и полистирола⁸⁴ ($\frac{dm}{dp} \cdot 10^4$ — скорость возрастания количества вещества с ростом коэффициента полимеризации).

1 — нитроцеллюлоза со средним коэффициентом полимеризации 800; 2 — полистирол со средним коэффициентом полимеризации 800

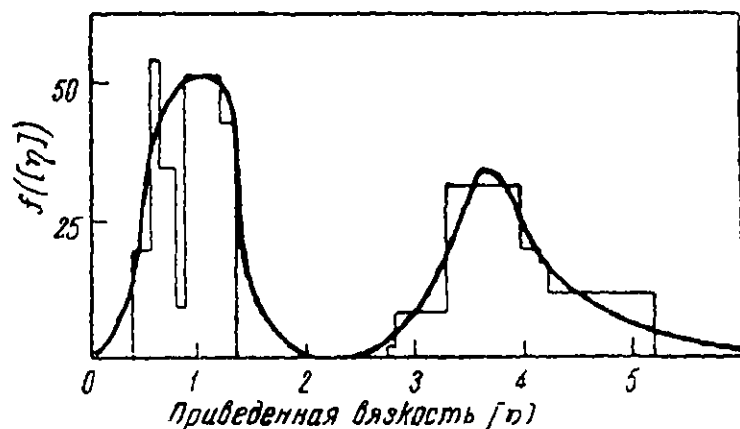


Рис. 10. Кривая распределения пиклотексил-метакрилата¹⁹

случаи кривых с двумя максимумами. Так, ¹⁹ полимер циклогексилметакрилата, полученный в определенных условиях, имеет кривую распределения с двумя максимумами, изображенную на рис. 10 (стр. 17).

Пасынский¹⁵ провел сопоставление полидисперсности исходных препаратов линейных полимеров и полученных из них фракций для оценки эффективности применяемых методов фракционирования. При этом оказалось, что полидисперсность фракций в общем мало отличается от полидисперсности исходных препаратов. Так, например, для исходного перлона с $M=4400$ Пасынский⁷ нашел, что отношение максимальной ординаты реальной к идеальной кривой $\frac{H_2}{H_1} = 1.17$, а для трех фракций, выделенных из 2%-ного раствора перлона с молекулярными весами $M_1=19\,000$, $M_2=9700$ и $M_3=2780$, было получено соответственно $\frac{H_2}{H_1} = 1.25$; 1.18; 1.20, т. е. практически те же числа. Так как естественно было предположить, что неэффективность фракционирования в данном случае связана с высокой концентрацией исходного раствора, то на другом образце перлона с $M=6300$ были получены фракции с $M_1=10\,000$, $M_2=5600$ и $M_3=3500$ из 0.1%-ного раствора исходного перлона; однако и в этом случае полидисперсность этого препарата (1.12) мало отличалась от полидисперсности фракций (1.12—1.17). Совершенно аналогичные результаты получились для фракций полиметилметакрилатов, выделенных из 2%-ных растворов исходных полимеров. Повидимому, обычные методы фракционирования полимеров дробным осаждением (применявшиеся в перечисленных выше случаях) не эффективны, и требуется большая исследовательская работа для установления необходимой концентрации раствора (обязательно очень низкой), скорости добавления осадителя, температурных и тому подобных условий для получения монодисперсных фракций.

Возможно также, что условия термодинамического равновесия определяют наличие известного распределения в осадке даже при оптимальных условиях фракционирования. С точки зрения Пасынского,¹⁵ следует иметь в виду, что по экспериментальным причинам при данной точности измерения полидисперсности возможность учета данной фракции определяется ее удельным весом в исследуемом образце. Если какая-либо низкомолекулярная фракция содержится в исходном полимере в количестве, например, 1.5%, то она совсем не будет учитываться в измеряемой полидисперсности исходного препарата, но при осаждении низкомолекулярной части полимера доля данной фракции может вырасти, например, уже до 20% и окажет влияние на измеряемое значение полидисперсности данной части полимера. Это обстоятельство затрудняет контроль монодисперсности фракций.

Степень полидисперсности высокомолекулярных соединений сильно сказывается на их механических свойствах, как это было установлено при исследовании невулканизированных бутилкаучуков^{13,20} и производных целлюлозы.²¹ Так, из отдельных фракций бутилкаучука были составлены смеси, которые имели одинаковый средний молекулярный вес и различную полидисперсность,¹³ как это показано в табл. 4.

Составленные таким образом смеси фракций были подвергнуты всестороннему исследованию: были определены эластичность, пластичность, деформация и вязкое течение при постоянной нагрузке. Полученные результаты показывают, что изменение термопластичности и термоэластичности с температурой у более полидисперсных образцов выражено не так сильно, как у более однородных. Поэтому при комнатной температуре

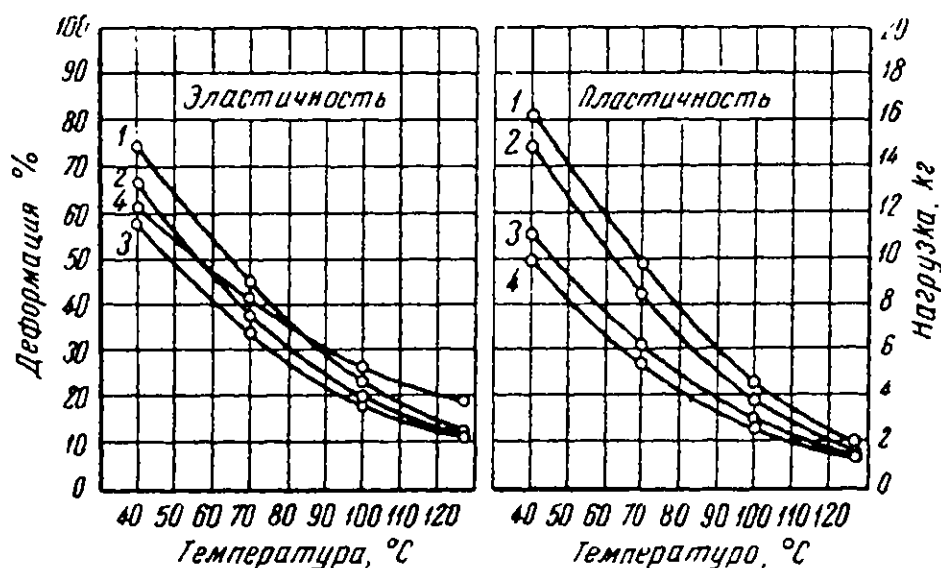


Рис. 11. Эластично-пластические свойства фракций бутилкаучука в зависимости от распределения молекулярных весов при постоянной скорости деформации ¹⁴ (см. табл. 4).

или при 40° последние обладают более высоким сопротивлением к деформации. При повышении температуры различия почти исчезают, ¹³ как это можно видеть на рис. 11.

Деформации при постоянной нагрузке у более полидисперсных смесей выражены сильнее, т. е. при одинаковой скорости течения получается большая общая деформация; следовательно, такой полимер мягче и

Таблица 4

Фракционный состав смеси полимеров ¹⁴

№ смеси	Число фракций в смеси	Молекулярный вес фракции	Молекулярный вес смеси	
			найденный	вычисленный
1	1	295 000	285 000	—
2	3	375 000	265 000	300 000
		295 000		
		236 000		
3	5	440 000	265 000	305 000
		375 000		
		295 000		
		236 000		
		206 000		
4	9	545 000	275 000	293 000
		500 000		
		440 000		
		375 000		
		295 000		
		236 000		
		206 000		
		134 000		
		50 000		

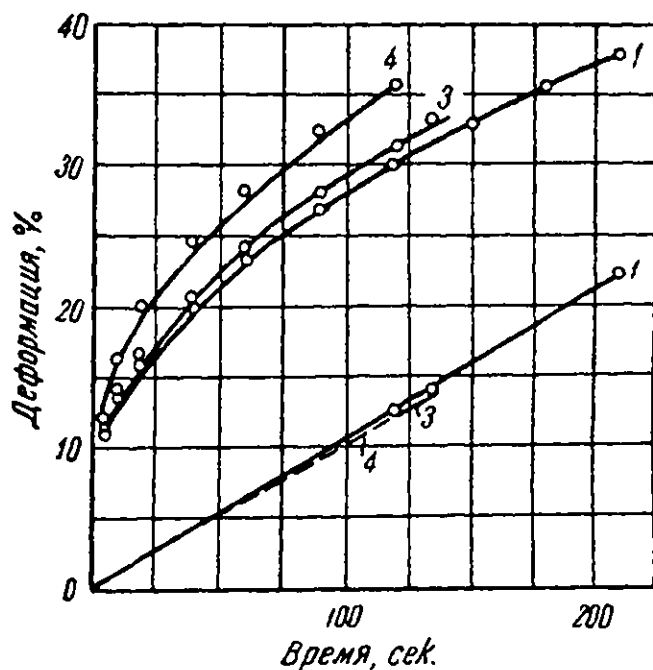


Рис. 12. Деформация и вязкое течение в зависимости от времени действия постоянной нагрузки для образцов из различных фракций ¹⁴ (см. табл. 4)

эластичнее. При постоянной скорости деформации менее полидисперсный полимер обрабатывается легче; это сопровождается ростом модуля эластичности. У более полидисперсных полимеров этот модуль меньше, т. е. они менее жестки. На рис. 12 показано изменение деформации и вязкого течения для различных смесей. ¹³ Как видно, наибольшая полидисперсность обуславливает наименьшее сопротивление быстрой деформации.

Исследование нитроцеллюлозы показало, что с ростом полидисперсности падает прочность на многократный изгиб, как это показано на рис. 4 (см. стр. 14).

3. СРЕДНИЙ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС

Ввиду полидисперсности высокомолекулярных соединений молекулярный вес, как мы уже указывали, получается в виде какого-то среднего значения, величина которого существенно зависит от примененного экспериментального метода определения. Для иллюстрации того, насколько сильно сказывается применяемый метод усреднения на абсолютном значении получаемой средней величины, можно привести следующий пример:²² если 1 см³ вещества раздробить на мелкие частицы, из которых 999 будут иметь размер по 0.1 см, а 10¹² частиц будут по 0.1 микрона, то средним размером по числу частиц будет 0.1 микрона, а по массе — 0.9855 см.

Принято применять главным образом два типа средних молекулярных весов:²³

1) Ч и с л о в а я с р е д н я я в е л и ч и н а M_n , т. е. молекулярный вес, получаемый в результате деления веса частиц на их число. Числовой молекулярный вес находят в результате применения осмотического, криоскопического, эбулиоскопического или химического методов определения молекулярного веса. Эта величина может быть выражена следующим образом:

$$M_n = \frac{\sum M_x N_x}{\sum N_x}, \quad (1)$$

где M_x — молекулярный вес частиц, состоящих из x звеньев;

N_x — число частиц, состоящих из x звеньев.

2) В е с о в а я с р е д н я я в е л и ч и н а M_w , т. е. молекулярный вес, получаемый в результате деления веса частиц на вес средней частицы. Весовой молекулярный вес находят в результате применения вискозиметрического и диффузионного методов, а также при помощи ультрацентрифуги или посредством исследований светорассеяния. Эта величина может быть выражена следующим образом:

$$M_w = \frac{\sum M_x^2 N_x}{\sum M_x N_x}. \quad (2)$$

Гораздо меньшее значение имеет взвешенная средняя величина M_z , которая может быть найдена исследованием седиментационного равновесия в ультрацентрифуге:

$$M_z = \frac{\sum M_x^3 N_x}{\sum M_x^2 N_x}. \quad (3)$$

Кроме этого, предложено также применять среднее значение по вязкости $M_{\text{вяз}}$, которое при определенных условиях совпадает с M_w .

Из перечисленных средних значений на практике находят применение лишь весовой M_w и числовой M_n молекулярные веса.

Наличие ряда средних значений обусловлено полидисперсностью высокомолекулярных соединений. Чтобы увидеть, насколько это обстоятельство может существенным образом сказаться на абсолютном значении молекулярного веса, следует привести несколько примеров, иллюстрирующих эту зависимость.

Так, согласно Флори,²⁴ отношение числового и весового молекулярных весов может быть выражено следующим образом:

$$M_n : M_w = 1 : (1 + p).$$

Это выражение при степени завершенности реакции p , равной единице, принимает следующий вид:

$$M_{\text{ч}}:M_{\text{в}}=1:2.$$

Хотя теория Флори страдает рядом существенных недостатков, однако полученный вывод дает представление о том, насколько сильно может влиять полидисперсность на отклонение друг от друга величин молекулярных весов, полученных различными методами.

Вторым примером может служить подсчет, произведенный Коршаком и Рафиковым²⁵ для смесей двух фракций различного молекулярного веса, при помощи следующих формул:²³

$$M_{\text{ч}} = \frac{1}{\sum \frac{f_x}{M_x}}; \quad (4)$$

$$M_{\text{в}} = \sum f_x M_x, \quad (5)$$

где f_x — весовая доля фракции, а

M_x — молекулярный вес x -ой фракции.

Для монодисперсного продукта все средние значения равны между собой, т. е. $M_{\text{ч}}=M_{\text{в}}=M_x$. Но для полидисперсного продукта числовое значение всегда меньше весового, так как последнее растет с увеличением полидисперсности. Следовательно, чем больше отличаются молекулярные веса отдельных фракций и чем больше относительная доля этих фракций, тем больше должно быть отношение весового молекулярного веса к числовому, т. е. $M_{\text{в}}:M_{\text{ч}}$. Поэтому это отношение предложено принять в качестве показателя или коэффициента полидисперсности.²⁶ В табл. 5 приведены вычисленные указанными авторами значения средних молекулярных весов для ряда бинарных смесей различного состава и соответствующие каждой смеси значения коэффициента полидисперсности.^{25,26}

Таблица 5

Значения весового и числового молекулярных весов, а также коэффициентов полидисперсности для бинарных смесей чистых фракций²⁶

№ смесей	$f_1 \cdot 100, \%$	M_1	$f_2 \cdot 100, \%$	M_2	Вычислено для смеси		
					$M_{\text{ч}}$	$M_{\text{в}}$	$M_{\text{в}}/M_{\text{ч}}$
1	99	100 000	1	10 000	92 000	99 100	1.08
2	90	100 000	10	10 000	52 500	91 000	1.73
3	99	100 000	1	1 000	50 000	99 000	1.98
4	50	100 000	50	10 000	18 200	55 000	3.02
5	50	100 000	50	1 000	1 980	50 500	25.50

Как видно из этой таблицы, при увеличении содержания различных фракций и при увеличении разницы в их молекулярных весах происходит увеличение коэффициента полидисперсности. Таким образом, ясно, что сравнение величин молекулярных весов (весового и числового), получаемых различными методами, позволяет судить о степени полидисперсности исследуемого продукта.

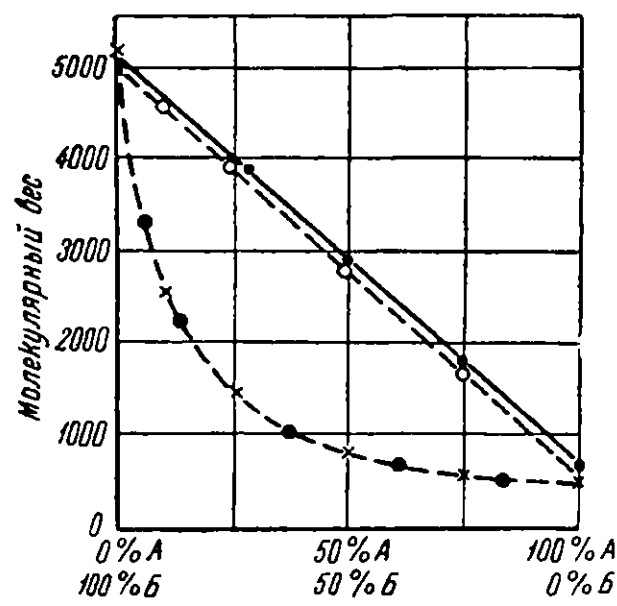


Рис. 13. Средние весовые и числовые значения молекулярного веса для смесей полимергомологов (полиэфиров).²⁷

—●— M_v вычислено; —○— M_v найдено;
—●— M_c вычислено; —x— M_c найдено

небольших количеств низкомолекулярной фракции. Для поливинилацетата было найдено, что отношение M_v/M_c возрастает с ростом молекулярного веса,²⁸ составляя 1.08 при $M_v=79\,000$ и 3.60 при $M_v=1\,600\,000$.

Таблица 6

Сравнение весового и числового молекулярных весов для смесей чистых фракций полиэфиров²⁷

Состав смеси, %		Вычислено			Найдено		
1-я фракция	2-я фракция	M_v	M_c	M_v/M_c	M_v	M_c	M_v/M_c
00.0	100.0	—	—	0.96	5000	5200	0.96
10.0	90.0	4600	2540	1.81	4700	2560	1.83
28.4	71.6	3800	1440	2.64	3950	1350	2.93
50.0	50.0	2800	830	3.38	2930	810	3.60
74.0	26.0	1650	580	2.85	1790	580	3.09
100.0	00.0	—	—	1.31	590	450	1.31

4. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЧИСЛОВОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА

Числовой молекулярный вес может быть определен при помощи таких методов, которые дают возможность найти число всех частиц, находящихся в исследуемом растворе. Этими методами являются:

- 1) определение концевых групп — химический метод;
- 2) измерение осмотического давления растворов — осмотический метод.

Такие методы, как криоскопический, эбулиоскопический и другие, имеют весьма ограниченное значение, так как пригодны лишь для веществ, имеющих молекулярный вес не свыше 10 000. В случае веществ с большим молекулярным весом понижение температуры кипения или плавления становится столь ничтожным, что их не удастся измерить с достаточной точностью.

Химический метод

Химический метод заключается в определении конечных групп при помощи разных характерных реакций. Этот метод был успешно применен к исследованию целлюлозы по альдегидным группам,²⁹ к полиэфирам по карбоксильным группам,³⁰ полиэфирам по гидроксильным группам,³¹ к полиамидам по карбоксильным и аминогруппам,³² фенолформальдегидным смолам по содержанию углерода и водорода,^{33,34} к полистиролу, полученному в присутствии перекиси бромбензоила, по содержанию брома,³⁵ к белкам³⁶ и др. Во всех перечисленных случаях определяется число молей в навеске полимера и, следовательно, средний числовой молекулярный вес M_n .

Достоинством химического метода является то, что он дает возможность определить величину химических молекул, а не их агрегатов.

Химический метод в большинстве случаев применялся к веществам с молекулярным весом до 20—40 тыс., чаще всего около нескольких тысяч.

Осмотический метод

Осмотический метод заключается в определении величины осмотического давления измерением высоты столба раствора, уравнивающего осмотическое давление, или по изменению веса осмотической ячейки (осмотические весы).³⁷ Этот метод успешно применяется к исследованию всевозможных полимеров в широком интервале молекулярных весов (до 150—300 тыс.). Для более высокомолекулярных продуктов этот метод уже непригоден, так как возникают большие ошибки вследствие малых величин осмотического давления.

Осмотический метод основан на применении уравнения состояния идеальных газов к разбавленным растворам. Как показал Вант-Гофф, в уравнении Клапейрона

$$pV = nRT, \quad (6)$$

где p — осмотическое давление;

V — объем раствора;

n — число г-молей растворенного вещества;

можно заменить n через $\frac{cV}{M}$, и тогда получится:

$$p/c = \frac{RT}{M}, \quad (7)$$

где c — концентрация;

M — молекулярный вес.

При помощи этого уравнения можно вычислить молекулярный вес исследуемого вещества. Однако применение этого справедливого в случае идеальных растворов уравнения к реальным растворам ведет к большим ошибкам вследствие того, что значение p/c в большинстве случаев не является величиной, не зависящей от концентрации. В действительности, с ростом концентрации наблюдается быстрый рост p/c . Поэтому приходится производить измерения осмотического давления в сильно разбавленных растворах (иногда ниже 0.1%), где имеется линейная зависимость осмотического давления от концентрации. Кроме этого, для устранения влияния сольватации производят экстраполяцию значения p/c к нулевой концентрации (т. е. к бесконечному разбавлению).

5. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕСОВОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА

Весовой молекулярный вес может быть определен при помощи таких методов, которые позволяют определить средний размер частицы, находящейся в растворе. К числу таких методов принадлежат:

- 1) определение вязкости растворов;
- 2) определение седиментационного равновесия в ультрацентрифуге;
- 3) определение скорости диффузии;
- 4) определение светорассеяния растворов.

Такой метод, как электронная микроскопия, допускает измерение величины молекул лишь наиболее высокомолекулярных веществ (вирусов, фага, гемоглобина и других с молекулярным весом около 10^6 — 10^7). Возможно, что больше даст в этом направлении применение протонного и ионного микроскопов.²² Так как длина волны частиц обратно пропорциональна корню квадратному из массы частиц ($\lambda = \frac{h}{2VmeU}$), то применение протонов и ионов (Li^+ , Na^+ , K^+) вместо электронов теоретически расширяет разрешающую способность микроскопа и позволяет рассчитывать на увеличение в 600 тыс.—1 млн. раз. Однако сильное изменение объекта при бомбардировке его протонами и ионами и ряд других обстоятельств делают пока неясными перспективы применения этих интересных методов.²²

Вискозиметрический метод

Определение молекулярного веса по вязкости растворов является наиболее простым и широко распространенным методом при изучении высокомолекулярных соединений.

Начало применению этого метода положили работы Штаудингера.³⁸ Последний, исследуя вязкость растворов полимеров, пришел к выводу, что удельная вязкость $\eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}} - 1$ прямо пропорциональна длине молекулы растворенного вещества. Он использовал уравнение Эйнштейна

$$\eta_{\text{отн}} = 1 + K\varphi, \quad (8)$$

где φ — отношение объема растворенного вещества к объему всей системы;

K — константа, равная для сферических молекул 2.5;

$\eta_{\text{отн}}$ — относительная вязкость, определяемая из уравнения

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{t_1 S_1}{t_0 S_0}, \quad (9)$$

где t_1 и t_0 — время истечения раствора и растворителя;

S_1 и S_0 — удельные веса раствора и растворителя.

Отклонения от закона Эйнштейна наблюдаются в растворах высших парафинов и высокомолекулярных соединений, имеющих длинные вытянутые молекулы. Для объяснения зависимости вязкости растворов от молекулярного веса нитевидных молекул Штаудингер принимает, что высокомолекулярные соединения имеют в растворах форму эластичных, негиббаемых палочек. Тогда, исходя из видоизмененного уравнения Эйнштейна

$$\eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}} - 1 = K \frac{N\varphi_1}{V}, \quad (10)$$

где N — число частиц;

φ_1 — объем отдельных частиц;

V — объем раствора;

подставляя значения числа частиц

$$N = \frac{aN_a}{M},$$

где a — навеска вещества в граммах;

N_a — число Авогадро;

M — молекулярный вес,

получается

$$\eta_{уд} = K \frac{a}{V} \cdot \frac{N_a}{M} \varphi. \quad (11)$$

Так как $\frac{a}{V}$ является концентрацией c , то, полагая, что истинный объем нитевидной молекулы равен объему цилиндра с основанием πr^2 и высотой l , можно написать

$$\eta_{уд} = K \frac{cN_a}{M} \pi r^2 l. \quad (12)$$

В полимергомологическом ряду диаметр молекулы ($2r$) и отношение $\left(\frac{l}{M}\right)$ являются постоянными (так как молекулярный вес растет пропорционально длине молекулы), поэтому формула (12) принимает более простой вид

$$\eta_{уд} = k'c, \quad (13)$$

где k' — новая константа.

Из этого следует, что вязкость зависит только от концентрации, а не от величины растворенных частиц, что противоречит экспериментальным данным исследования вязкости растворов линейных молекул. Поэтому Штаудингер принимает, что действующий (эффективный) объем растворенной молекулы больше ее истинного объема и возрастает пропорционально квадрату длины молекулы (рис. 14).

Следовательно, этот действующий объем может быть равен объему цилиндра, высотой которого является диаметр молекулы d , а основанием $\left(\frac{l}{2}\right)^2 \pi$; тогда уравнение (12) может быть написано так:

$$\eta_{уд} = K \frac{cN_a}{M} \left(\frac{l}{2}\right)^2 \pi d, \quad (14)$$

или, обозначив постоянные величины через новую константу, как

$$\eta_{уд} / c_m = K_m M, \quad (15)$$

где c_m — концентрация в основных молях на 1 л;

K_m — константа, зависящая от природы растворителя и растворенного вещества.

Величина K_m устанавливается экспериментально для каждого класса соединения в данном растворителе и отражает степень приближения формы молекулы к предельной асимметрии, а ее эффективного объема — к вышепринятому теоретическому эффективному объему.

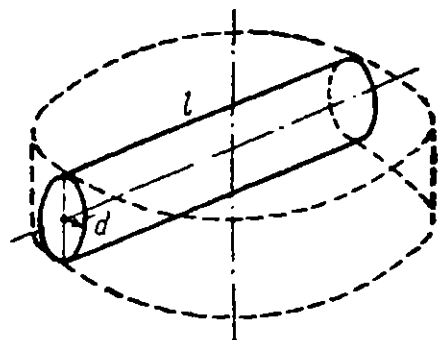


Рис. 14. Сфера действия линейной молекулы по Штаудингеру

Т а б л и ц а 7

Значения констант для некоторых полимеров

Название соединений	Контрольный метод определения мол. веса	Коэффициент полимеризации	Число членов в цепи	Константы в различных растворителях	
				$K_m \times 10^4$	$K_{\text{эвб}} \times 10^4$
Низкомолекулярные углеводороды ⁴¹	Криоскопический	—	27—35	—	1.06 в CCl ₄ 0.96 в бензоле
Низкомолекулярные эфиры и ангидриды кислот ⁴²	То же	—	25—50	—	1.04 в CCl ₄ 0.90 в бензоле
Полиоксиметилены ⁴³	По концевым группам	10—100	20—200	0.8 в формамиде	0.8 в формамиде
Полиэтиленоксид ^{43,44}	По концевым группам, криоскопический	100—186	300—560	0.83 в диоксане и в CCl ₄	0.28 в диоксане и в CCl ₄
Полиоксидекановая кислота ⁴⁵	По концевым группам, криоскопический, в ультрацентрифуге	37—148	400—1630	2	1.1 в тетра-хлорэтаноле
Полиоксидекаметиленовый эфир ⁴⁶	По концевым группам, криоскопический	4—27	50—320	—	0.93 в бензоле
Полигексаметилен себацат ^{47,48}	То же	—	95—350	—	0.93 в бензоле
Полиэтиленадипат ²⁷	» »	—	До 300	—	0.83 в бензоле
Полидекаметилен адипат ²⁷	» »	—	» 300	—	0.93 в бензоле
Маннан и маннанинитрат ⁴⁹	Осмотический	165—1340 45—1550	820—6700 230—7700	14.8 в воде, 8.8 в ацетоне	2.9 в воде 1.7 в ацетоне
Ацетат целлюлозы ⁵⁰	По концевым группам, осмотический	20—780	100—3900	6.3 в метакрезоле, 5.3 в CHCl ₃	1.3 в метакрезоле, 1.1 в CHCl ₃
Нитрат целлюлозы ⁵¹	Осмотический	210—1600	1050—28000	11 в ацетоне	2 в ацетоне
Этилцеллюлоза ⁵²	»	90—270	240—1300	12 в CHCl ₃	2.05 в CHCl ₃
Полиамиды ⁵³	Осмотический, по концевым группам	—	До 200	11 в метакрезоле	1.0 в метакрезоле
Полипрены ⁵⁴	Диффузионный	До 1800	» 7000	3.0 в CCl ₄	1.2 в метакрезоле

Вводя понятие цепно-эквивалентного коэффициента, Штаудингер дает соответствующее уравнение, устанавливающее связь между вязкостью и числом членов главной цепи молекулы:

$$\eta_{\text{уд}}/c = K_{\text{экв}} \cdot n, \quad (16)$$

где c — концентрация в г/л;

n — число членов цепи;

$K_{\text{экв}}$ — новая константа, численно равная константе K_m , деленной на число членов в цепи основной молекулы (для поливиниловых производных $K_{\text{экв}} = \frac{K_m}{2}$, для полипренов $\frac{K_m}{4}$ и т. п.).

Спорными в выводах Штаудингера являются вопросы о величине действующего объема нитевидной молекулы и форме растворенной молекулы.

Лицатов³⁹ считает, что сферу действия линейной макрочастицы правильнее можно представить в виде объема шара, а не объема цилиндра.

В табл. 7 приведены значения констант для ряда полимеров.²⁵

Многочисленные исследования показали, что уравнение Штаудингера с приведенным значением K_m может охватить лишь определенный интервал молекулярных весов, в среднем от 500 до 50 000. Для успеха определения вязкость должна измеряться в сильно разбавленных растворах, лишенных структурной вязкости, и обязательно с тем самым растворителем, для которого определено значение константы. Несмотря на соблюдение этих условий в ряде случаев значение константы не является постоянным и изменяется для продуктов различного молекулярного веса. В табл. 8 приведены примеры подобных соединений.²⁵

Таблица 8

Высокомолекулярные соединения, растворы которых не подчиняются закону вязкости

Название соединений	Контрольный метод определения мол. веса	Коэффициент полимеризации	Число членов в цепи	Константы в различных растворителях	
				$K_m \times 10^4$	$K_{\text{экв}} \times 10^4$
Поливинилхлорид ⁵⁵	Осмотический	1000—2400	2000—5000	1.05—0.54 в тетрагидрофуране	0.52—0.27 в тетрагидрофуране
Поливинилацетат ⁵⁶	То же	850—3650	1700—7300	0.52—0.25 в ацетоне	0.26—0.12 в ацетоне
Полиметилакрилат ⁵⁶	» »	850—3750	1700—7500	0.45—0.31 в ацетоне	0.22—0.16 в ацетоне
Полиметилметакрилат ⁵⁶	» »	250—2600	500—5200	0.56—0.19 в ацетоне	0.27—0.10 в ацетоне
Полистирол ⁵¹	» »	800—6000	1600—12000	0.4—1.25 в толуоле	0.2—0.63 в толуоле
Полипрены ⁴⁶	» »	1300—5100	5200—20000	0.8—1.7 в толуоле	0.2—0.63 в толуоле
Полипрены ⁵⁴	» »	Выше 2000	Выше 8000	3—12 в CCl_4	—

Причина этого расхождения, по мнению ряда ученых, заключается в том, что уравнение Штаудингера не учитывает более сложных отношений в случае соединений, приведенных в табл. 8.

Кремер⁵⁷ предложил вместо удельной вязкости применять предельную величину отношения относительной вязкости к концентрации, обозначае-
мую, как приведенная вязкость

$$[\eta] = \lim \left(\frac{\ln \eta_{\text{отн}}}{c} \right)_{c \rightarrow 0},$$

(17)

где $\eta_{\text{отн}}$ — относительная вязкость;
 c — концентрация растворенного вещества в граммах на 100 мл
растворителя.

Нужно заметить, что это выражение равноценно предложенному ранее
Штаудингером выражению для числа вязкости

$$\lim \left(\frac{\eta_{\text{уд}}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = [\eta],$$

(18)

где $\eta_{\text{уд}}$ — удельная вязкость.

Было предложено также изменить уравнение с тем, чтобы оно лучше
удовлетворяло результатам опытов. С этой целью в уравнение вводят
постоянный добавочный член:

$$[\eta] = K_m M + y.$$

(19)

Физический смысл добавочного члена заключается, повидимому, в уве-
личении действующего объема растворенной молекулы за счет сольва-
тации. В табл. 9 приведены примеры линейных уравнений с добавочным
членом.¹⁵

Таблица 9

Линейные уравнения с добавочным членом

Полимер	Растворитель	Уравнение
Полиметилметакрилат ⁵⁸	Хлороформ	$[\eta] = 0.47 \times 10^{-4} \times M + 0.0095$
Полиамиды ⁵⁹	—	$[\eta] = 5.1 \times 10^{-5} \times M + 0.08$
Полиэфир из оксидекановой кис- лоты ⁴⁵ (при M до 17 000) . . .	Тетрахлорэтан	$[\eta] = 0.585 \times 10^{-4} \times M + 0.065$
Полиэфир из оксиундекановой кислоты ⁶⁰ (при M до 12 600) .	Хлороформ	$[\eta] = 0.31 \times 10^{-4} \times M + 0.07$
Декаметиленадицинат ⁶¹ (при M до 30 000)	Хлорбензол	$[\eta] = 0.335 \times 10^{-4} \times M + 0.0094$

Как видно из табл. 9, линейные уравнения с добавочным членом
охватывают тот же интервал молекулярных весов, что и уравнение
Штаудингера, хотя они несколько точнее. Большим их недостатком
является отсутствие универсальности, характерной для уравнения
Штаудингера. Предложены также нелинейные уравнения общего вида

$$[\eta] = KM^\alpha,$$

(20)

где величина α зависит от структуры полимера и от его взаимодействия
с растворителем. Отношение удельной вязкости к концентрации $\frac{\eta_{\text{уд}}}{c}$ дол-
жно расти для клубка пропорционально корню квадратному из числа

звеньев в цепи, а для вытянутой палочки — пропорционально квадрату числа звеньев в цепи. Уравнение Штаудингера соответствует значению α , равному единице. В табл. 10 приведены примеры нелинейных уравнений.²²

Таблица 10

Нелинейные вискозиметрические уравнения

Полимер	Растворитель	Температура, °C	Уравнение	Область мол. весов $M \cdot 10^{-5}$
Ацетилцеллюлоза ⁶² . . .	Ацетон	25	$[\eta] = 1.49 \times 10^{-4} \times M^{0.62}$	0.31—3.9
Ацетобутират целлюлозы ⁶⁸	Ацетон	25	$[\eta] = 1.37 \times 10^{-4} \times M^{0.63}$	0.12—2.1
	Пиридин	25	$[\eta] = 1.33 \times 10^{-4} \times M^{0.63}$	
Бутадиен-стирольный со- полимер ⁶⁴	Толуол	30	$[\eta] = 5.4 \times 10^{-4} \times M^{0.66}$	0.25—9.2
Диметилсилоксан ⁶⁵	Толуол	—	$[\eta] = 2 \times 10^{-4} \times M^{0.66}$	0.002—0.12
Полиамид (найлон) ⁶⁶ . . .	Муравьиная кислота	—	$[\eta] = 11 \times 10^{-4} \times M^{0.72}$	0.05—0.25
Поликапролактан ⁶⁷	Серная кис- лота (40%)	—	$[\eta] = 24 \times 10^{-4} \times M^{0.74}$	0.004—0.05
Поливинилацетат ⁵⁶	Ацетон	50	$[\eta] = 2.8 \times 10^{-4} \times M^{0.67}$	0.77—8.5
Поливиниловый спирт ⁵⁶ . .	Вода	50	$[\eta] = 5.9 \times 10^{-4} \times M^{0.67}$	0.44—1.1
Полиизобутилен ⁶⁸	Дипизобути- лен	20	$[\eta] = 3.6 \times 10^{-4} \times M^{0.64}$	0.05—13.0
Полиизопрен (натураль- ный каучук) ⁶⁹	Толуол	—	$[\eta] = 5.02 \times 10^{-4} \times M^{0.67}$	0.4—15.0
	Бензол	25	$[\eta] = 0.94 \times 10^{-4} \times M^{0.76}$	
Полиметилметакрилат ⁷⁰ . .	Хлороформ	20	$[\eta] = 0.49 \times 10^{-4} \times M^{0.82}$	0.56—9.8
Полистирол ⁷¹	Толуол	—	$[\eta] = 1.28 \times 10^{-4} \times M^{0.70}$	5.5—20.5
» ⁷²	»	30	$[\eta] = 3.7 \times 10^{-4} \times M^{0.62}$	2.0—18.0
Целлюлоза ⁷³	Медноам- миачный раствор	25	$[\eta] = 0.85 \times 10^{-4} \times M^{0.81}$	—

Все уравнения в табл. 9 и 10 получены эмпирически, т. е. в результате сопоставления измерений вязкости со значениями молекулярного веса, полученными при помощи определения осмотическим и другими методами.

В настоящее время еще невозможно найти значение констант в последнем уравнении чисто теоретически и приходится их определять эмпирически в каждом отдельном случае для каждой системы полимер—растворитель. Значение приведенных уравнений заключается в том, что после определения значений констант имеется удобный метод для измерений молекулярного веса в данной системе полимер—растворитель.

Для точного определения констант в уравнениях (табл. 9 и 10) особое значение имеет хорошее фракционирование исследуемого полимера, так как только на вполне однородном материале могут быть получены надежные данные. Поэтому, например, для полиизобутилена были получены 23 фракции с молекулярным весом от 5600 до 1 300 000,⁶⁸ для поливинилацетата — 16 фракций,⁷⁴ из которых 3 фракции затем были разделены на 20 подфракций; полистирол был разделен на 25 фракций⁷² и т. п.; для каждой полученной таким образом фракции производились затем осмотические и вискозиметрические измерения. Большие требования при этом предъявляются к точности измерений.²² Например, для

измерения $\eta_{уд} = 0.05$ с точностью до 1% необходимо определить вязкость исследуемого раствора с точностью до 0.02%, для чего необходимо поддерживать температуру в термостате с точностью до $\pm 0.003^\circ$, а время отсчитывать с точностью до 0.02 сек. и установку вискозиметра в термостате с точностью до 1.5° . При измерениях на полидисперсном материале измерения вязкости дают новый вид среднего значения молекулярного веса по вязкости²²

$$M_{\text{вяз}} = (\sum M_x^\alpha \times W_x)^{\frac{1}{\alpha}}, \quad (21)$$

где $W_x = M_x \times N_x$.

При $\alpha = 1$ значение $M_{\text{вяз}}$ совпадает со средним весовым значением молекулярного веса (см. стр. 20). Несмотря, однако, на все эти предосторожности, сопоставление осмотических и вискозиметрических измерений таит в себе источник ошибок вследствие практической невозможности получения при помощи фракционирования достаточно однородных продуктов (см. стр. 18). Вместе с тем следует учесть и роль растворителя. В ранних работах неоднократно указывалось, что истинная вязкость растворов одна и та же для всех растворителей, если только ограничиваться хорошими неполярными растворителями. Однако известно, что для каждого высокомолекулярного вещества существуют растворители, дающие как вязкие, так и маловязкие растворы.⁷⁵

Для полимерной молекулы «хорошими» являются, очевидно, такие растворители, молекулы которых стремятся группироваться вокруг полимерной молекулы так, что последняя находится как бы в эффективно более разбавленном растворе. В этом случае молекулы полимера настолько редко встречаются друг с другом, что их сегментная природа проявляется слабо, осмотическое давление приближается к давлению идеального раствора, а вязкость уменьшается. Приведенная вязкость каучука в бензоле уменьшается на 40% при прибавлении 15% метилового спирта, причем осмотическое давление становится практически равным давлению в идеальном растворе⁶⁰ (см. табл. 118, стр. 387).

Вместе с тем в зависимости от растворителя может изменяться и форма молекулы в растворе. В «хорошем» растворителе молекула имеет более вытянутую форму, так как она сильно сольватирована и поэтому меньше склонна к агрегированию. В «плохом» растворителе молекула меньше сольватирована и потому имеет более скрученную форму и легче образует агрегаты. Результатом этого является более высокая вязкость растворов в таком растворителе. Отсюда следует, что при изучении вязкости растворов необходимо учитывать как строение самой макромолекулы, так и ее взаимодействие с растворителем. Ясно, что при одинаковом молекулярном весе большую вязкость будут иметь растворы вещества с более прямыми молекулами (конечно, если отсутствует агрегирование молекул), чем вещества со скрученными молекулами. В случае шаровых молекул растворы совершенно не меняют вязкости с изменением концентрации, да и сама вязкость таких растворов весьма мала.

Удельная вязкость равноконцентрированных растворов одного и того же вещества в различных растворителях может быть неодинаковой. Обычно значения $Z\eta^*$ в плохом растворителе несколько меньше, чем в хорошем растворителе. Следовательно, на основании определения значений $Z\eta$ можно судить о растворимости полимерного вещества в данном растворителе. В соответствии с этим константы $K_{\text{эвб}}$ и K_m для различных

* $Z\eta$ — число вязкости, равное $\left(\frac{\eta_{уд}}{c}\right)_{c \rightarrow 0}$.

растворителей имеют разные величины для одних и тех же растворенных веществ. Например, для парафиновых углеводородов (парафины, гидрокаучук и т. д.) и для полиэфиров установлены следующие значения $K_{\text{эв}}$ (табл. 11).^{45,46}

Таблица 11

Значение $K_{\text{эв}}$ для парафиновых углеводородов и полиэфиров
в различных растворителях

Растворитель	$K_{\text{эв}} \times 10^4$	Растворитель	$K_{\text{эв}} \times 10^4$
Бензол	0.93	Метилэтилкетон	0.93
Циклогексан	1.07	Этилацетат	0.93
Четыреххлористый углерод	1.07	Ледяная уксусная кислота	0.54
Хлороформ	1.14	Метакрезол	0.54
Ацетон	1.00		

В случае, если молекулы полимера обладают активными концевыми группами или содержат активные группы в цепи, то наблюдаются отклонения от формулы (16) (см. стр. 27). Величина этого отклонения в сильной степени зависит от природы растворителя и от индивидуальной характеристики растворенного вещества.

Определение молекулярного веса при помощи ультрацентрифуги

Определение молекулярного веса при помощи ультрацентрифуги является наиболее всесторонним методом, так как при этом наряду с определением размера молекул можно определить степень полидисперсности исследуемого продукта и получить представление о форме молекул. Этот метод разработан Сведбергом,⁷⁵ который сконструировал специальную ультрацентрифугу с очень большим числом оборотов, благодаря чему возникает огромная центробежная сила, превышающая во много раз (в 10^3 — 10^6 раз) силу тяжести. При измерениях в ультрацентрифуге исследуемый раствор помещается в прозрачный сосуд, который закрепляется в дискообразном роторе, приводимом в быстрое вращение. Изменение концентрации раствора, происходящее под влиянием центробежной силы, регистрируется фотографически по абсорбции света исследуемым раствором или по изменению показателя преломления.

Этим методом можно получить вес отдельных кинетически самостоятельных единиц, молекул или их агрегатов в зависимости от концентрации раствора.^{22,77}

Ультрацентрифуга была применена при многочисленных исследованиях белков, растворов полистирола,⁷⁷ метилцеллюлозы,⁷⁸ целлюлозы²³ и других веществ.

Определение молекулярного веса при помощи ультрацентрифуги производится двумя способами:⁷⁹ 1) на основании исследования распределения концентраций раствора после установления седиментационного равновесия и 2) по исследованию скорости седиментации.

При первом способе раствор центрифугируется до тех пор, пока не наступит при данной скорости вращения равновесие между седиментацией и диффузией. При этом скорость вращения поддерживается на таком уровне, чтобы центробежная сила превышала силу тяжести не более 10^3 — 10^4 , так как при очень большой скорости вращения концентрация

на дне сосуда будет очень большой, что связано с неизбежными ошибками.

При втором способе производится определение константы седиментации в центробежном поле, сила которого превышает силу тяжести в 10^5 — 10^8 раз.

Найденная таким образом константа седиментации (т. е. скорость седиментации в центробежном поле интенсивности, равной единице) выражается

$$S = \frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{\omega^2 x}, \quad (22)$$

где x — расстояние от оси вращения;

t — время в секундах;

ω — угловая скорость.

Приводя по отношению к воде, получим

$$S = \frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{\omega^2 x} \cdot \eta / \eta_0 \frac{1 - V\rho_0}{1 - V\rho}, \quad (23)$$

где η и η_0 — вязкость раствора и воды при 20° ;

ρ и ρ_0 — плотность раствора и воды при 20° ;

V — удельный объем частицы.

Расчет величины частиц производится из предположения, что все частицы имеют одинаковую величину. Вес частицы или молекулярный вес при изучении скорости седиментации выражается

$$M = \frac{f \cdot S}{1 - V\rho}, \quad (24)$$

где M — вес частицы;

f — молярный коэффициент трения.

Молярный коэффициент трения определяется из константы диффузии

$$f_D = \frac{kT}{D}. \quad (25)$$

Коэффициент диффузии определяется по размыванию границы раствор — растворитель во время седиментации, но обычно он определяется самостоятельно (см. раздел диффузии).

Приравняв молярный коэффициент трения при диффузии коэффициенту трения при седиментации, для скорости седиментации получим

$$M = \frac{RT_s}{D(1 - V\rho)}. \quad (26)$$

Для седиментационного равновесия

$$M = \frac{2RT \ln(c_2/c_1)}{(1 - V\rho)\omega^2(x_2^2 - x_1^2)}, \quad (27)$$

где c_1 и c_2 — концентрации частиц на расстоянии x_1 и x_2 от центра вращения.

Применение этих формул для расчета величины частиц справедливо при следующих условиях:

- 1) применение сильно разбавленных растворов, в которых исключается взаимодействие между растворенными частицами;
- 2) электрические силы не должны играть никакой роли;
- 3) в процессе работы температура и скорость вращения должны оставаться постоянными.

При расчетах предполагается идентичность коэффициентов трения при седиментации и диффузии, что является недоказанным; в случае образования рыхлых структур при диффузии двигаются отдельные частицы, а при седиментации в центробежном поле смещается вся совокупность частиц. Для выяснения формы молекул комбинируют определение молекулярного веса с вычисленным коэффициентом трения движущихся в жидкости частиц и получают константу дисимметрии f/f_0 . Для шара это отношение равно единице. Отклонение от этого значения означает отклонение формы молекул от сферической.²²

Диффузионный метод

Определение молекулярного веса диффузионным методом является одним из основных методов исследования высокомолекулярных соединений благодаря тесной связи коэффициента диффузии с размером и формой диффундирующих частиц.²² Определение коэффициента диффузии может быть произведено по методу Ламма,⁸⁰ принцип которого заключается в фотографировании точной микрометрической шкалы через столб жидкости, где происходит процесс диффузии. Вследствие наличия различной концентрации по вертикальным слоям жидкости положение делений шкалы на снимке будет изменено по сравнению с контрольным снимком шкалы, снятым через чистый растворитель. Различие в положении делений на обоих снимках измеряется при помощи микрокомпаратора (с точностью до 1—2 микронов); величина смещения пропорциональна изменению концентрации в данном слое столба жидкости. Производя снимки через разные промежутки времени, можно, не прерывая опыта, получить распределение градиентов концентрации по всему столбу жидкости при различной продолжительности диффузии.²² Экспериментальная кривая после нормализации сравнивается с идеальной кривой по Гауссу, что позволяет оценить полидисперсность исследуемого вещества.

Расчет молекулярного веса производится по формуле⁸⁰

$$M = \frac{K}{D^2 \cdot (f/f_0)^2 \cdot V}, \quad (28)$$

где M — молекулярный вес; $K = \frac{R^2 T^3}{162 \pi^2 n^2 N^2}$ является константой, равной, например, при 20° для воды 2.41×10^{-14} ; D — коэффициент диффузии;

f/f_0 — фактор дисимметрии, определяемый из измерений вязкости;
 V — парциальный удельный объем растворенного вещества.

Оптический метод

Определение молекулярного веса оптическим методом основано на изучении рассеяния света растворами высокомолекулярных соединений.⁸⁵ Этот метод позволяет определять степень взаимодействия с растворителем, форму молекул в растворе и степень полидисперсности.^{22, 63} Метод основан на том, что световые лучи, проходя через раствор, вызывают появление свечения с неизменной длиной волны в направлениях, отличающихся от направления первичного пучка. Интенсивность свечения растет с повышением концентрации и размеров растворенных частиц. Причиной рассеяния света средой является ее неоднородность, возникающая вследствие непрерывных небольших отклонений концентрации, вызывающих отклонения показателя преломления от его среднего значения (флуктуации).

В разбавленном растворе общая интенсивность рассеянного света равна сумме интенсивностей света, рассеянного индивидуальными молекулами растворенного вещества. Так как интенсивность света, рассеянного индивидуальной молекулой, пропорциональна квадрату молекулярного веса ($\tau_0 \sim m^2$), а число молекул равно их общему весу, деленному на вес молекулы ($N = \frac{P}{m}$), то, следовательно, общая интенсивность рассеянного света

$$\tau = N\tau_0 \sim P_m \quad (29)$$

пропорциональна концентрации, умноженной на молекулярный вес. Таким образом, оптический метод для полидисперсного материала дает среднее весовое значение молекулярного веса M_v .

Рассеяние света на флуктуациях концентрации в разбавленных растворах выражается уравнением

$$\left(\frac{32\pi n^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2}{3\lambda^4 N_0} \right) \frac{c}{\tau} = H \frac{c}{\tau} = \frac{1}{M} + \frac{2b}{RT} c, \quad (30)$$

где n — показатель преломления исследуемого раствора;

$\frac{\partial n}{\partial c}$ — градиент показателя преломления;

λ — длина волны в см^{-1} ;

τ — мутность раствора;

c — концентрация раствора в г/см^3 ;

N_0 — число Авогадро;

b — взаимодействие полимера с растворителем;

M — молекулярный вес растворенного вещества.

Из этого уравнения видно, что если отложить $H \frac{c}{\tau}$ против c , то получается прямая линия, пересекающая ось ординат при обратном значении молекулярного веса растворенного вещества (что и создает возможность определения молекулярного веса).⁸¹

Практически производят определение мутности раствора (составляющей 10^{-2} — 10^{-4} см^{-1}) и показателей преломления растворителя и раствора при нескольких концентрациях; для измерений необходимы отсутствие окраски раствора, высокая оптическая прозрачность, достаточно высокое значение молекулярного веса (при $\frac{\partial n}{\partial c} = 0.07$ нижний предел молекулярного веса составляет около 10000); для частиц, достаточно малых по сравнению с длиной волны λ , ограничиваются указанными измерениями, но для частиц, больших $\lambda/10$, необходимо учитывать угловое распределение интенсивности рассеянного света, т. е. рассеяние от различных точек данной частицы. Полидисперсность вещества может быть оценена по искривлению линии $H \frac{c}{\tau}$, отложенной против c .

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ПО ТЕМПЕРАТУРЕ ПЕРЕХОДА

В результате исследования деформации полимеров Каргин и Слонимский⁸² нашли, что существует связь между температурой перехода полимеров из одного физического состояния в другое (из стекловидного в эластическое и вязко-текучее) и их молекулярным весом. На этом основании они предложили эту зависимость для определения молекулярного

веса полимеров, пользуясь следующей формулой:

$$\ln M = \ln M_c + \frac{B(T_f - T_g)}{C + (T_f - T_g)}, \quad (31)$$

где M_c — молекулярный вес сегмента;

B и C — постоянные, зависящие от режима деформации, примененного при испытании, и от химической природы полимера.

Коэффициент полимеризации определяется по формуле

$$\lg N = \lg N_c + \frac{B(T_f - T_g)}{C + (T_f - T_g)}, \quad (32)$$

где N_c — коэффициент полимеризации сегмента;

N — коэффициент полимеризации всей молекулы полимера;

T_f — температура, выше которой вещество переходит из эластичного состояния в вязко-текучее;

T_g — точка хрупкости или температура перехода второго рода, ниже которой вещество теряет эластичность и переходит в стеклообразное состояние, становясь хрупким (см. стр. 75).

Для того чтобы воспользоваться этими формулами, необходимо определить константы B и C и значения $T_f - T_g$ (см. стр. 76). Возможен и другой путь, а именно: нужно найти такой полимер данного гомологического ряда, для которого $T_f - T_g = 0$, и определить его молекулярный вес, который и будет равен M_c ; необходимо также найти температурную зависимость вязкости. По этим данным находят значения констант B и C .

Так, в случае полиизобутилена формула имеет следующий вид:

$$\lg N = 1.35 + \frac{6.7(T_f - T_g)}{263 + (T_f - T_g)}. \quad (33)$$

Этот метод, в отличие от всех остальных, дает возможность оценивать молекулярные веса полимеров без перевода их в раствор, что особенно важно для нерастворимых полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Н. Мейер, Н. Марк. Вег. **61**, 593 (1928); **63**, 1936 (1930).
2. В. В. Коршак, В. В. Голубев. Изв. АН СССР, ОХН **1946**, 185.
3. Г. Штаудингер. Высокомолекулярные органические соединения. ОНТИ, Л., 1935, стр. 129.
4. Г. Штаудингер. Высокомолекулярные органические соединения. ОНТИ, Л., 1935, стр. 237.
5. Р. Ф. Бойер, Р. С. Спенсер. Сб. «Химия больших молекул» под редакцией В. А. Каргина. ИЛ, М., 1948, сборник 2, стр. 68.
6. Г. Штаудингер. Высокомолекулярные органические соединения. ОНТИ, Л., 1935, стр. 14, 17.
7. W. H. Carothers. Trans. Far. Soc. **31**, 48 (1935).
8. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. Введение к изучению высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, М.—Л., 1946, стр. 15.
9. W. H. Carothers, J. W. Hill. J. Am. Chem. Soc. **54**, 1579 (1932).
10. W. H. Carothers, F. J. van Natta. J. Am. Chem. Soc. **55**, 4714 (1933).
11. P. J. Flory. Chem. Rev. **26**, 137 (1940).
12. Н. Марк. Усп. физ. наук. **32**, 239 (1947); Am. J. Phys. **13**, 207 (1945).
13. R. L. Zarr, F. P. Baldwin. Ind. Eng. Chem. **38**, 948 (1946).
14. R. L. Zarr, F. P. Baldwin. Ind. Eng. Chem. **38**, 948 (1946); Сб. «Высокомолекулярные соединения», вып. 8, Госхимиздат, М., 1949, стр. 54.

15. А. Г. Пасынский. В сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 269.
16. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. Синтез и исследование высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 323.
17. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. Синтез и исследование высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 344.
18. Б. А. Догадкин. Физика и химия каучука. Госхимиздат, М., 1948, стр. 371.
19. E. H. Merz. *J. Polymer Science* **3**, 790 (1948).
20. R. L. Zarr, A. M. Gessler. *Ind. Eng. Chem.* **35**, 656 (1944).
21. A. M. Sookne, M. Harries. *Ind. Eng. Chem.* **37**, 478 (1945).
22. А. Г. Пасынский. В сб. «Высокомолекулярные соединения». Госхимиздат, 1949, вып. 8, стр. 14.
23. E. O. Kraemer, W. D. Lansing. *Z. phys. Chem.* **39**, 153 (1935).
24. P. Flory. *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1877 (1936).
25. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. Введение к изучению высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, М.—Л., 1946, стр. 88.
26. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова. *ДАН СССР* **57**, 358 (1947).
27. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова. *Изв. АН СССР, ОХН* **1949**, 92.
28. R. H. Wagner. *J. Polymer Science* **2**, 71 (1947).
29. П. П. Шорыгин. Химия целлюлозы. Госхимиздат, М., 1939, стр. 63.
30. W. H. Carothers, F. J. van Natta. *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 4715 (1933).
31. Г. Н. Челнокова, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак. *Изв. АН СССР, ОХН* **1949**, 205.
32. В. А. Замятина, В. В. Коршак. *Изв. АН СССР, ОХН* **1945**, 480.
33. А. А. Ваншейдт, А. Г. Итенберг, В. Михайлова. *ЖОХ* **12**, 489 (1942).
34. А. А. Ваншейдт, А. Г. Итенберг, В. С. Шифрина. *ЖОХ* **12**, 500 (1942).
35. W. Kern, H. Kammerer. *J. prakt. Chem.* **161**, 81 (1942); **162**, 289 (1942).
36. А. Г. Пасынский. *Усп. хим.* **14**, 510 (1945).
37. J. Jullander, T. Svedberg. *Nature* **153**, 524 (1944).
38. Г. Штаудингер. *Высокомолекулярные органические соединения. ОНТИ*, 1935, стр. 53 и сл.
39. С. М. Липатов. *Ляофильные коллоиды*, 1934.
40. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. Синтез и исследование высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 400.
41. H. Staudinger, R. Nordzu. *Ber.* **63**, 721 (1930); H. Staudinger, F. Staiger. *Ber.* **68**, 707 (1935).
42. H. Staudinger, H. Schawalenstöcker. *Ber.* **68**, 727 (1935); H. Staudinger, H. Moser. *Ber.* **69**, 208 (1936).
43. Г. Штаудингер. *Высокомолекулярные органические соединения. ОНТИ*, 1935, стр. 224.
44. R. Fordyce, H. Hibbert. *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 1912 (1939); E. L. Lovell, H. Hibbert. Там же **62**, 2140 (1940).
45. E. O. Kraemer, F. J. van Natta. *J. phys. Chem.* **36**, 3175, 3186 (1932).
46. C. S. Fuller, C. H. Fischer. *J. prakt. Chem.* **157**, 75 (1940).
47. H. Staudinger, O. Nuss. *J. prakt. Chem.* **157**, 299 (1941).
48. H. Staudinger, H. Schmidt. *J. prakt. Chem.* **155**, 129 (1940).
49. E. Husemann. *J. prakt. Chem.* **155**, 129 (1940).
50. H. Staudinger, G. Daumiller. *Ann.* **529**, 219 (1937).
51. H. Staudinger, G. Schulz. *Ber.* **68**, 2320 (1935); H. Staudinger, R. Mohr. *Ber.* **70**, 2296 (1937).
52. В. Каргин, С. Папков, З. Роговин. *ЖФХ* **13**, 206 (1939); С. Папков, З. Роговин, В. Каргин. *Acta physicochim.* **8**, 647 (1938).
53. В. В. Коршак, В. А. Замятина. *Изв. АН СССР, ОХН* **1948**, 412.
54. А. Г. Пасынский, Т. Гатовская. *ЖФХ* **20**, 713 (1946).
55. H. Staudinger, J. Schneider. *Ann.* **541**, 151 (1939).
56. H. Staudinger, H. Warth. *J. prakt. Chem.* **155**, 261 (1940).
57. E. O. Kraemer. *Ind. Eng. Chem.* **30**, 1200 (1938).
58. G. Schulz, A. Dinglinger. *J. prakt. Chem.* **158**, 136 (1941).
59. K. Hosino. *Chem. Abstr.* **37**, 4698 (1943).
60. M. Lauffer. *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1195 (1944).
61. P. Flory, P. Stickney. *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 3032 (1940).
62. W. Badgley. *Polym. Bull.* **1**, 17 (1945).
63. J. Tamblin, D. Morey, R. Wagner. *Ind. Eng. Chem.* **37**, 573 (1945).

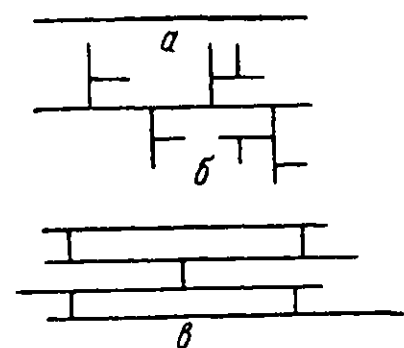
64. D. Freuch, R. Ewart. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **19**, 165 (1947).
65. A. Barry. *J. Appl. Phys.* **17**, 1020 (1946).
66. B. Taylor. *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 635 (1947).
67. H. Matthes. *J. prakt. Chem.* **162**, 248 (1943).
68. P. Flory. *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 372 (1943).
69. W. Carter, R. Scott, M. Magat. *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 1480 (1946).
70. J. Baxendale, S. Bywater, M. Ewans. *J. Polymer Science* **1**, 237 (1946).
71. T. Alfrey, A. Bartowics, H. Mark. *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 2319 (1943).
72. A. J. Goldberg, W. P. Hohenstein, H. Mark. *J. Polymer Science* **2**, 509 (1947).
73. N. Gralen, T. Svedberg. *Nature* **152**, 265 (1943).
74. R. Wagner. *J. Polymer Science* **2**, 21 (1947).
75. T. Svedberg. *Die Ultrazentrifuge*, Dresden, 1940.
76. G. Gee. *Trans. Far. Soc.* **36**, 1171 (1940).
77. Т. Сведберг. *Усп. хим.* **4**, 711 (1935); **6**, 715 (1937).
78. R. Signer, P. Tavel. *Helv. Chim. Acta* **21**, 535 (1938).
79. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. *Синтез и исследование высокомолекулярных соединений*. Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 418.
80. А. Г. Пасынский. *Усп. хим.* **10**, 520 (1941).
81. P. Doty, B. Zimm, H. Mark. *J. Chem. Phys.* **13**, 159 (1945).
82. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. *ЖФХ* **23**, 563 (1949).
83. H. M. Spurlin. *Ind. Eng. Chem.* **30**, 538 (1938).
84. G. Schulz. *Z. physik. Chem.* **1332**, 27 (1936); G. Schulz. A. Dinglinger, там же, **1343**, 47 (1939).
85. P. Debye. *J. Appl. phys.* **15**, 338 (1944); *J. Coll. Chem.* **51**, 18 (1947).

Глава II

СТЕРЕОХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Высокомолекулярные соединения представляют объект, всестороннее изучение которого невозможно без учета стереохимической стороны вопроса, т. е. при их исследовании нельзя ограничиться обычным в органической химии выяснением лишь характера и порядка связи отдельных атомов друг с другом. Совершенно необходимо учесть также и все стереохимические отношения, т. е. знать размеры атомов, величины межуатомных связей, взаимное расположение заместителей, строение цепи макромолекулы и ее форму как в твердом, так и в жидком состоянии, а также и в растворе. Без знания всех этих обстоятельств нельзя полностью понять поведение высокомолекулярных соединений в растворе и в твердом состоянии, что важно как при исследовании, так и при использовании этих веществ.

Рис. 15. Схемы прямой (а), разветвленной (б) и сшитой (в) структуры



Как уже отмечалось, с чисто геометрической точки зрения макромолекулы высокомолекулярных соединений могут быть построены в виде

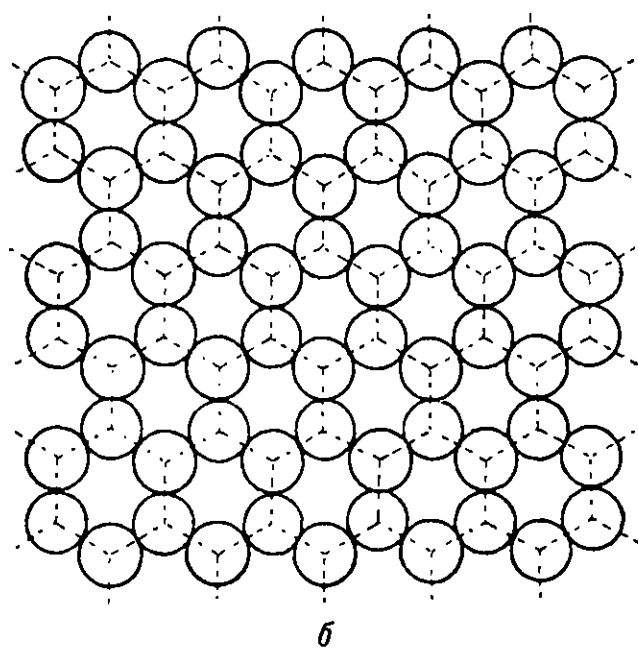
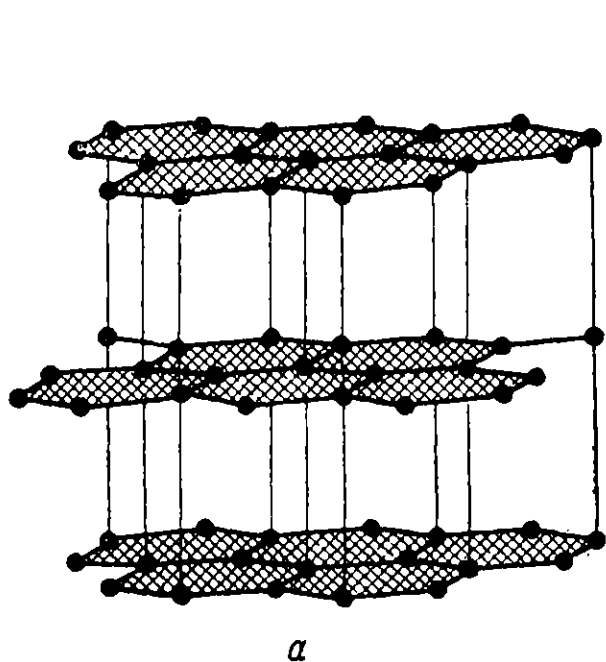


Рис. 16. Плоскостная решетка графита.

а — вид сбоку; б — расположение атомов углерода в плоскости

прямых или разветвленных цепей, сшитых цепей, плоскостной сетки и трехмерной структуры. На рис. 15, 16, 17 изображены схематически все перечисленные структуры.

Большинство высокомолекулярных соединений относится к первым двум типам, так как имеет линейные цепи, более или менее разветвленные.

Представление о невозможности существования кольцевых макромолекул стало общепризнанным, и в настоящее время следует признать абсурдными всякие попытки воскресить подобные представления, даже если это позволяет объяснить расхождение в молекулярных весах, найденных различными путями.

1. ТРЕХМЕРНЫЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Примером трехмерного высокомолекулярного соединения является алмаз, у которого каждый атом углерода находится в центре тетраэдра и связан главными валентностями с ближайшими 4 атомами углерода, в результате чего создается жесткая объемная структура типичного трехмерного высокомолекулярного соединения.

Весь кристалл алмаза, независимо от размера, можно считать одной молекулой, конечно, только по признаку наличия междоатомных связей. Другие признаки, типичные для молекулы, у такого кристалла отсутствуют. Это молекула-гигант, потерявшая ряд типичных для молекулы свойств.

Основные характеристики трехмерной структуры алмаза следующие: 1) неспособность растворяться ни в каких растворителях; 2) отсутствие способности плавиться и переходить в жидкое состояние при нагревании; 3) отсутствие эластичности и пластических свойств; 4) большая твердость.

Способность растворяться или плавиться иногда отсутствует в результате образования органических стекол, температура плавления которых лежит выше их температуры разложения.

У двухмерных соединений отсутствуют некоторые свойства трехмерных соединений, например твердость. Примером подобных соединений является графит. Наконец, идут линейные макромолекулы.

Между этими крайними типами структур имеются всевозможные переходные типы, свойства и строение которых приближаются к одному из этих пограничных случаев. На практике обычно имеют дело именно со всевозможными промежуточными случаями.

2. ЛИНЕЙНЫЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Вещества с линейными молекулами относятся к наиболее многочисленной и лучше всего исследованной группе высокомолекулярных соединений. Поэтому описание линейных соединений составляет основное содержание этой книги.

Линейные высокомолекулярные соединения называют часто цепными вследствие того, что их молекула представляет в своей основе длинную углеродную цепь. Атомы углерода, находящиеся в этой цепи, расположены в виде зигзага, в котором валентности отклонены, так же как и в нормальной парафиновой цепи, на угол $109^{\circ}28'$, как показано на рис. 18.

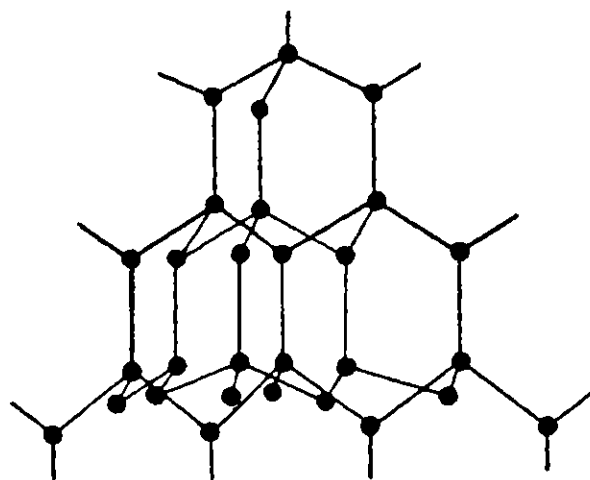


Рис. 17. Трехмерное расположение углерода в структуре алмаза

(для ясности каждый атом представлен маленьким черным кружочком; в действительности надо считать, что они соприкасаются друг с другом)

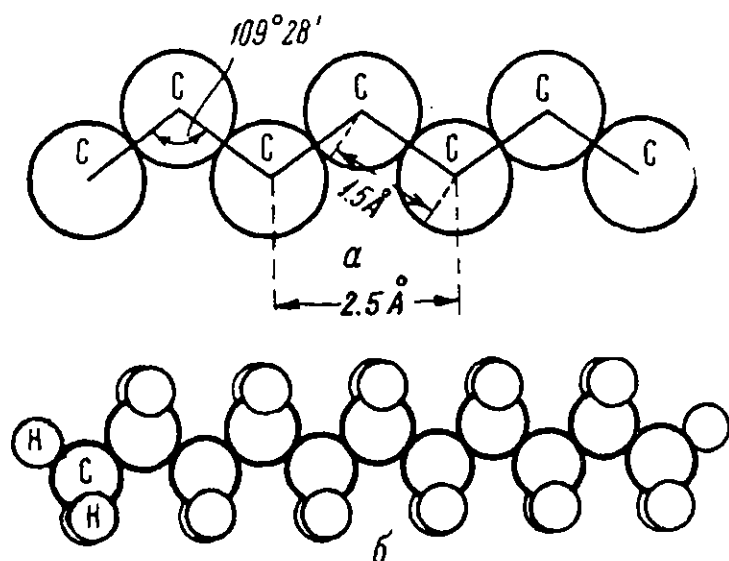


Рис. 18. а — нормальная углеродная цепь;
б — нормальная углеводородная цепь
(углеводорода $C_{11}H_{21}$)

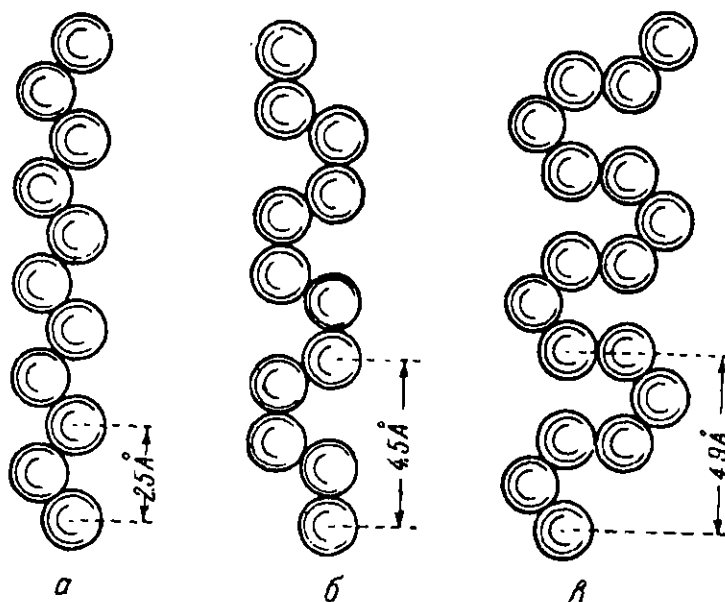


Рис. 19. Три плоскостных расположения углеводородной цепи, которые соответствуют стереохимии, но имеют различный период идентичности

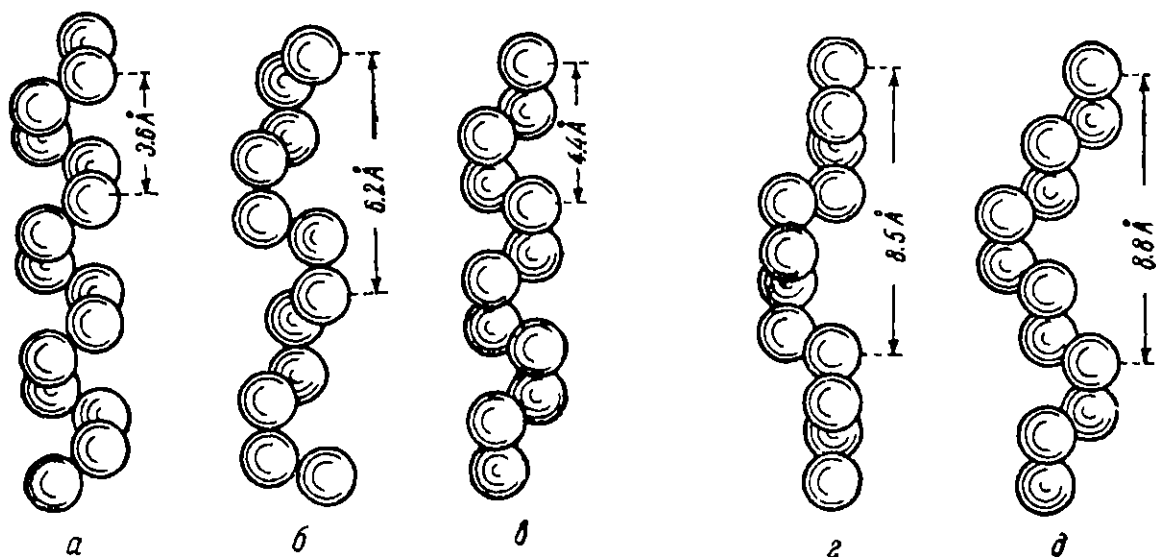


Рис. 20. Пять трехмерных расположений углеродной цепи, возможных стереохимически, но имеющих различный период идентичности

Изображенное на этой схеме строение цепи не является единственно возможным, так как даже в плоскости углеродная цепь при неизменном расстоянии между атомами углерода и одном и том же валентном угле может иметь три возможные конфигурации, отличающиеся одна от другой по периоду идентичности, т. е. расстоянию между одинаковыми звеньями, как это видно на рис. 19.

В пространстве возникает возможность появления новых вариантов, и поэтому углеродная цепь может иметь пять конфигураций, с различными периодами идентичности, как изображено на рис. 20.

Введение двойной связи в молекулу полимера, как это имеет место у каучука и других полимеров диенов, приводит к появлению геометрической изомерии и возникновению цис- и транс-изомеров. На рис. 21 показано схематическое строение цепи с транс- и цис-конфигурацией отдельных звеньев.

Совершенно ясно, что свободное вращение вокруг двойной связи, так же как и вокруг таких кратных связей, как ацетиленовая $C \equiv C$ или имидная $C = N$, невозможно. Вместе с тем присутствие кратных связей в цепи макромолекулы оказывает благоприятное влияние на подвижность смежных с ними групп. Так, в группировке $-CH_2-C \equiv C-CH_2-$ энергия вращения вокруг связи $C-CH_2$ ниже на 500 кал/мол вследствие отсутствия взаимодействия метиленовых групп в группировке CH_2-CH_2 .

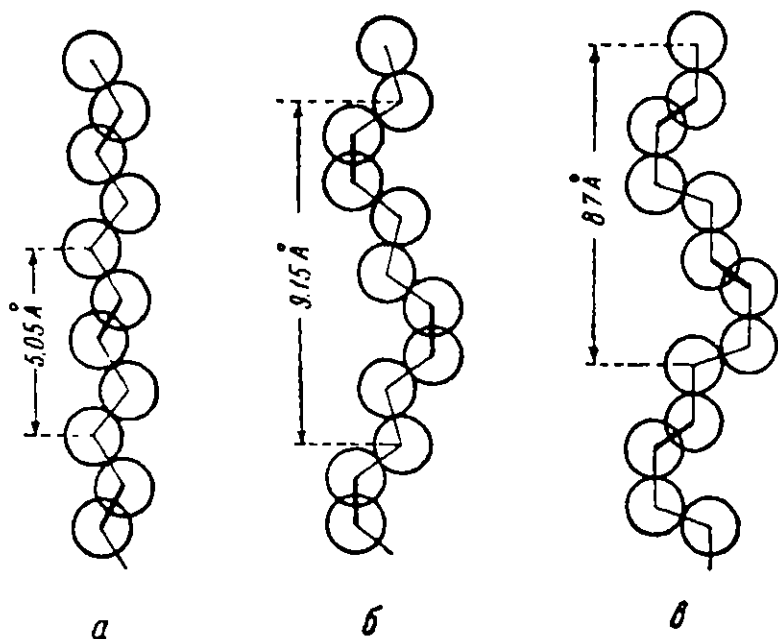


Рис. 21. а, в — непрерывная транс-конфигурация цепи (тип гуттаперчи); б — цис-изомер (тип каучука)

Форма линейных макромолекул в растворе

Длинная цепь простейшего линейного полимера — полиэтилена представляет зигзагообразную линию из атомов углерода, расположенных под углом около 109° , как это показано на рис. 18.

Таким образом, линейная макромолекула должна представлять собой, согласно Штаудингеру, жесткую «ленту» с плоскостью симметрии, проходящей через центры углеродных атомов.

Исследование различных насыщенных органических соединений вида $R_1C-CH_2-CH_3$ показывает, что каждое звено, например R_1C-CH_2 , может более или менее свободно поворачиваться вокруг соседнего звена CH_2-CH_3 при неизменности валентного угла. Несколько утрируя это представление о «свободном вращении около простых связей», Кун, Марк, Гут и ряд других исследователей высказали мысль, что линейные макромолекулы следует рассматривать как совершенно гибкие нити, могущие принимать любые формы, совместимые с неизменной длиной звеньев ($1.52 \text{ \AA}$) и неизменной величиной валентных углов (109°).

Изучение свойств высокополимерных веществ в конденсированном состоянии показывает, что точка зрения Штаудингера является неправильной;

однако и точку зрения Куна, Марка и Гута также нельзя признать вполне правильной.

Бреслер и Френкель,¹ а также Александров и Лазуркин² внесли значительную ясность в вопрос о форме молекулы. Они исправили расчеты гибкости цепей Куна и Марка и ввели ограничение гибкости цепей, обусловленное потенциальным барьером, зависящим от характера и количества функциональных групп.

Вращение каждого звена цепи, изображенной на рис. 18, около предыдущего могло бы быть совершенно свободным лишь в том случае, если бы атомы углерода не имели никаких «привесков» в виде атомов Н или замещающих их радикалов. При наличии подобных привесков наиболее выгодной формой цепочки (т. е. такой формой, которой соответствует наименьшая потенциальная энергия) является форма, изображенная на

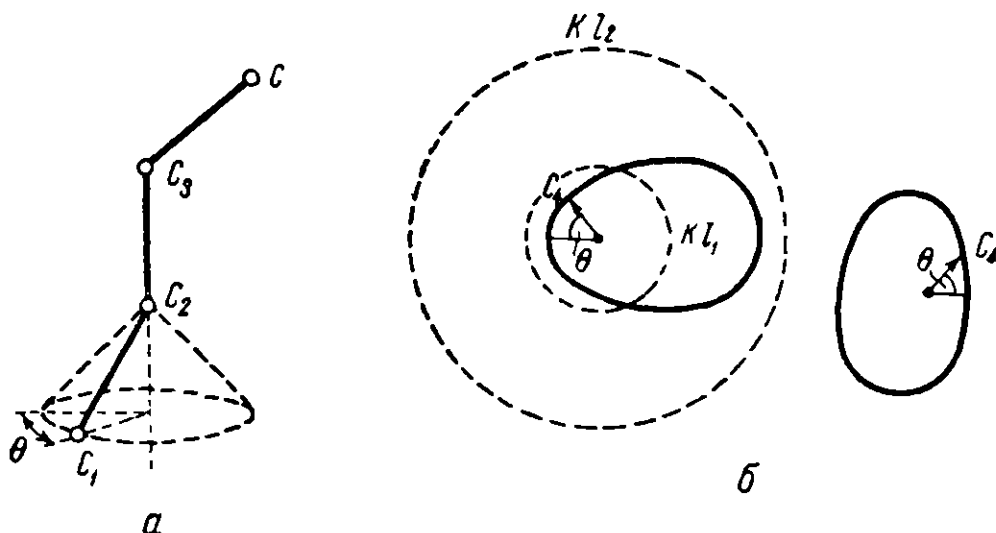


Рис. 22. Схема вращения звена углеродной цепи (а) и зависимость потенциальной энергии цепи от угла поворота ее звеньев (б) ⁴

рис. 18, при этом существенное значение имеет то, что у соседних атомов С привески расположены с противоположных сторон (трансположение). При повороте одного из звеньев цепи (вместе со всем «хвостом», который это звено тянет за собой) около предыдущего звена на 180° эти привески оказываются в цисположении, т. е. оказываются расположенными по одну и ту же сторону от соседних атомов С; при этом они должны сблизиться друг с другом настолько тесно, что между ними возникают значительные силы отталкивания, препятствующие рассматриваемому повороту. Мы видим, таким образом, что вращение звеньев углеводородной цепи, даже при сохранении валентного угла, требует некоторой энергии активации, равной избытку энергии цисположения над нормальным трансположением.

Александров указывает, что вращение звена углеродной цепи требует различной энергии для поворота ее на разный угол, как это изображено на рис. 22.

В случае заместителей, больших по размеру, как, например, фенильная группа у полистирола, свободное вращение оказывается затрудненным, так как лишь в случае конфигурации б, указанной на рис. 23, нет взаимодействия заместителей.

Эксперименты показывают,⁵ что даже в случае маленьких атомов водорода, связанных с углеродом в цепи, состоящей из метиленовых групп, свободное вращение вокруг углерод-углеродной связи требует энергии активации 3000 кал/мол.

Мы приходим, таким образом, к представлению об ограниченной свободе вращения звеньев макромолекулы.³ При очень низких температурах последняя должна сохранять прямолинейную форму, как обладающую наименьшей энергией, в соответствии с мнением Штаудингера. При

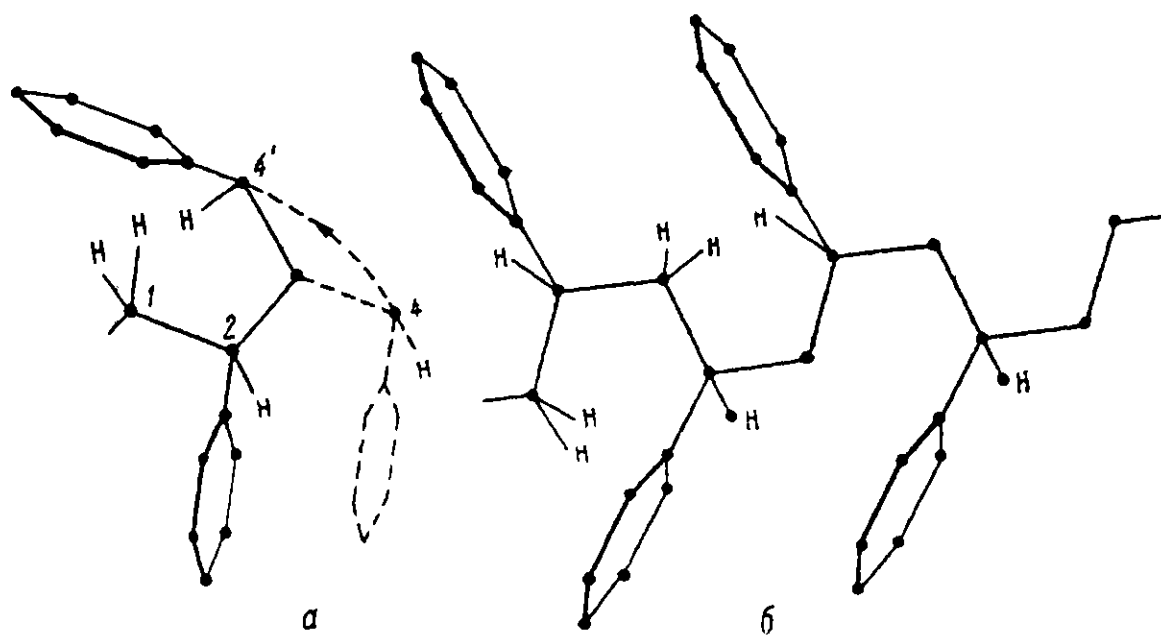


Рис. 23. Расположение фенльных групп в цепи полистирола

высоких температурах макромолекула ведет себя подобно гибкой нити, принимая всевозможные конфигурации и превращаясь в запутанный клубок.

При промежуточных температурах она должна вести себя подобно упругой ленте, изгибаясь посредством поворота соседних звеньев или, вернее, плоскостей, проходящих через соседние пары звеньев, по отношению друг к другу на сравнительно небольшие углы. Линейные молекулы при закручивании или вращении вокруг простых связей могут принимать громадное число конфигураций, приблизительно одинаковых энергетически, кинетической единицей которых является сегмент (см. стр. 77). Если дано направление первой связи, то направление второй ограничивается потенциальной энергией определенных направлений, но связи более удаленных участков цепи могут менять свое направление независимо от фиксированной ориентации первой связи. Гибкость цепи может быть, таким образом, рассматриваема как полное вращение вокруг простых связей или как система жестких звеньев, которые могут ориентироваться независимо от соседних звеньев. На самом деле имеется нечто среднее, т. е. цепи имеют большую или меньшую гибкость в зависимости от природы звеньев и строения боковых групп.³

Стерический эффект в цепных полимерах препятствует свободному вращению вокруг простых связей. Детальный анализ показывает, что он способствует увеличению длины цепи по сравнению с той длиной, которую она имела бы в случае неограниченного свободного вращения. Таким образом, реальные цепи имеют в среднем длину, более короткую, чем предельно вытянутая цепь, как это показано на рис. 24.

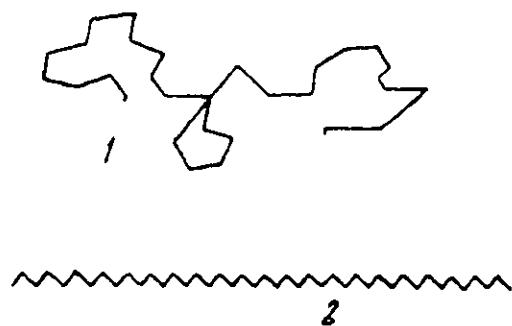


Рис. 24. Схема цепной молекулы полимера.

1 — звенья расположены хаотически;
2 — полностью выпрямленная цепь
(масштаб не соблюден)

Изменение конфигурации с увеличением препятствий свободному вращению имеет значение прежде всего для определения формы молекул в растворах и оказывает влияние на свойства растворов полимеров. Так, например, более вытянутая конфигурация будет приводить к появлению более высокой вязкости в растворах при одной и той же общей длине цепи. Таким образом, имеет смысл говорить лишь о некоторой средней форме и длине частиц в растворе, которая зависит как от природы макромолекул, так и от растворителя и температуры раствора.

Типичные молекулы полимеров высокого молекулярного веса, если они полностью вытянуты, могут достигать нескольких сотен ангстремов в длину при диаметре, равном лишь нескольким ангстремам. На самом деле вследствие броуновского движения такие молекулы занимают значительно больший объем, и контакт, а также взаимодействие звеньев такой цепи с другими молекулами или даже запутывание цепей может быть значительным. Вследствие наличия такого взаимодействия молекула может легко изменять свои размеры, и при попытках всяких измерений необходимо работать при возможно низких концентрациях и при повышенной температуре, чтобы понизить взаимодействие и возможность агрегирования. Природа растворителя также весьма важна, так как средняя форма молекул может варьировать в зависимости от взаимодействия между полимером и растворителем. В зависимости от этого «сольватация» может вести к сильному изменению формы макромолекулы, что непосредственно отражается на таких методах измерения, как, например, вязкость (см. табл. 118, стр. 387).

Следует отметить, что ориентация и форма молекулярных цепочек в растворе должна изменяться при вязком течении последнего, так как макромолекулы должны при этом испытывать более или менее значительную ориентацию и растяжение в направлении течения жидкости. Эта ориентация должна вызывать уменьшение коэффициента вязкости раствора.

При растяжении (более или менее ориентированных) макромолекул соответствующее усилие оказывается иногда, при не слишком малых градиентах скорости, настолько значительным, что оно может обуславливать разрыв молекулярных цепочек. Не трудно показать, что это разрывное усилие достигает наибольшего значения (пропорционального квадрату общего числа звеньев) в центральных звеньях молекулярной цепочки, где последняя и испытывает разрыв. Этим, по мнению Френкеля, возможно, объясняется частичная деполимеризация в растворах при течении с очень большими градиентами скорости.³

Кристаллическая структура цепных полимеров

Большинство высокомолекулярных соединений в твердом виде — вещества некристаллические. Структура аморфного полимера, отвечающая микрорекристаллическому состоянию, большей частью относится не к равновесному состоянию этих веществ, а появляется вследствие нарушения равномерного состояния посредством принудительной ориентации. При этом, как показал Каргин, время возвращения в равновесное состояние (когда рентгенограммы соответствуют жидкостной структуре) весьма различно для разных высокомолекулярных соединений.⁶

В волокне, вытянутом из полимера, имеет место правильное расположение молекул параллельно оси волокна. Размеры элементарной ячейки, найденные по рентгенограмме, дают возможность определить период идентичности самой молекулы. В таких случаях измерение периода идентичности дает прямое представление как о геометрии цепи, так и о строе-

нии всей молекулы, включая и заместители в боковых цепях. Повторяющееся расстояние в $2.53 \text{ \AA}$, найденное в вытянутом на холоду волокне полиэтилена,⁷ соответствует повторяющемуся расстоянию в зигзагообразной углеродной цепи между атомами углерода $\text{C} - \text{C}$, равному $1.54 \text{ \AA}$, и углу между углеродной и водородной связью в CH_2 , равному 110° . Отсюда

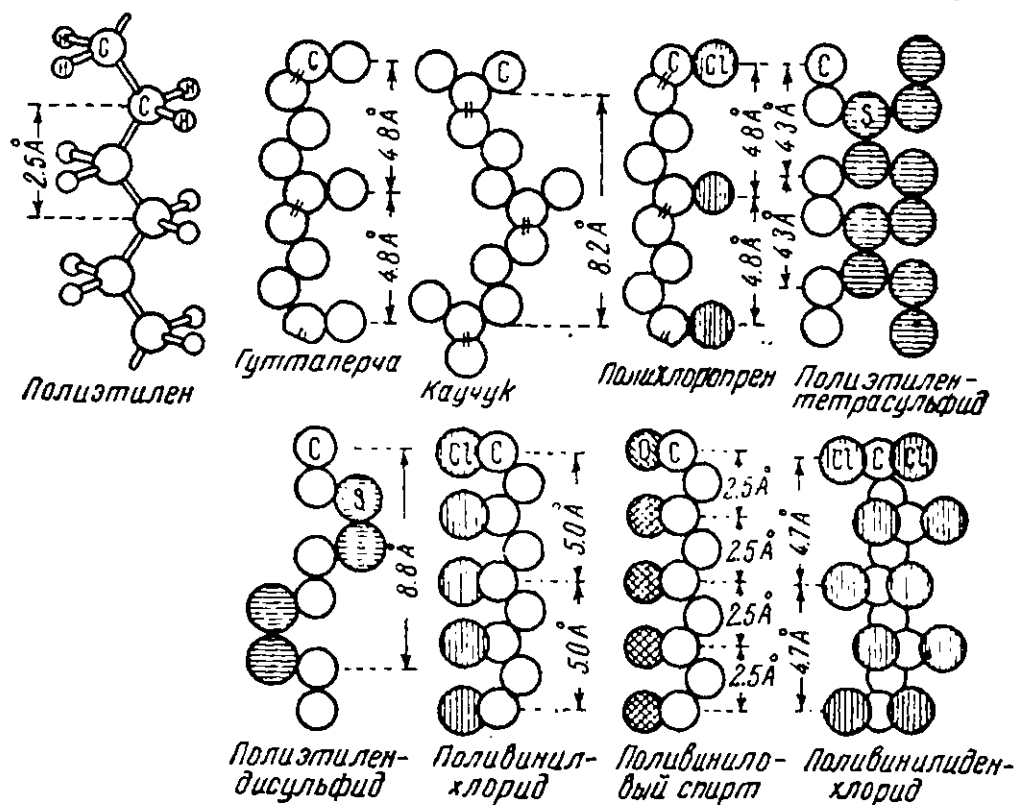


Рис. 25. Конфигурация цепей различных линейных полимеров⁸

следует, что цепь в полиэтилене имеет конфигурацию, показанную на рис. 18 и 25, которая совершенно такая же, как и найденная в случае низших парафинов. Расстояние между отдельными цепями составляет $4.3 \text{ \AA}$.

Поливиниловый спирт имеет тот же самый период идентичности, а его цепь зигзагообразную конфигурацию.¹² Вместе с тем все гидроксильные группы занимают положение спереди или сзади плоскости, в которой лежит зигзагообразная цепь, как показано на рис. 25. Для гидроксильных групп поливинилового спирта повторяющееся расстояние равно $2.54 \text{ \AA}$.

Поливинилхлорид не кристаллизуется и дает очень диффузную рентгенограмму с периодом идентичности $5.1 \text{ \AA}$, почти вдвое большим, чем у поливинилового спирта. Очень вероятно, что атомы хлора в его молекуле расположены поочередно с обеих сторон от плоскости, в которой лежат углеродные атомы цепи, как это показано на рис. 26. Причины его слабой

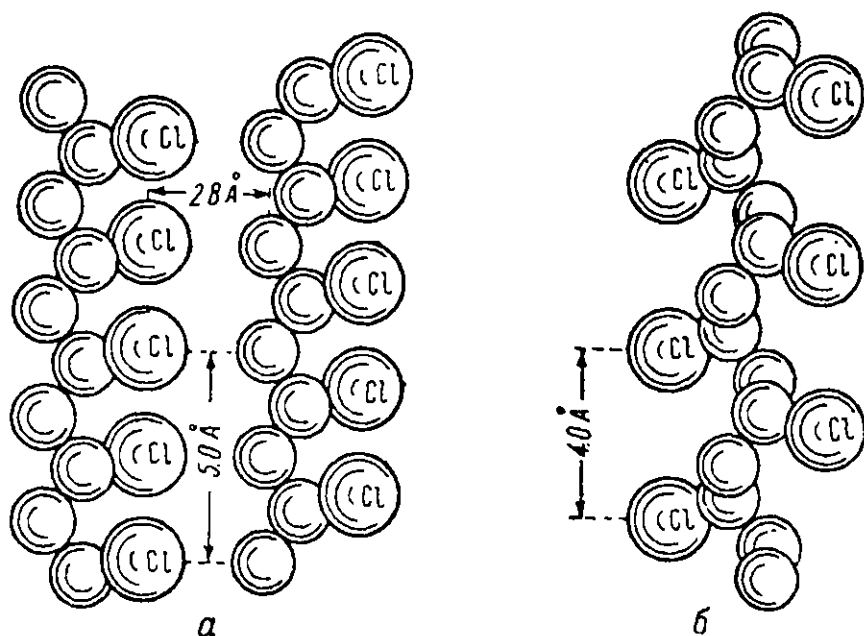


Рис. 26. Возможное расположение смежных цепей в кристаллической части поливинилхлорида (а) и форма цепей в беспорядочных областях (б)

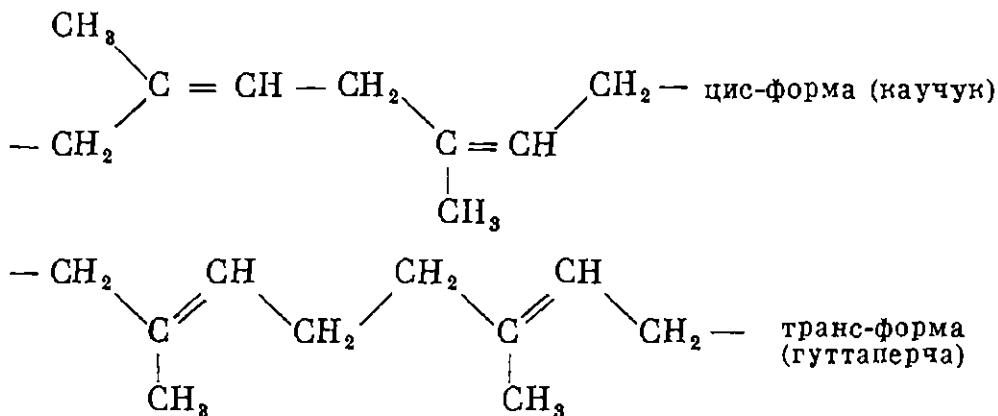
кристаллизации не ясны и могут быть связаны с химической неоднородностью структуры, т. е. с наличием групп, связанных голова к голове, или с наличием разветвлений в цепи. Полистирол и поливинилацетат не кристаллизуются при вытягивании, и их рентгенограмма указывает лишь на очень слабую ориентацию. У поливинилиденхлорида период $4.7 \text{ \AA}$ встречается чаще, чем $5.06 \text{ \AA}$, соответствующий вытянутой зигзагообразной цепи. Это значит, что пары атомов хлора сдвинуты попарно то вперед, то назад по отношению к плоскости, в которой лежат атомы углерода ¹⁰ (см. рис. 25).

Полиизобутилен, который можно рассматривать как поливинилиденхлорид, в котором атомы хлора заменены метильными группами, в невытянутом состоянии дает типично аморфную картину. Напротив, в вытянутом состоянии получается одна из наиболее резких известных в рентгенографии для волокна рентгенограмм. В невытянутом состоянии цепи свернуты в спирали самым беспорядочным образом. Вытянутое состояние соответствует периоду идентичности $18.64 \text{ \AA}$, который содержит восемь повторяющихся единиц,¹¹ но это значительно меньше, чем $8 \times 2.53 \text{ \AA}$, необходимые для плоской зигзагообразной цепи. На модели этой цепи видно, что конфигурация эта будет весьма напряженной вследствие отталкивания метильных групп друг от друга. Расчеты показывают, что метильные группы в соседних звеньях должны находиться друг от друга на расстоянии $5.5\text{--}4 \text{ \AA}$, но если они сдвинуты от плоскости валентных углов, то расстояние между ними может быть только $2.53 \text{ \AA}$. Положение, как это можно показать на модели (см. рис. 154, стр. 361), не улучшается при сгибании в сторону, и нельзя построить конфигурацию, в которой метильные группы были бы дальше, чем на расстоянии $3 \text{ \AA}$. Метильные группы поэтому соприкасаются друг с другом, и эти стерические затруднения приводят к изменению теплоты полимеризации, которая на 7 ккал/мол меньше, чем величина, ожидаемая в отсутствие стерических препятствий. Строение полимера можно представить как спираль, в которой метильные группы расположены по спирали вокруг оси цепи¹¹ (см. стр. 360).

Каучук и гуттаперча являются полимерами изопрена, в которых единицы изопрена связаны друг с другом в положении 1,4



Вместе с тем они имеют при комнатной температуре очень резко отличные механические свойства. Гуттаперча существует в двух формах (α и β), которые отличаются друг от друга и не могут превращаться в каучук. Как оказалось, отличие каучука от гуттаперчи заключается в том, что первый является цис-, а вторая транс-изомерами ¹¹ вследствие наличия двойной связи, как это показано ниже (см. рис. 25).



Таким образом, причина отличий лежит в стереохимии молекул, что и объясняет различия в физических свойствах. Детальная структура

каучука¹³ изображена на рис. 27. Особенно важно то обстоятельство, что молекула имеет не плоскостное строение; группа CH_2-CH_2 выступает из плоскости углеродов, связанных двойной связью. Для объяснения наблюдаемых интенсивностей на рентгенограммах принимают, что два остатка изопрена, составляющих геометрическую единицу, являются отличными от других по положению их связей CH_2-CH_2 .

Соответствующая структура для β -гуттаперчи имеет цепь, подобно каучуку, не плоскостного строения, так как связь $\text{C}-\text{CH}_3$ составляет угол в 24° с плоскостью, в которой расположены остальные группы с двойными связями.⁸ Возможна и иная модель строения гуттаперчи, когда группы CH_3 не выходят из плоскости, а связь CH_2-CH_2 отклонена на 80° от плоскости двойных связей вместо 63° , как это имеет место в предыдущей модели.¹⁴

Полиэфиры и полиамиды при холодной вытяжке образуют высокоориентированные волокна, которые дают хорошую рентгенограмму. Полиэфиры из этиленгликоля и адипиновой, субериновой, азелаиновой или себадиновой кислоты и полиэфир из ω -гидроксидекановой кислоты имеют плоскостное расположение зигзагообразных цепей, причем цепи лежат вдоль оси волокна.¹¹ Величины найденных и вычисленных периодов идентичности приведены в табл. 12.

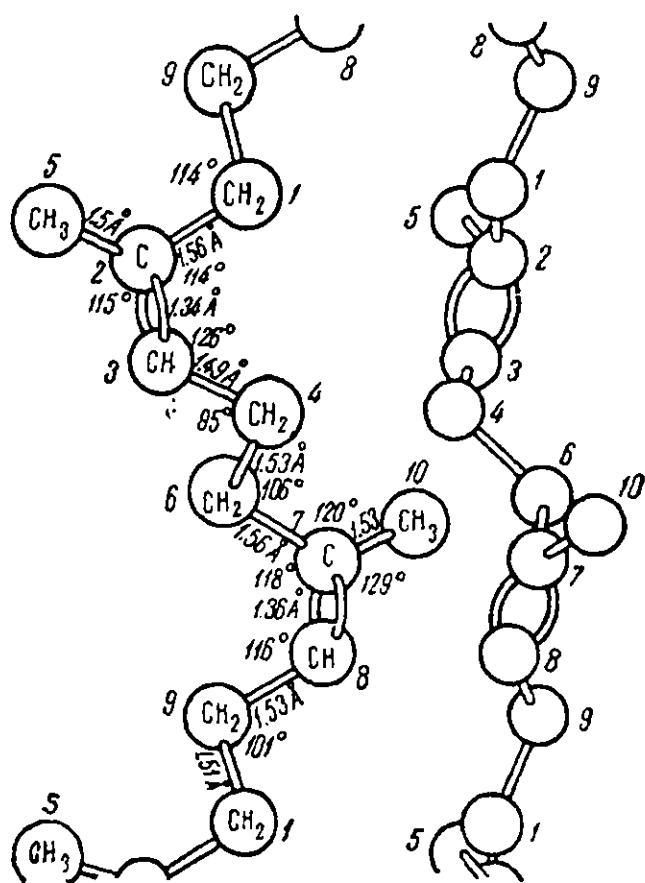


Рис. 27. Модель молекулы каучука в двух проекциях¹⁴

Таблица 12

Периоды идентичности полиэфиров¹¹

Полиэфир	Повторяющаяся единица	Период идентичности	
		найденный	вычисленный
Полиэтиленадипинат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	11.71	12.21
Полиэтиленсебадинат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$	16.83	17.24
Полиэтиленсуберинат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	14.1	14.73
Полиэтиленазелаинат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_7\text{CO}-$	31.5	32.0
Поли- ω -гидроксидеканат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}-$	27.1	27.3

Упаковка цепей в полиэфирах та же, что и в парафинах. Полиэфиры из кислот, имеющих нечетное число атомов, имеют такую же элементарную ячейку, как и углеводород $\text{C}_{29}\text{H}_{50}$, отличаясь, однако, повторяющимся расстоянием. Рентгенограмма весьма сходна с таковой полиэтилена, за исключением того, что имеются дополнительные отражения от плоскостей, содержащих атомы кислорода. Рентгенограмма для полиэфиров из кислот с нечетным числом атомов углерода показывает, что концы повторяющихся единиц расположены в плоскостях, перпендикулярных к оси

волокна,¹⁵ как это видно на рис. 28, б. В случае полиэфиров из кислот с четным числом атомов углерода в молекуле рентгенограмма соответствует тому, что углеродные цепи лежат в горизонтальной плоскости, а группы $\text{C}=\text{O}$ расположены таким образом, что плоскость, проведенная через них, находится под углом к направлению волокна, как это видно на рис. 28, а.

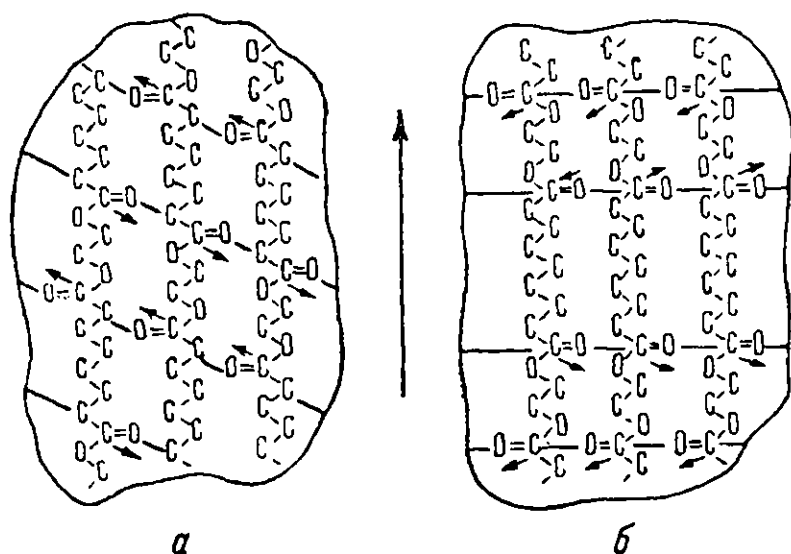


Рис. 28. Схема ассоциации диполей в полиэфирах.¹⁷

а — полиэфир из кислоты с четным числом атомов углерода; б — полиэфир из кислоты с нечетным числом атомов углерода

Подобная картина имеет большое сходство с той, которая наблюдается в адсорбционных слоях монокарбоновых кислот на поверхности воды, где имеет место слоистое расположение полярных групп. Этот факт имеет большое значение для объяснения физических свойств полиэфиров. Полиэфиры из кислот с нечетным числом атомов имеют одну повторяющуюся единицу в элементарной ячейке

(см. рис. 29, а), в то время как полиэфиры из кислот с четным числом атомов имеют две повторяющиеся единицы в элементарной ячейке,¹⁵ как это показано на рис. 29, б.

В случае полиэфиров из триметиленгликоля повторяющееся расстояние между осями волокна короче, чем длина двух полностью вытянутых зигзагообразных

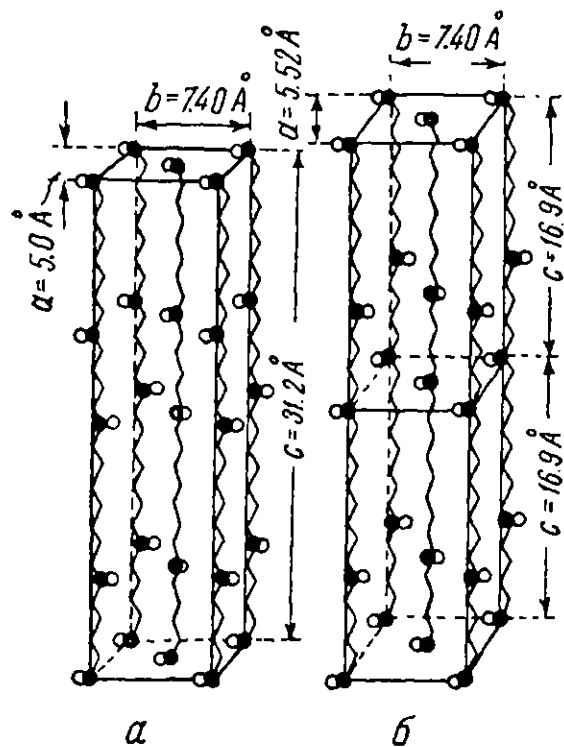


Рис. 29. Возможные структуры этиленазелаината, $\beta = 90^\circ$ (а), и этиленсебацината, $\beta = 65^\circ$ (б).

● — углерод; ○ — кислород; водородные атомы не показаны⁹

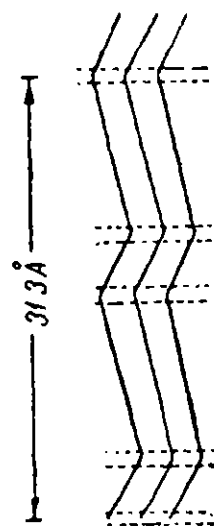


Рис. 30. Возможная схема складывания цепей вдоль оси волокна из политриметиленсебацината¹⁷

цепей, при почти постоянном расстоянии 2.8 Å. Это явление имеет своей причиной единообразное складывание цепей,¹⁶ что вызывается складыванием повторяющихся единиц (переламыванием их) вдоль оси волокна под углом около 30° к ней, как это показано на рис. 30. Многие другие полимеры показывают явление этого складывания (переламывания) цепей,

которое, вероятно, определяется легкостью вращения вокруг связей цепи и величиной междупептидных сил.

Полиамиды, которые можно рассматривать как продукты замещения атомов кислорода в цепи полиэфиров на группы NH, имеют структуры, сходные с таковыми полиэфиров. Так, у полиамидов из ω -аминоундекановой кислоты и полиамида из гексаметилендиаминсебацата период идентичности соответствует полностью вытянутой зигзагообразной цепи. В дополнение к этому полярные амидные связи образуют вертикальные и наклонные дипольные слои, подобные тем, какие наблюдаются у полиэфиров. Особенность структуры полиамидов — появление важного эффекта, возникающего в результате способности соседних групп NH и C=O образовывать водородную связь друг с другом. Исследование рентгенограмм двух полиамидов (полигексаметиленадипамида и полигексаметиленсебаамида) дало экспериментальное доказательство наличия водородной связи, так как атом кислорода одной молекулы и атом азота соседней лежат в одной плоскости на расстоянии 2.8 Å, которое характерно для водородной связи.¹⁷ Водородные связи не образуют трехмерной системы, а лишь связывают отдельные слои, как это видно на рис. 31. Связь между отдельными слоями гораздо более слабая, и это определяет характер ориентации, имеющей место при холодной вытяжке волокна.

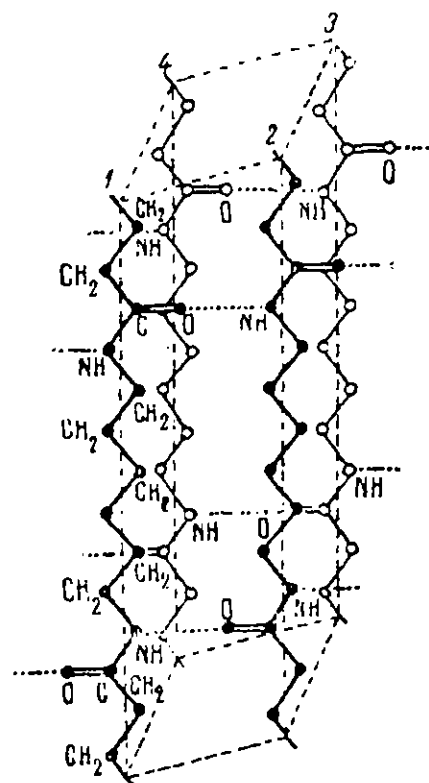


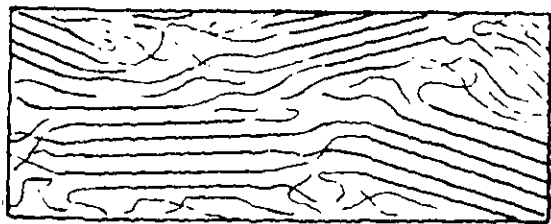
Рис. 31. Молекулярная структура полигексаметиленамидов²⁰

Кристалличность и аморфность полимеров

Рентгеноструктурный анализ показывает, что хотя многие линейные высокомолекулярные соединения существуют в упорядоченном состоянии, тем не менее они не являются полностью кристаллическими, но содержат часть дезориентированных молекул. Другие полимеры, как, например, полистирол, полиметакрилат или каучук, в их нормальном состоянии при рентгеноструктурном исследовании оказываются весьма аморфными. Исследование показывает, что многие из этих, по общему мнению аморфных, материалов могут быть превращены при соответствующей обработке в такое состояние, когда они приобретают свойства, типичные для кристаллических материалов. Так, например, полиизобутилен или каучук при сильном растяжении переходят в высокоориентированное состояние и приобретают способность давать отчетливую рентгенограмму и другие свойства, присущие действительно кристаллическим материалам. Эта способность перехода кристаллической формы в аморфную и обратно имеет огромное значение для понимания физических и химических свойств высокомолекулярных соединений.

Цепные полимеры вообще имеют смешанную структуру комплексного характера. Определенные области образца отличаются высокой степенью внутренней геометрической упорядоченности, и их обычно называют кристаллитами. Эти области отличаются от настоящих кристаллов тем, что они не имеют какой-либо определенной геометрической формы или граней, характеризующихся острыми ребрами кристалла. В действительности

они являются отдельными зонами, в которых полимерные молекулы расположены в определенном порядке в трех измерениях плохо определяемого размера и формы. В аморфных или неупорядоченных областях молекулы расположены в менее определенном порядке. Аморфные и кристаллические области не являются отдельными фазами, которые можно



отделить друг от друга механическим путем, но одна и та же молекула может иметь часть своей цепи в кристаллической и одновременно другую часть в аморфной области. На самом деле одна и та же цепь может проходить более чем через одну область, в которых молекулы высоко ориентированы, в такие области, где преобладает беспорядок, как это показано на рис. 32. Для характеристики степени упорядоченности полимеров применяют

Рис. 32. Расположение цепных молекул в «кристаллическом» полимере. Толстые линии соответствуют кристаллическим областям. Цепи проходят через кристаллические и аморфные области

отношение объема кристаллической части к аморфной. Следует, однако, ясно представлять себе, что подобное определение не является точным, так как при этом присутствуют кристаллические и аморфные области всевозможных размеров, и мы должны рассматривать систему как существующую в состоянии различных степеней упорядоченности или неупорядоченности.

Объемное соотношение кристаллических и аморфных областей

Полиэтилен, так же как и некоторые другие полимеры, является частично кристаллическим при комнатной температуре. Возрастание температуры вызывает рост аморфных областей за счет кристаллических до тех пор, пока температура возрастет до такой величины, при которой вещество становится полностью аморфным и неотличимым от вязкой жидкости. Этот переход сопровождается изменением ряда свойств. Эти изменения свойств могут быть использованы для изучения плавления и кристаллизации и дают возможность вычислять относительное содержание кристаллической и аморфной частей при любой температуре. Наиболее подходящие свойства для этой цели — удельный объем и удельная теплоемкость. Результаты подобных измерений для полиэтилена^{19,20} приведены на рис. 33. Если B_x — вес кристаллических фракций, то наблюдаемый удельный объем (V_H) может быть выражен таким уравнением:

$$[V_H] = B_x \cdot [V_{кр}] + (1 - B_x) [V_{ам}]. \quad (1)$$

$[V_{кр}]$ и $[V_{ам}]$ могут быть определены при помощи рентгенограммы и линейной экстраполяцией кривой выше температуры плавления на рис. 33. Полученная зависимость содержания кристаллической фракции от температуры приведена в табл. 13.

Удельная теплоемкость полиэтилена больше, чем у чистых парафинов, и возрастает быстрее по мере приближения к точке плавления, указывая

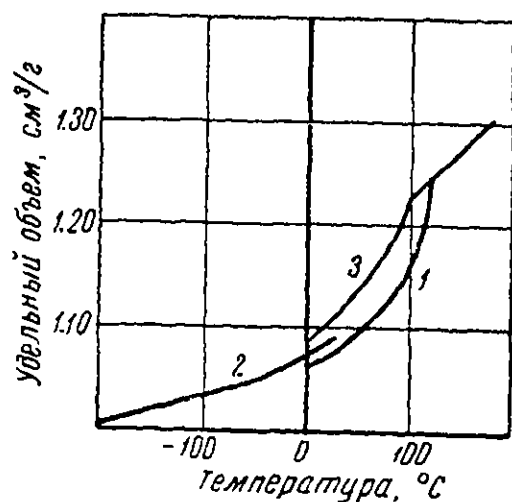


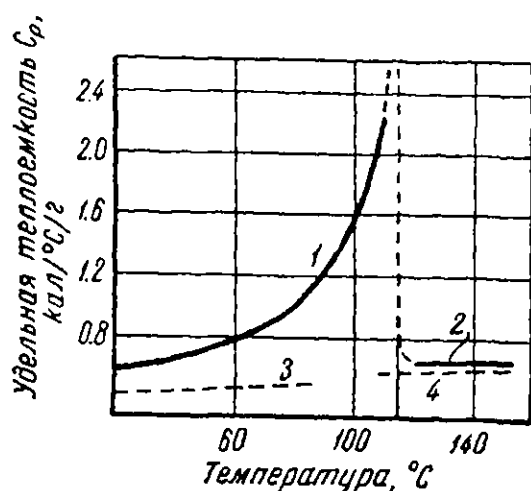
Рис. 33. Изменение удельного объема полиэтилена с температурой²¹ (кривые относятся к образцам различного молекулярного веса)

Таблица 13

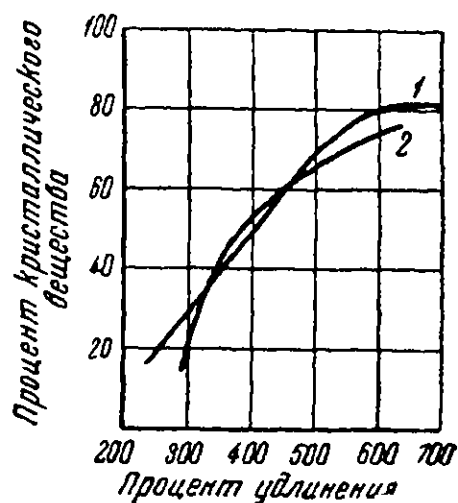
Зависимость содержания кристаллической фракции от температуры

Температура, °C	0	20	40	60	80	90	100	105	110
% кристаллической фракции	55	55	55	55	50	45	40	35	25

этим на возрастание количества неупорядоченной части в составе полимера, которая достигает максимума при исчезновении кристалличности, происходящем при 115°. Изменение степени кристалличности с температурой, полученное из кривой рис. 34, в общем подтверждает результаты, полученные на основании изменения удельного объема, и указывает, что полиэтилен кристалличесок на 75% при комнатной температуре.

Рис. 34. Изменение удельной теплоемкости полиэтилена с температурой.²¹

1 — твердый полиэтилен; 2 — жидкий полиэтилен; 3 — твердые парафины; 4 — жидкие парафины

Рис. 35. Рентгеноскопическое определение кристаллического вещества.²⁶

1 — невулканизированный каучук; 2 — вулканизированный каучук

Как известно, каучук, охлажденный ниже 0°, становится твердым и перестает растягиваться. Также хорошо известно, что при растягивании каучука до предела он остается растянутым. При нагревании вытянутого каучука до определенной температуры происходит сокращение, и в сокращенном состоянии он снова показывает те механические свойства, которые типичны для каучука. Многие из синтетических каучуков имеют те же самые свойства. Рентгеноскопическое исследование показывает, что охлаждение или вытягивание вызывает кристаллизацию каучука. Измерение скорости кристаллизации растянутого каучука показывает, что кристаллы образуются при комнатной температуре, но если образец держать в вытянутом состоянии, то дальнейшая кристаллизация происходит в течение недель или еще дольше.²¹ Кристаллизация происходит в нерастянутом каучуке при охлаждении в температурном интервале от -50° до +15°. При более низкой температуре кристаллизация является очень медленным процессом и ниже -50° вообще не происходит. В этом отношении каучук и другие полимеры определенно отличаются от низкомолекулярных органических веществ. Процесс

кристаллизации при растяжении и охлаждении был количественно исследован при помощи рентгенографии, измерения удельного объема и оптическими методами. На рис. 35 показано отношение кристалличности к аморфности в зависимости от вытягивания при комнатной температуре.²² При 0° изменение объема при кристаллизации составляет величину около 4%, и при этом не менее 90% полностью вытянутого каучука является кристаллическим.²³

Если полиэтилен быстро охладить из расплавленного состояния до комнатной температуры, то полученный твердый продукт содержит большое количество аморфной части и является лишь частично кристаллическим. На самом деле ни быстрое охлаждение, ни какие-либо другие методы не дают возможности получить полностью аморфный продукт.¹⁹ Быстро охлажденный полиэтилен очень скоро «отпускается» при нагревании. Полиэтилен кристаллизуется очень легко, и это нетрудно понять, если учесть малый размер повторяющегося звена, что благоприятствует

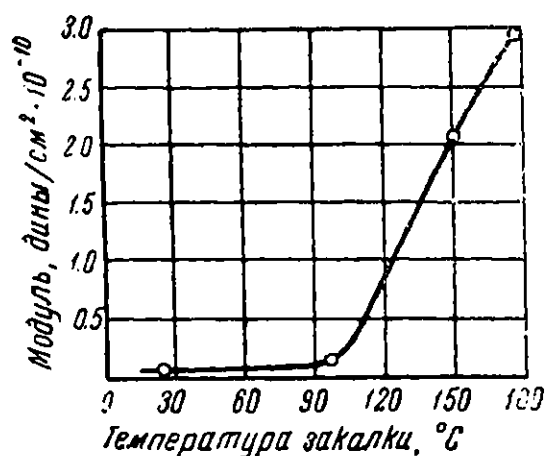


Рис. 36. Твердость полиамидов, закаленных при различных температурах²⁴

его легкой ориентации. В замещенных полиэтиленах, содержащих полярные или алкильные группы, кристаллизация не является простым складыванием молекул, но требует предварительного расположения звеньев в такой порядок, при котором будет обеспечена их позиция, необходимая для упаковки в кристалл. Это гораздо более трудный процесс, чем в случае полиэтилена, и многие полимеры (полистирол, поливинилхлорид и т. п.) при охлаждении из расплавленного состояния образуют полностью аморфную форму, которая является стабильной при комнатной температуре. Другие полимеры, как, например, полиэфиры, легко получающиеся в переохлажденном состоянии, в котором они недостаточно кристаллически, «отпускаются» и превращаются в кристаллическую форму при комнатной температуре в течение немногих недель.¹⁰ В противоположность этому полиамиды при быстром охлаждении из расплава дают целый ряд частично упорядоченных состояний, зависящих от степени охлаждения. В отличие от полиэтилена или полиэфиров сильные междумолекулярные силы стабилизируют неупорядоченное состояние на длительный период времени. Степень ориентации этих структур может быть установлена при помощи рентгенограмм по распределению интенсивностей вдоль колец или боковых интерференций. Это изменение ориентации в зависимости от температуры охлаждения проявляется само собой в изменении свойств твердого полиамида. Менее упорядоченные полиамиды прозрачны, гибки и пластичны, в то время как высокоориентированные кристаллические структуры непрозрачны, тверды и воскообразны. Эти свойства показаны на рис. 36, где приведено изменение модуля для ряда образцов полигексаметиленсебаамида, охлажденных при различных температурах.²⁴

Поливинилиденхлорид проявляет подобные же свойства.²⁵ Аморфные формы, полученные при быстром охлаждении расплавленного полимера, мягки, каучукоподобны и способны к механической обработке. Эта форма неустойчива и кристаллизуется при стоянии, превращаясь в твердую и жесткую. Полная упорядоченность всех цепей не встречается ни в одном полимере, но всегда присутствует аморфная часть. Она способствует

смягчению структуры полимера и представляет те области, которые обеспечивают вязкость и эластические свойства у твердых полимеров. Физические свойства материала сильно зависят от степени его упорядоченности. Кристаллические участки следует рассматривать как связывающие вместе макромолекулы и таким путем приводящие к возрастанию прочности на растяжение и уменьшающие текучесть или сжимаемость под нагрузкой. Степень кристалличности уменьшается с повышением температуры.

Механические свойства изменяются соответственно, в определенном температурном интервале неупорядоченность становится настолько большой, что материал приобретает каучукоподобные свойства. В немногих случаях, таких, как целлюлоза, в которой междумолекулярные силы являются весьма большими, происходит химическое разложение прежде, чем будет достигнуто каучукоподобное состояние.

Михайлов, Каргин и Елинек²⁶ изучили структуры ориентированных гидратцеллюлозных волокон в широком интервале вытяжек от 0 до 200% и пришли к выводу, что даже высокоориентированные образцы отвечают аморфному состоянию целлюлозы, а высокая степень ориентации волокна является неустойчивой, отвечающей состоянию застеклованной жидкости.

Механизм кристаллизации

Процесс постепенного перехода полимера из аморфного в частично кристаллическое состояние можно понять, если представить себе переход из расплавленного в переохлажденное состояние. Жидкость состоит из длинных цепных молекул, расположенных беспорядочно, в неправильных и быстро меняющихся конфигурациях, являющихся результатом свободного вращения вокруг простых связей. Несмотря на этот несомненный беспорядок, экспериментальное исследование показывает, что отдельные секции цепей ассоциированы в параллельные слои. Изучение диффракции электронов в полиэтилене ясно показывает существование некоторой степени ориентации даже в жидкости.²⁷ Ненормально высокую величину удельной теплоемкости вблизи температуры плавления можно рассматривать как тепло, необходимое для того, чтобы разрушить те рои, которые остаются ассоциированными в жидкости. Эти зоны частичной упорядоченности молекул могут рассматриваться как зародыши, с которых начинается кристаллизация. По мере охлаждения все больше цепей, и на большей длине, претерпевает задержку в движении, и содержание аморфной части возрастает. При достаточно низкой температуре движение сегментов цепи совершается с возрастающей трудностью, и, наконец, достигается состояние, в котором структура является несомненно стабильной, однако не в истинно термодинамическом смысле. Внезапное охлаждение расплава приводит к состоянию, в котором цепи находятся в значительной степени в полностью дезориентированном состоянии. Притяжение отдельных звеньев или небольших группировок полярных групп станет преобладающим, и если это притяжение станет достаточно большим, то цепи будут оставаться беспорядочно расположенными. Таким образом, аморфное состояние будет стабилизировано на неопределенно большой период.

С того момента как образовались кристаллические участки, беспорядочно пронизав всю массу вещества, ясно, что растущие ядра, составляющие часть длинных цепей, будут мешать друг другу, и вследствие этого определенная часть вещества останется в неориентированном состоянии. Все количество цепей не может быть уложено в одну кристаллическую решетку,

и, следовательно, многие цепи будут переходить из кристаллических в аморфные области, или, более вероятно, отдельные цепи могут образовывать составную часть двух или более кристаллических и аморфных зон.

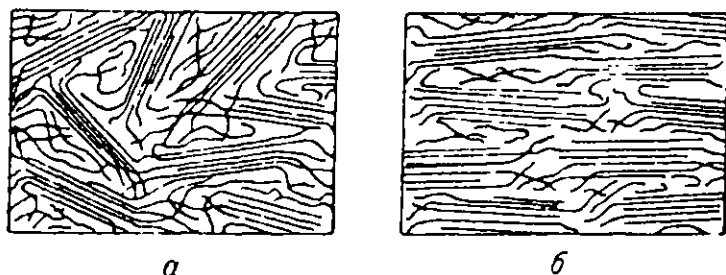


Рис. 37. Двухмерная схема структуры кристаллического полимера.

a — невытянутый полимер; *b* — вытянутый

вытянутого образца. Схематическое изображение растянутого и нерастянутого каучука показано на рис. 37, где кристаллитам соответствуют участки параллельных цепей.

Плавление кристаллических полимеров

Кристаллические высокомолекулярные соединения в отличие от низкомолекулярных не плавятся при определенной температуре, а совершают этот переход в значительном интервале. Это, несомненно, является результатом недостатка (неполноты) кристалличности, ибо, как мы видели, кристаллические полимеры не являются полностью кристаллическими, а часть вещества всегда находится в аморфном состоянии.

Поведение полиэтилена может служить хорошим примером, на котором можно показать причины своеобразия процесса плавления полимеров. Как известно, полиэтилен отличается по своему поведению от низкомолекулярных нормальных парафинов, во-первых, тем, что переход из упорядоченного состояния в неупорядоченное, аморфное, состояние происходит в широком интервале температур, как это видно по изменению удельного объема, удельной теплоемкости (см. рис. 33 и рис. 34, стр. 50, 51) и по рентгенограммам (см. рис. 94, стр. 167), и, во-вторых, тем, что точка плавления для цепи, содержащей 1000 CH_2 -групп, лежит на 20° ниже, чем это следует ожидать, согласно хорошо исследованной зависимости между длиной цепи и температурой плавления у низших нормальных парафинов. Для определения температуры плавления была предложена следующая формула:²⁸

$$T_{\text{пл}} = \frac{0.6085n - 1.75}{0.001491n + 0.00404}, \quad (2)$$

где n — число метиленовых групп в цепи парафина. Эту зависимость можно выразить и таким образом:²⁹

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}} = 2.395 \times 10^{-3} + \frac{1.71 \times 10^3}{n}. \quad (3)$$

В соответствии с этими формулами температура плавления полиэтилена, имеющего коэффициент полимеризации $n = 1000$, будет по первой формуле 134° и по второй 141° , т. е. гораздо выше практически наблюдаемой, равной 115° . Эти две особенности полиэтилена дают возможность объяснить

процесс плавления полимеров.^{30,31} Можно думать, что объяснение это связано с тем, что цепи не укладываются целиком в кристаллическую решетку, а лишь проходят через нее или торчат из нее, переходя в аморфную область. Если следующие друг за другом звенья свернутой в петлю молекулы ориентируются в кристалл, то при этом уменьшается число звеньев в аморфной области. Однако энтропия полимера при плавлении не уменьшается линейно в соответствии с этой величиной. Теплота плавления ΔH является линейной функцией последней, и термодинамически температура плавления $T_{пл}$ выражается так:

$$T_{пл} = \Delta H / \Delta S. \quad (4)$$

Энтропия кристаллизации (ΔS) различна для различных порций цепей, вступивших в кристаллит. Эти вариации в энтропии вызывают соответствующие изменения в температуре плавления и, следовательно, в интервале температур плавления. Подобное представление объясняет также и тот факт, что если каучук кристаллизуется длительное время, то напряжения в аморфной части релаксируют, и получается большая степень упорядоченности. Количество аморфной части понижается, и, таким образом, точка плавления растет с увеличением периода кристаллизации. Так как изменение энтропии при образовании больших кристаллитов иное, чем при образовании малых, то и изменение размеров кристаллитов могло бы дать изменение диапазона температур плавления.

Таким образом, можно сказать, что наличие плавления в широком интервале температур зависит от сосуществования аморфной и кристаллической областей при всякой температуре. В начале плавится кристаллическая часть, а затем аморфная в более растянутом интервале и без заметного теплового эффекта. Такой интервал наблюдался бы также, если бы кристаллические области были все одного и того же размера. Но в нормальном полимере кристаллические области имеют различный размер, и при нагревании более мелкие кристаллические области, имеющие более короткие цепи, исчезают первыми; более крупные кристаллические области сохраняются до достижения более высокой температуры. Следовательно, с повышением температуры возрастает количество аморфного вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Е. Бреслер, Я. И. Френкель. *Acta physicochim.* II, 485 (1939); *Ж. эксп. и теор. физ.* 9, 1094 (1939).
2. А. П. Александров, Ю. С. Лазуркин. *Ж. техн. физ.* 9, 1249 (1939).
3. Я. И. Френкель. *Кинетическая теория жидкости*. Изд. АН СССР, М., 1947.
4. А. П. Александров. В сборнике «Труды первой и второй конференций по высокомолекулярным соединениям». Изд. АН СССР, М.—Л., 1945, стр. 50.
5. E. H. H. Bawn. *The chemistry of High Polymers*. N.-Y. Interscience Publishers, 1948, стр. 141.
6. В. А. Каргин. В книге «Конспект лекций по высокомолекулярным соединениям», разд. 1, стр. 45—56.
7. C. W. Bunn. *Trans. Far. Soc.* 35, 1942 (1939).
8. R. C. L. Moorey. *J. Amer. Chem. Soc.* 63, 2828 (1941).
9. К. Фуллер. *Усп. хим.* 9, 1201 (1940).
10. C. S. Fuller. *Chem. Rev.* 26, 193 (1940).
11. C. S. Fuller, C. J. Frosch, N. R. Pape. *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1905 (1940).
12. K. H. Meyer, H. Mark. *Ber.* 61, 1939 (1938).
13. C. W. Bunn. *Proc. Roy Soc. A* 18, 40, 67, 82 (1942).
14. C. A. Jeffrey. *Trans. Far. Soc.* 40, 517 (1944).
15. W. O. Baker, A. W. Jager. *J. Am. Chem. Soc.* 64, 2171 (1942).
16. C. S. Fuller, W. O. Baker. *J. Chem. Ed.* 20, 3 (1943).
17. C. W. Bunn, E. V. Garner. *Proc. Roy. Soc. A* 189, 39 (1947).

18. E. Hunter, W. G. Oakes. Trans. Far. Soc. **41**, 49 (1945); H. C. Raine, R. B. Richards, H. Rider. Там же **41**, 56 (1945).
19. E. Hunter, W. G. Oakes. Trans. Far. Soc. **41**, 49 (1945).
20. H. C. Raine, R. B. Richards, H. Ryder. Trans. Far. Soc. **41**, 56 (1945).
21. W. A. Wood. Advances in Colloid Science. N.-Y. B. 2, 1946.
22. J. E. Fild. J. Appl. Phys. **12**, 23 (1941).
23. R. C. Treloar. Trans. Far. Soc. **37**, 84 (1941).
24. C. S. Fuller, W. O. Baker, N. R. Pape. J. Am. Chem. Soc. **62**, 3275 (1940).
25. R. C. Rheinhardt. Ind. Eng. Chem. **35**, 472 (1943).
26. Н. В. Михайлов, В. А. Каргин, В. И. Елинек. В сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 285.
27. Dr. A. Charlesby. Trans. Far. Soc. **38**, 320 (1949).
28. W. E. Garner, J. van Bibber, A. K. King. J. Chem. Soc. **1931**, 1533.
29. K. H. Meyer, A. van der Wijk. Helv. Chim. Acta **20**, 1313 (1937).
30. T. Alfrey, H. Mark. J. phys. Chem. **46**, 112 (1942).
31. L. R. G. Treloar. Trans. Far. Soc. **38**, 380 (1942).

Глава III

СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1. МЕЖДУМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИЛЫ И УПАКОВКА ЦЕПЕЙ

Физические свойства высокомолекулярных соединений определяются величиной междумолекулярных сил между цепями, природой упаковки цепей, а также видом и степенью упорядоченности молекул или расположения цепей. Если полимер имеет высокую степень упорядоченности, то он приближается к кристаллу по геометрическому расположению звеньев в трехмерной кристаллической решетке. При полном отсутствии порядка в расположении молекул структура является полностью аморфной. На самом деле, как было показано в гл. II, реальные полимеры представляют промежуточные образования, содержащие как кристаллическую форму в виде отдельных областей, имеющих ту или иную степень упорядоченности, так и совершенно неупорядоченные аморфные участки. Степень кристалличности и свойства твердого полимера определяются конфигурацией и химической структурой отдельных цепей макромолекул. Поэтому мы рассмотрим связь между строением и физическими и механическими свойствами важнейших типов полимеров.

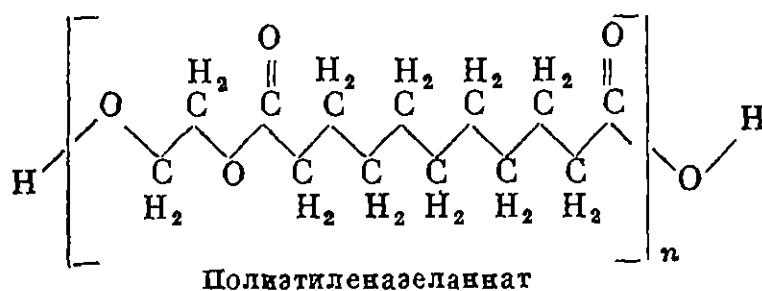
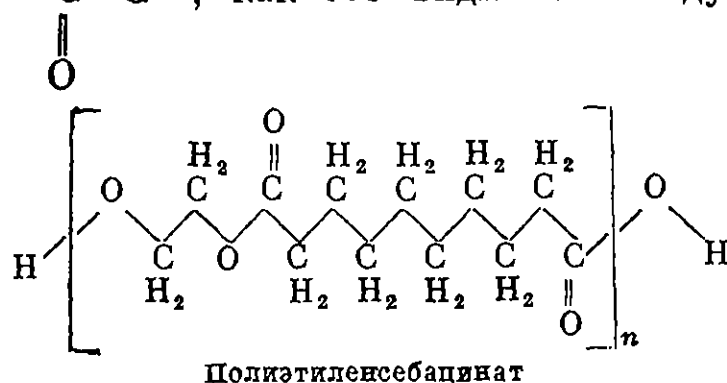
П о л и в и н и л о в ы е п р о и з в о д н ы е. Полиэтилен является простейшим представителем этой группы веществ. Как установлено при помощи рентгенограмм, молекула полиэтилена построена подобно парафиновым углеводородам с длинной цепью, — в виде длинной зигзагообразной вытянутой цепи. В соответствии с этим находятся и свойства полиэтилена, весьма близко напоминающие свойства парафина. Между цепями действуют только силы Ван-дер-Ваальса, притягивающие соседние цепи друг к другу за счет взаимодействия метиленовых групп (CH_2) смежных цепей. Эти силы невелики и быстро уменьшаются с увеличением расстояния. Такая структура благоприятствует скольжению плоскостей, поперек которых силы являются слабыми. Относительная мягкость, воскообразные свойства и низкая температура плавления полиэтилена подтверждают это заключение.

Если заместить атом водорода в метиленовой группе на углеводородный радикал в каждом звене, как это имеет место в случае полистирола или полиизобутилена, то плотность упаковки цепей друг с другом сильно уменьшается (см. табл. 36, стр. 140). Так, полиизобутилен является каучукоподобным при комнатной температуре и может вытягиваться в длину, в пятнадцать раз превышающую исходную длину образца, а кроме того, он совершенно не похож на воск даже по внешнему виду. В вытянутом состоянии он высоkokристалличен. Таким образом, введение метильных групп приводит не только к понижению сил, связывающих отдельные цепи, но и одновременно сообщает большую молекулярную текучесть всей структуре.

Сходство с парафинами полностью теряется также при замещении такими большими группами, как, например, фенильная в полистироле. Полистирол похож на стекло и не является кристаллическим, даже при вытягивании, а лишь дает диффузную рентгенограмму. Причиной этого обстоятельства служит то, что боковые группы стереохимически расположены нерегулярно вдоль цепи и, таким образом, препятствуют макромолекулам образовать определенный кристаллический порядок. Замещение тех же атомов водорода в цепи на полярные группы приводит к таким полимерам, как поливиниловый спирт, поливинилхлорид, поливинилацетат, поливинилиденхлорид, полиметилметакрилат и др. В этом случае полярность заместителей сильно увеличивает притяжение цепей друг к другу, сфера действия сил также возрастает. Так, в случае неполярных ван-дер-ваальсовских сил они слабеют с расстоянием, как $1/r^6$, а полярные силы диполей, — только как $1/r^3$, где r — расстояние между центрами притяжения.

Строение и свойства полимеров этого типа могут быть в основном определены отношением между строением цепи и упаковкой. Для небольших высокополярных заместителей, как хлор или циангруппа, взаимодействие диполей есть основное влияние, определяющее упаковку цепей макромолекул. Эти полимеры твердые и хрупкие. В случае акрилонитрила взаимодействие столь сильно, что полимер оказывается почти неплавким и нерастворимым, исключая наиболее полярные растворители. Сильное взаимодействие циангрупп в цепи может быть понижено посредством замещения атома водорода в группе $=\text{CHCN}$ на неполярную метильную группу, которая затрудняет взаимодействие диполей. В результате получается более мягкий продукт, плавящийся при 115° и хорошо растворимый.¹ Подобный же результат получается при сополимеризации высокополярных винильных соединений с менее полярными. Примером подобного типа является сополимер акрилонитрила с бутадиеном, имеющий каучукоподобные свойства. Подобно полиакрилонитрилу, такие полимеры, как поливинилиденхлорид, и особенно политетрафторэтилен, являются неплавкими и нерастворимыми вследствие взаимодействия полярных атомов галоида.

Полиэфиры и полиамиды. Полиэфиры имеют парафиновую цепь, которая разделена на правильные интервалы остатком карбоксильной группы $-\text{C}-\text{C}-$, как это видно на следующих примерах:

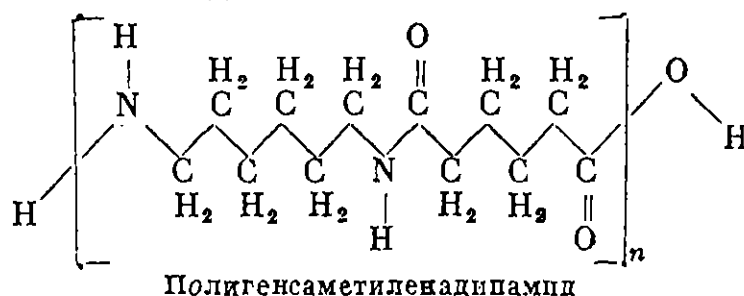


Введение полярной карбоксильной группы в цепь парафина оказывает большое влияние на свойства полимера: полиэфиры тверже и

крепче, чем полиэтилен, благодаря более сильному взаимодействию цепей, вызываемому наличием диполей.

Рентгеноструктурный анализ показывает, что диполи полиэфиров координированы в виде слоев. При этом играет роль число атомов углерода в молекуле кислоты и гликоля. В случае полиэфиров, полученных из кислот с нечетным числом углеродных атомов, как, например, у полиэтиленазеланиата, все диполи располагаются на одной стороне цепи, в то время как у полиэфиров, полученных из кислот с четным числом атомов, как, например у полиэтиленсебацата, все диполи расположены по обе стороны цепи (см. рис. 28, стр. 48). Лучшая возможность для координации диполей будет в том случае, если слой, в которых лежат диполи, расположены перпендикулярно к оси образца, и менее тесная упаковка возможна, если слой диполей будут лежать под углом к оси, как это имеет место в случае кислот с нечетным числом атомов в кислоте.²

При введении аминогрупп в цепь углеводорода, что мы имеем в случае полиамидов, силы взаимодействия неимоверно возрастают вследствие образования сравнительно прочных водородных связей между карбонильной CO и амидной NH группами соседних цепей. Ниже приведена формула одного из полиамидов:



Полиамид имеет цепь, построенную так же, как и у полиэтилена, в виде зигзагообразной прямой углеродной цепи. Присутствие полярных групп не вносит больших изменений в структуру цепи. Молекулы координируются в двухмерных слоях вследствие образования водородных связей,¹ как это показано на рис. 31 (см. стр. 49).

Как мы видим, количество полярных групп и атомов и их природа, а также возможность более или менее плотной упаковки определяют силы взаимодействия цепей и, следовательно, прочность волокон и пленок, изготовленных из данного продукта.

Таблица 14

Величины сил молекулярной когезии для различных групп³

Группа	Сила сцепления в кал. на г-молекулу	Группа	Сила сцепления в кал. на г-молекулу
—CH ₃ }	1780	—COOC ₂ H ₅	6230
=CH ₂ }		—NH ₂	3530
—CH ₂ — }	990	—Cl	3400
=CH— }		—F	2060*
—CH—	—380	—Br	4300*
—O—	1630	—J	5040*
—OH	7250	—NO ₂	7200*
=CO	4270	—SH	4250*
—CHO	4700	—CONH ₂	13200*
—COOH	8970	—CONH—	16200*
—COOCH ₃	5600		

* Значение, менее достоверное

В твердом состоянии молекулы связаны только силами Ван-дер-Ваальса, и прочность связи отдельных цепей зависит от структуры и природы групп, входящих в состав молекулы. В табл. 14 приведены величины, характеризующие силу сцепления отдельных групп.³

При разрыве волокон происходит разрушение цепей главных валентностей у некоторой части макромолекул. Прочность волокна зависит от количества одновременно рвущихся цепей, число которых будет тем больше, чем выше степень ориентации макромолекул в полимере.

В табл. 15 приведена прочность различных волокон.

Т а б л и ц а 15

Прочность на разрыв некоторых волокон

Наименование волокна	Химический состав	Прочность на разрыв	
		кг/см ²	г/денье
Лен	Целлюлоза (C ₆ H ₁₀ O ₅) _x	6000—10 000	6—8
Хлопок	То же	2300—4500	2.0—4.5
Вискозное волокно обыкновенное .	» »	1600—3000	1.5—2.0
Вискозное волокно упрочненное .	» »	4000—5000	2.5—4.5
Натуральный шелк	Белок	3000—5000	3.5—5.5
Натуральная шерсть	То же	1300	1.5
Ацетатное волокно обыкновенное	[C ₆ H ₈ O ₃ (OSCOCH ₃) ₂] _x	1300—2000	1.5—2.0
Ацетатное волокно специальное .	То же	До 6000	До 6.0
Найлон обыкновенный	Полиамид	5000	5.5
Найлон специальный	То же	6300	7.0

Таким образом, механические свойства полимеров зависят от молекулярной структуры цепей, их длины, фракционного состава (полидисперсности) и гибкости макромолекулы.

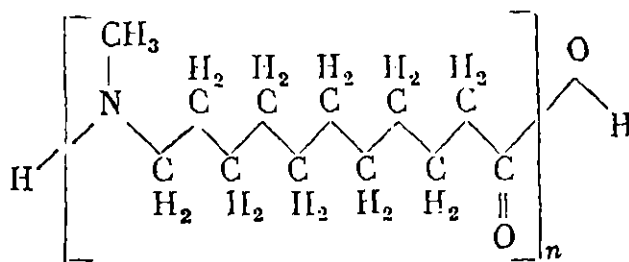
2. РЕГУЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦЕПЕЙ

При увеличении числа полярных групп в цепи парафинового углеводорода взаимодействие диполей приобретает все большее значение. Наступающее изменение свойств происходит вследствие возрастания междумолекулярных сил и приводит к тому, что полимер становится высокоплавким, нерастворимым, твердым и хрупким. Эти свойства могут изменяться в широком интервале как посредством ослабления полярного взаимодействия, так и при помощи совместной полимеризации. Степень полярного взаимодействия можно регулировать различными способами. Так, в случае полиамидов и полиэфиров способы их синтеза допускают такой подбор исходных веществ, чтобы достигнуть «разбавления» относительно «мягких» метиленовых групп при посредстве «жестких» сильно полярных амидных или сложноэфирных групп.

В группе винильных полимеров замещение водородного атома на алкильную или арильную группу дает модифицирующий эффект; однако более важным методом для уменьшения междумолекулярных сил и одновременного понижения плотности упаковки молекул полимера является введение в цепь звеньев иного размера, чем звенья основного мономера, что легко достигается при совместной полимеризации двух или нескольких мономеров одновременно. Сополимеризация дает возможность ввести в цепь новые звенья, которые расстраивают регулярное строение цепи

и, следовательно, понижают тенденцию цепей к упаковке друг с другом в кристаллическую форму. Уменьшение сил сцепления отдельных цепей у сополимеров приводит к понижению температуры размягчения и увеличению растворимости в органических растворителях. При совместной поликонденсации двух дикарбоновых кислот с одним или двумя гликолями или с одним или двумя диаминами, а также при поликонденсации аминокислот с дикарбоновыми кислотами и диаминами получают продукты, которые, подобно сополимерам, имеют цепь, построенную из звеньев неодинакового размера. В этом случае полярные группы одной цепи оказываются выше или ниже центров другой, что приводит к ослаблению связи отдельных цепей друг с другом. В результате этого подобные продукты являются более мягкими, легче растворимыми, более низкоплавкими и эластичными в сравнении с полимерами из одних «чистых» продуктов (не из смесей).²

В цепных соединениях, имеющих водородные связи, междупепные силы могут быть сильно понижены без нарушения регулярности строения посредством замещения водородного атома, ответственного за связь, на алкильную группу. Примером подобного рода может быть полиамид из ω -метиламиноундекановой кислоты, изображенный ниже.



Этот полимер имеет гораздо более рыхлую структуру и в твердом состоянии является более текучим и мягким, чем соответствующий полимер незамещенной ω -аминоундекановой кислоты, который представляет прочное, твердое вещество. Продукт замещения растворяется в таких слабо полярных растворителях, как хлороформ, в то время как неметилованный полимер растворяется только в таких растворителях, которые отличаются сильной способностью образовывать водородные связи, как метакрезол.

Влияние количества метильных групп было исследовано на примере полидекаметиленсебаамида, содержащего от 0 до 55% метилированных амидных групп.⁴ Физические свойства его изменялись в соответствии с увеличением процента метилирования от твердого и хрупкого к каучукоподобному, при этом модуль эластичности и твердость быстро понижались в соответствии с уменьшением количества водородных связей. В то же самое время растворимость в слабополярных растворителях увеличивалась, как это видно на рис. 38, 39.

Рентгенографическое исследование этих полимеров показало, что междупепное расстояние в 4.4 Å, характерное для углеводородной цепи, существенно не изменяется для метилированных продуктов и, следовательно, цепь упаковывается, как и в чистом углеводороде. Пространства между дипольными слоями, связанные с периодом идентичности, оказались свыше чем на 25% короче в кристаллах низкометилованных продуктов, чем это соответствует полностью вытянутой цепи. Сокращение цепей объясняется как результат частичного складывания вдоль оси волокна. Сокращенные цепи могут быть превращены в вытянутые при растягивании. Рис. 41 показывает изменение периода идентичности, вызываемого при вытягивании волокна. Сокращение понижается вследствие ослабления полярного взаимодействия, и полимер становится более

аморфным и каучукоподобным из всех остальных. Объяснение этого сокращения можно видеть в том, что ассоциация полярных групп на конце каждой углеводородной цепи, которая не благоприятствует углеводородной упаковке, происходит при закручивании этих групп.⁴ Таким

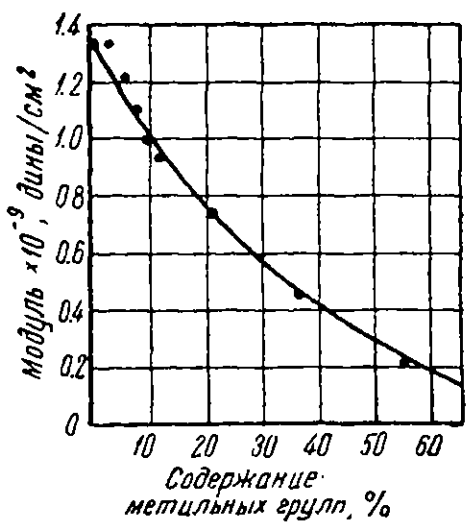


Рис. 38. Изменение модуля Юнга в зависимости от молярного процента метилирования у полидекаметиленсебаамида⁵

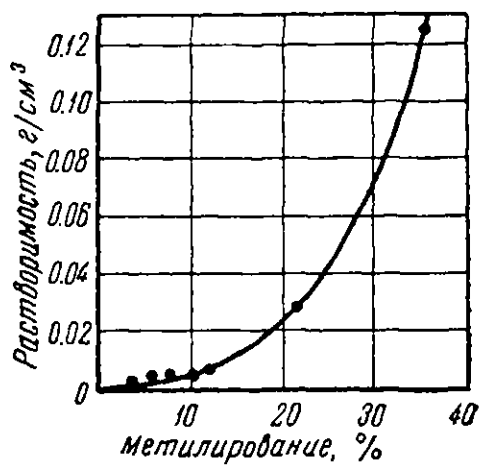


Рис. 39. Относительная растворимость полидекаметиленсебаамида в смеси этилового спирта с хлороформом в зависимости от содержания метильных групп⁵

образом, имеется конкуренция между парафиновой частью и ассоциированной дипольной частью цепей. В результате действия каждого дипольного слоя появляется скручивающее усилие, стремящееся сместить части цепей из парафинового порядка в полярный. Результатом этого является вращение вокруг свободных связей вблизи полярных атомов, и, таким обра-

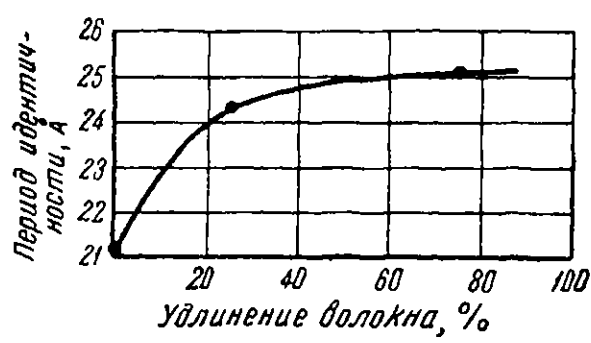


Рис. 40. Изменение периода идентичности при вытягивании волокна из полидекаметиленсебаамида, содержащего 9.9% групп $\text{N}-\text{CH}_3$ ⁵

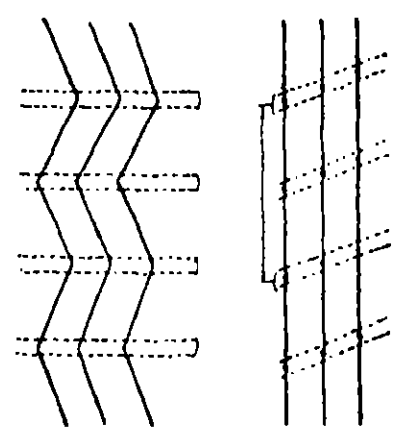


Рис. 41. Схематическое изображение выпрямления цепей при вытягивании замещенных полиамидов и каучукоподобных веществ⁵

зом, цепи изламываются, как показано на рис. 41. Наличие большой концентрации полярных групп приводит к структуре, преобладающей при полярной координации и, следовательно, к вытянутой конфигурации, указанной на рис. 41.

Табл. 16 показывает влияние метильной группы, введенной в молекулу полиамидов и полиэфиров в различных местах. В каждом случае точки плавления понижаются, и в некоторых случаях кристалличность (наблюдаемая при комнатной температуре) совершенно исчезает.

Влияние метильных групп на свойства волокнообразования полиамидов и полиэфиров

№ по пор.	Повторяющаяся единица	Кристалличность	Волокнообразование	Температура плавления, °С	Ссылка на литературу
1	$-\text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{NH}-$	Есть	Есть	250	6
2	$-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}-$	—	»	180	6
3	$-\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{NH}-$	—	»	216	6
4	$-\text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_4 \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)-$	Нет	Нет	—75	6
5	$-\text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_4 \text{CO} \cdot \text{NH}(\text{CH}_2)_6 \text{N}(\text{CH}_3)-$	Есть	Сиропообразный; с увеличением молекулярного веса становится каучукоподобным	Около +145°	7
6	$-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}-$	»		52—54	8
7	$-\text{CO}(\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}-$				6
8	$-\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{O}-$	Есть	Есть	256	9
9	$-\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \text{CH}_2 \cdot \text{O}-$	Нет (стеклообразный)	Нет	122	6
10	$-\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{O}-$	Есть	Есть	221	6
11	$-\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2 \cdot \text{O}-$	Нет (стеклообразный)	Нет	Около 80	6
12	$-\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}-$	Есть		140	6

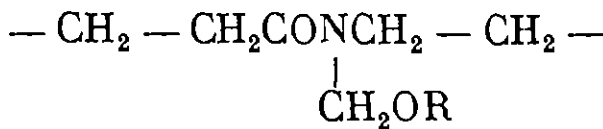
Растворимость в органических растворителях обычно повышается. Таким образом, вещество 1 нерастворимо в спирту, 2 и 3 — растворимы. Метильные группы, вероятно, действуют так, что увеличивают расстояние между цепями (особенно если несимметричны) и вводят линейный и местный беспорядок.

Особенно интересны терефталевые эфиры. Несимметричные метильные группы в веществах 9 и 10 дают некристаллические полимеры с точкой плавления, сниженной на 135—140°. С другой стороны, две симметрично расположенные метильные группы в веществе 12 дают кристаллический, волокнообразующий полимер, имеющий точку плавления ниже только на 80°. Слабая кристалличность поливинилхлорида и очень резко выраженная кристалличность поливинилиденхлорида — результат этого явления.

Замещение водорода в группе — NH·CO — метильной или другой алкильной группой дает даже более сильный эффект (вещества 4 и 5).

Метоксиметилирование приводит главным образом к устранению водородной связи, но при этом сказывается влияние боковой цепи. Общий эффект N-алкилирования полиамидов сводится, во-первых, к уменьшению кристалличности и точки плавления, а затем приводит к получению каучукоподобного полимера.^{6,7}

При нагревании раствора полиамида в муравьиной кислоте с параформальдегидом и спиртом в полимер вводятся алкоксиметильные группы



Алкоксиметилирование понижает точку плавления полиамида, повышает его эластичность, т. е. увеличивает обратимое растяжение и увеличивает его растворимость в этаноле.⁶ Это показано в табл. 17.

Т а б л и ц а 17

Метоксиметилирование полигексаметиленадипамида

Полимер	Метоксил, %	Замещенные группы, %	Температура плавления, °С	Эластичное удлинение, %
Полигексаметиленадипамид (не ориентированный)	0	0	250	45
N-метоксиметилированный полиамид	5.77	22	185	285
То же	7.81	32	130	370

Кристалличность метоксиметилированных полимеров значительно понижается, но полимеры способны вытягиваться в нити, если молекулярный вес достаточно велик. Нити из метоксиметилированных полиамидов обладают каучукоподобной эластичностью.

Линейные полимеры обладают каучукоподобной эластичностью тогда, когда: 1) молекулярный вес высокий, 2) кристалличность значительно снижена и 3) температура перехода второго периода низкая.

Интересно заметить, что высокомолекулярные алифатические полиэфир с их низкой температурой перехода второго рода представляют каучукообразные полимеры с уменьшением кристалличности, в то время как большинство полиамидов и ароматических полиэфиров с их высокой температурой перехода второго рода представляют при аналогичных обстоятельствах стеклообразные полимеры. N-алкилирование или N-алкоксиметилирование полиамидов, очевидно, понижает и кристалличность и температуру перехода второго рода и, таким образом, дает каучукообразные полимеры.

Наличие большого числа гидроксильных групп в молекуле целлюлозы имеет своим следствием образование водородных связей, связывающих цепи целлюлозы с большой силой. Эта структура характеризуется также наличием стерических влияний, препятствующих вращению вокруг кислородных связей, а также весьма ограниченными возможностями для вращения и текучести звеньев относительно друг друга. Поэтому целлюлоза имеет очень высокую температуру плавления, лежащую выше точки разложения, и не размягчается при нагревании. Замещение гидроксильных групп уничтожает водородные связи и дает продукты, которые могут плавиться и при охлаждении образовывать как кристаллические, так и аморфные структуры. Так, триацетат целлюлозы показывает высокую степень кристалличности, если он затвердел при температуре вблизи точки плавления, и, наоборот, весьма аморфен, если затвердел при низкой температуре. Эти обе формы отличаются по механическим свойствам: кристаллическая модификация более твердая и прочная. Рентгенограмма показывает, что в охлажденном состоянии цепи частично параллельны, но беспорядочно ориентированы вокруг оси волокна. При температурах, близких к точке плавления, цепи имеют достаточную кинетическую энергию, чтобы преодолеть стремление к упорядочиванию. Последнее имеет место при значительно более низкой температуре у трибутирата, чем у триацетата, и так как эти группы подобны по своей полярной природе, то это различие следует объяснить большим размером ацильных групп, которые мешают цепям сближаться. В смешанном эфире, ацетобутирате целлюлозы, при неполном замещении гидроксильных групп возможна водородная связь, и поэтому имеет место комбинация обоих вышеупомянутых эффектов — высокого междумолекулярного взаимодействия благодаря водородной связи и разобщения цепей большими заместителями (см. рис. 197, стр. 437). В этом случае при медленном охлаждении получается высококристаллическая форма, а быстрое охлаждение приводит к весьма аморфному продукту. Вследствие больших полярных сил такая форма стабильна очень долго и не стремится превращаться в кристаллическое состояние вблизи точки плавления.

3. ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНЫХ СВЯЗЕЙ НА ТОЧКИ ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Подбором подходящих бифункциональных компонентов и условий их взаимодействия может быть синтезировано очень большое разнообразие линейных полимеров, содержащих различные полярные связи, расположенные на различных интервалах вдоль цепи. В табл. 18 даны точки плавления для ряда полиэфиров, полиуретанов, полиамидов и полимочевин.

На рис. 42 графически показана зависимость точек плавления от числа атомов в цепи для целого повторяющегося периода. Интересно отметить, что точки плавления полиэфиров ниже, чем точки плавления углеводов и полиэтилена. Для других полимеров кривые точек плавления лежат

Т а б л и ц а 18

Точки плавления полиэфиров, полиуретанов, полиамидов и полимочевин⁶

Класс полимера	Повторяющаяся единица					
Эфир	$-O \cdot (CH_2)_n \cdot OCO \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_{n'} \cdot CH_2CO-$					
Уретан	$-NH \cdot (CH_2)_n \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot (CH_2)_{n'} \cdot O \cdot CO-$					
Амид	$NH \cdot (CH_2)_n \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_{n'} \cdot CH_2 \cdot CO-$					
Мочевина	$NH \cdot (CH_2)_n \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot (CH_2)_{n'} \cdot NH \cdot CO-$					
n	4	6	6	10	8	10
n'	4	4	6	6	8	10
Эфир	56°	58°	67°	73°	75°	—
Уретан	193°	180°	140—150°	154°	—	138—145°
Амид	250°	235°	215°	194°	194°	—
Мочевина	—	—	300°	—	260°	210°
Уретан	$-NH \cdot (CH_2)_5 \cdot O \cdot CO-$				(т. пл. 150°)	
Амид	$-NH \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_2 \cdot CO-$				(т. пл. 223°)	
Для сравнения						
Полиэтилен	$-\dot{C}H_2-$				(т. пл. 110°)	
Полиэтиленоксид	$-CH_2 \cdot CH_2 \cdot O-$				(т. пл. 55—70°)	

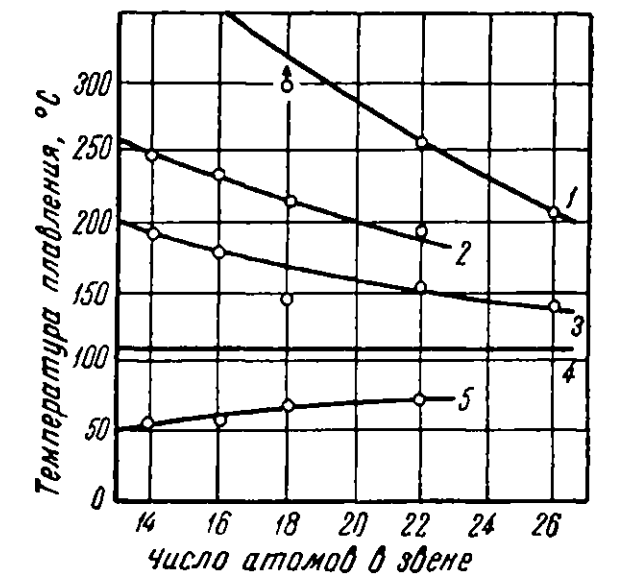


Рис. 42. Изменение точек плавления в полимерных рядах в зависимости от числа атомов в основном звене ⁶
1 — полимочевины; 2 — полиамиды;
3 — полиуретаны; 4 — полиэтилен;
5 — полиэфиры

выше чем для полиэтилена, в таком порядке: уретан, амид, мочевина. По мере увеличения повторяющегося периода кривые точек плавления приближаются к кривой точек плавления для углеводорода.

Этого следовало бы ожидать, если кристаллическая структура однородна. Так как полярная связь —CO·O—имеет молярную силу сцепления больше, чем группа —CH₂·CH₂—, то очевидно, что должно быть другое влияние, стремящееся понизить точку плавления. Полагают, что эфирные связи, которые также понижают точку плавления, активируют вращение соседних углеродных атомов и тем самым повышают гибкость молекулы.¹⁰

Эта повышенная гибкость будет делать молекулу более подвижной и, таким образом, понижать точку плавления.

Интересно заметить, что высокомолекулярный полиэтиленоксид плавится в таком же интервале температур, как и большинство полиэфиров. Полидекаметиленоксид с небольшим молекулярным весом (1200) плавится при 58—60°.

Имеется очень немного работ по политиоамидам, но очевидно, что последние более низкоплавки, чем соответствующие полиамиды.

В табл. 19 приведены точки плавления политиоамидов.⁶

Таблица 19

Температуры плавления политиоамидов

Полимер	Температура плавления, °С
Гексаметиленитиотерефталамид	190 (разлагается)
Тиокапроамид (размягчается при 65°)	120 (вытягивается в нити и подвергается холодной вытяжке)
Декаметиленитиосебацаамид	Размягчается при 85—90 (каучукообразный)

Точки плавления соответствующих полиамидов выше и равны соответственно 350, 212 и 194°. Аليفатические полимеры растворимы в пиридине, некоторые в диоксане. Они, очевидно, некристалличны, но политиокапроамид может быть вытянут в нити и подвергнут холодной вытяжке.

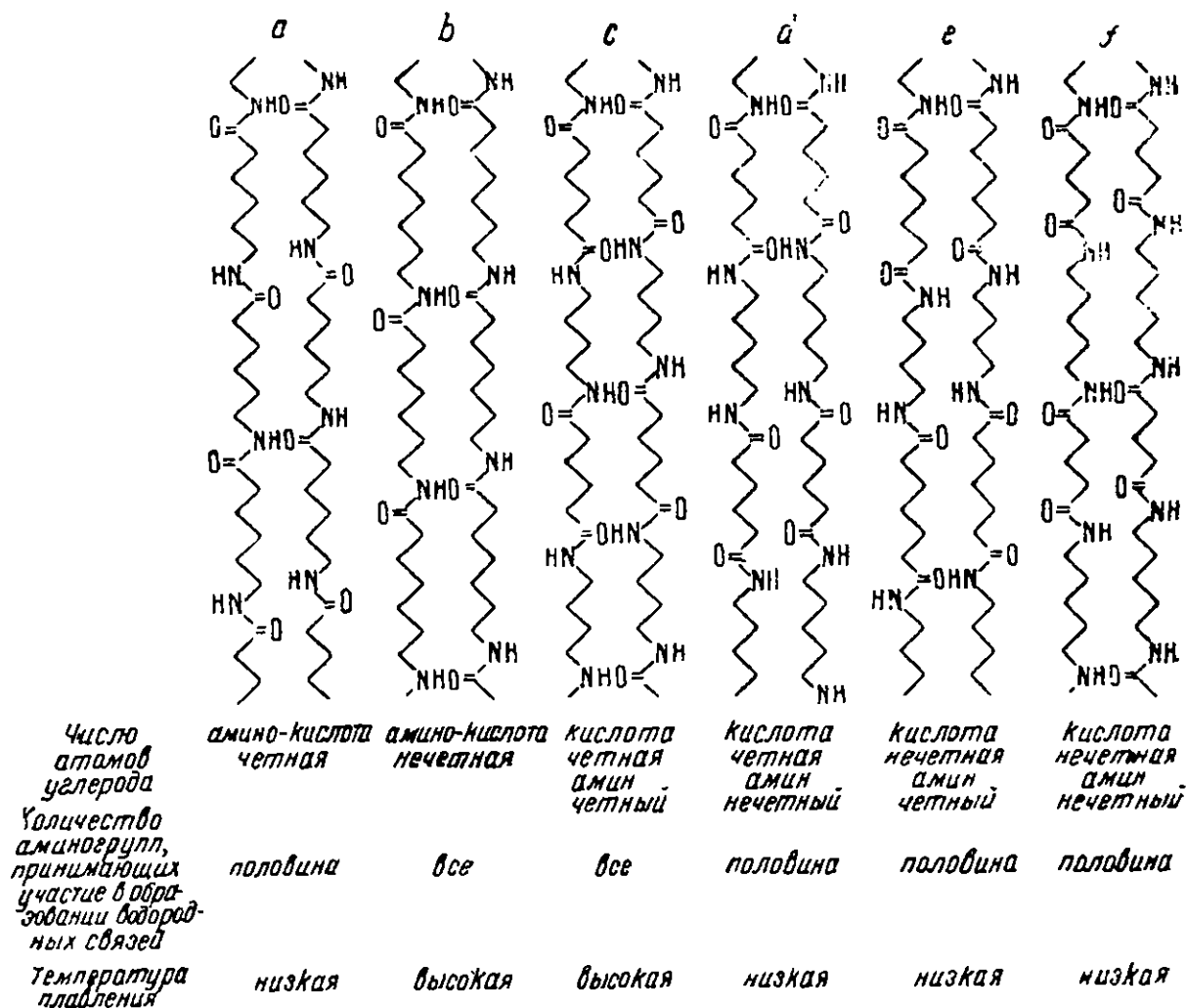


Рис. 43. Влияние зигзагообразного строения цепи на образование водородных связей⁶

Полимеры тиомочевины также плавятся ниже, чем соответствующие полимеры мочевины.⁶ Полимеры с приведенной вязкостью $[\eta] = 0.3$ подвергаются прядению и вытягиванию на холоду (20—60%).

Вообще говоря, сравнимые мономерные углеводороды, эфиры, уретаны, амиды и мочевины образуют ряд точек плавления в том же самом порядке, как и их полимеры. Таким образом, например, гексадецилпальмитат плавится при 53—54°, дицетиловый эфир — при 57—58°.

соответствующий углеводород C_{33} — при 71° . Полный ряд сравнимых эфиров, углеводородов, уретанов, амидов и мочевины найти трудно, но литературные данные показали, что высшие гомологи проявляют ту же самую тенденцию, что и полимерные вещества.

Наличие ароматических ядер в цепи полимера приводит к повышению температуры плавления вследствие появления полярных сил. Так, из данных табл. 16 видно, что эфиры терефталевой кислоты плавятся выше, чем эфиры адипиновой кислоты, хотя длина цепи у обеих кислот одинакова. Введение в молекулу кислоты сразу двух ароматических ядер дает еще больший эффект, как это видно из табл. 138 (см. стр. 453).

Количество водородных связей между макромолекулами также весьма сильно отражается на величине температуры плавления полимеров. Так, у полиамидов в зависимости от того, четное или нечетное число атомов углерода содержится в молекуле исходной кислоты и диамин, появляется большая или меньшая возможность для образования водородных связей. В результате этого у продуктов, имеющих мало водородных связей, температура плавления сильно понижается, как это показано на рис. 43.

4. ВНУТРЕННЯЯ ПЛАСТИФИКАЦИЯ

Степень внутренней пластификации или внутренней подвижности полимеров определяет их физико-механические свойства и зависит от величины междумолекулярных и внутримолекулярных сил.¹¹ По мере уменьшения этих сил понижается модуль упругости и температуры хрупкости, размягчения и точка перехода второго рода. Параллельно наблюдается изменение эластичности полимеров. На этом основании можно предвидеть влияние химической структуры полимеров на их внутреннюю подвижность (пластификацию). Длинные, мало разветвленные цепи (полиэтилен) должны обуславливать высокую внутреннюю подвижность. В подобных молекулах вращение отдельных сегментов цепи увеличивает степень внутренней подвижности. При наличии двойных связей эластичность обычно возрастает, повидимому, как результат возможности образования цис- и трансзамещенных при двойной связи. В полимерах с неполярными замещающими группами в боковых цепях эластичность может увеличиваться вследствие увеличения расстояния между основными цепями и ослабления междумолекулярных сил по этой причине или уменьшаться в результате стерических препятствий вращению отдельных сегментов цепи. В качестве примера первого типа полимеров можно указать на полиизобутилен, отличающийся низкими температурами хрупкости и перехода второго рода; примером полимера второго типа является полистирол, для которого характерна значительная хрупкость.

Замещающие группы полярного характера обычно приводят к увеличению хрупкости в результате появления дипольных связей между отдельными цепями, а также и между отдельными сегментами основной цепи. Увеличение расстояния между линейными молекулами полимеров при наличии громоздких замещающих групп приводит к ослаблению междумолекулярных сил и к увеличению степени внутренней подвижности (пластификации). Окончательный результат зависит от преобладания одного из рассмотренных факторов. Поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, полиакрилонитрил являются примерами полимеров с пониженной эластичностью в результате введения полярных замещающих групп. В качестве примера ослабления междумолекулярных сил при введении полярной замещающей группы можно привести полиметилакрилат.

Полисульфиды, полиэфир и полиамиды также могут быть рассмотрены по предложенной выше схеме. В случае полиамидов оказывается, что при увеличении расстояния между замещающими группами понижаются модуль упругости и температура плавления смолы, что может быть объяснено уменьшением стерических препятствий для вращения отдельных сегментов цепи.

5. ПЛАСТИФИЦИРОВАНИЕ

Действие бо́льших заместителей в молекуле целлюлозы, приводящее к разрыхлению ее структуры вследствие отталкивания цепей в стороны и сопровождающееся понижением твердости, может рассматриваться как внутренняя пластификация эфирными группами. Следовательно, ослабление полярного взаимодействия цепей в результате сольватации должно давать такую же конфигурацию цепей, что и замещение или «разбавление» слабо взаимодействующими группами.

Если сольватирующий агент полностью нарушает порядок в полимере, то наступает растворение. Специфические полярные группы в полимере могут быть, однако, сольватированы без того, чтобы вызвать большой беспорядок в других частях той же самой цепи. Так, на примере полиметилсбааамида было установлено, что если его подвергнуть воздействию паров крезол или другого веще-

ства, активного в отношении водородных связей, то крезол образует связи с полярными группами и вносит беспорядок в полярные плоскости.³ Это ослабление полярных сил без серьезного нарушения упаковки парфайновой цепи, повидимому, представляет ясную картину механизма пластифицирования. В проблеме пластификаторов существенное значение имеют проблемы трех типов междумолекулярных сил: силы между молекулами полимера, силы между молекулами пластификатора и силы между молекулами пластификатора и полимера. Систематическое изучение этого взаимодействия необходимо для того, чтобы получить полное представление о пластифицирующем действии.

Пластификаторы применяются в смесях с высокомолекулярными веществами для изменения механических свойств последних. Особенно наглядно действие пластификаторов проявляется в случае термопластических материалов, т. е. таких, которые при обычных условиях являются жесткими и хрупкими, но с повышением температуры приобретают высокоэластические и пластические свойства. Действие пластификаторов в этих системах сводится к понижению температуры перехода системы из стеклообразного состояния в высокоэластическое.

На рис. 44 показано, как изменяются механические свойства ацетата целлюлозы с увеличением количества пластификатора.

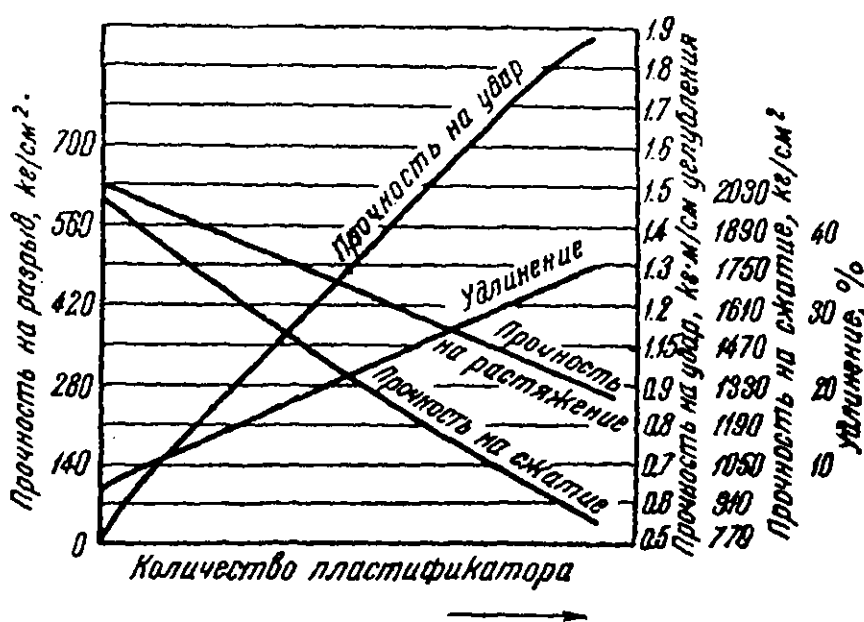


Рис. 44. Изменение механических свойств ацетата целлюлозы в зависимости от количества пластификатора¹²

Журков¹³ в своих работах показал, что снижение температуры указанного перехода под влиянием различных веществ, поглощаемых полимером в виде паров, можно проследить посредством измерения жесткости материалов по методу вдавливания шарика при разных температурах. Оказалось, что действие пластификаторов подчиняется сравнительно простым закономерностям, в известной мере аналогичным законам, управляющим поведением разбавленных растворов.

Высокомолекулярные вещества разделяются на две группы: 1) соединения с полярными радикалами и 2) неполярные углеводороды. У соединений первой группы снижение температуры зависит линейно от молярного содержания пластификатора; во второй группе действие зависит от числа углеродных атомов в молекуле пластификатора.

Соколов и Фельдман¹⁴ исследовали действие ряда пластификаторов, главным образом типа сложных эфиров, на поливинилхлорид. Для этих систем эффект, производимый пластификатором, они сравнивают с понижением температуры замерзания, наблюдаемым в разбавленных растворах, и называют его коллигативным, т. е. зависящим в основном от числа введенных в систему молекул пластификатора, а не от их состава и строения. Следует иметь в виду, что химическое строение важно в том отношении, что не всякий пластификатор способен смешиваться с данным полимером. Для полимеров полярного характера для получения необходимого эффекта речь может идти поэтому лишь о полярных веществах.

Наиболее хорошо воспроизводимой величиной, показывавшей малую зависимость от способа изготовления пленок и других условий опыта, кроме температуры, оказалось разрывное усилие, отнесенное к первоначальной площади поперечного сечения. Характерную картину давал также модуль Юнга, полученный по наклону того участка кривой растяжения, на котором она имеет вид, очень близкий к прямой, на значительном протяжении. Более неопределенную картину давали данные по общему разрывному удлинению. Графики зависимости прочности пленок от содержания различных пластификаторов, выражаемых в весовых процентах, получались в виде веера кривых, вполне подобных по форме.

Если же содержание пластификаторов выражать в молярных процентах, то кривые явно стремятся к совмещению, и сопоставлением многих данных было установлено, что в пределах некоторой зоны рассеивания точки располагаются случайно по ту и другую сторону некоторой типовой кривой. Таким образом, на примере разрывного напряжения Соколовым и Фельдманом¹⁴ было установлено правило коллигативности основного действия пластификаторов на механические свойства полимера, т. е. зависимости этого действия в первую очередь от числа введенных молекул пластификатора на единицу массы полимера, независимо от таких характеристик, как молекулярный вес, состав и строение, по крайней мере в известных пределах. Это правило с той или иной степенью отчетливости прослеживается также и на других свойствах. На рис. 45, 46 и 48 показаны типичные кривые для трех изученных характеристик механических свойств пленок поливинилхлорида с различным содержанием пластификаторов.

Опыты со смесями пластификаторов (например, фталатов с фосфатами) также подтвердили основной вывод о том, что важно общее число молей введенных пластификаторов. Таким образом, в отношении изменения механических свойств различные пластификаторы в пределах изученной группы являются взаимозаменяемыми в эквимольных соотношениях.

На полученных кривых имеются максимумы, отвечающие моменту перехода от хрупкого стеклообразного состояния к высокоэластическому

состоянию. Максимум находится при соотношении: 1 молекула пластификатора приблизительно на 16—17 мономерных звеньев винилхлорида, или на 32—34 углеродных атома в среднем в цепи полимера.

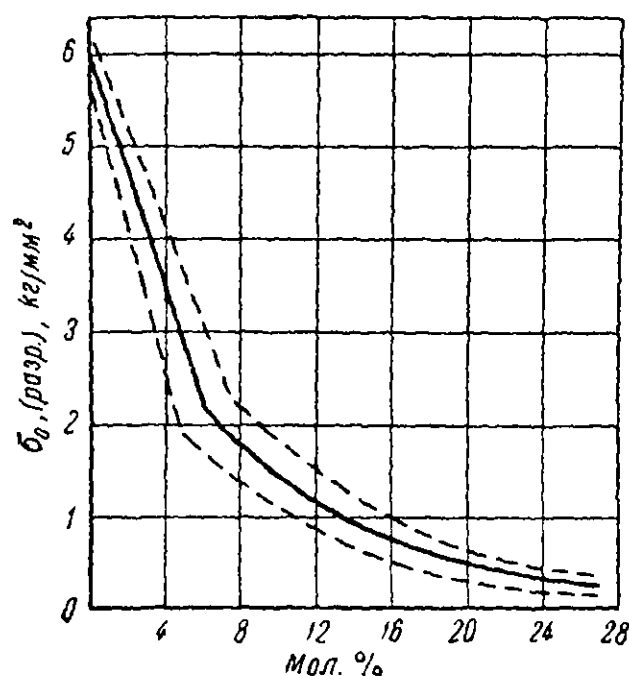


Рис. 45. Изменение разрывной прочности пленок поливинилхлорида в зависимости от молярной концентрации пластификатора ¹⁴

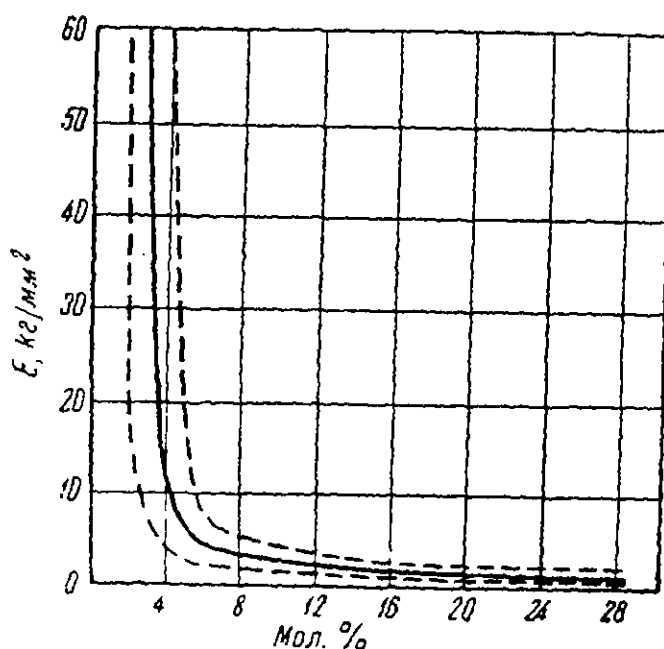


Рис. 46. Изменение модуля Юнга для пленок поливинилхлорида в зависимости от молярной концентрации пластификатора ¹⁴

По мнению Соколова и Фельдмана,¹⁴ при таком именно соотношении приобретается в условиях комнатной температуры (около 18°) достаточная подвижность цепей относительно друг друга, необходимая для осуществления ориентации цепей вдоль направления растяжения без разрушения

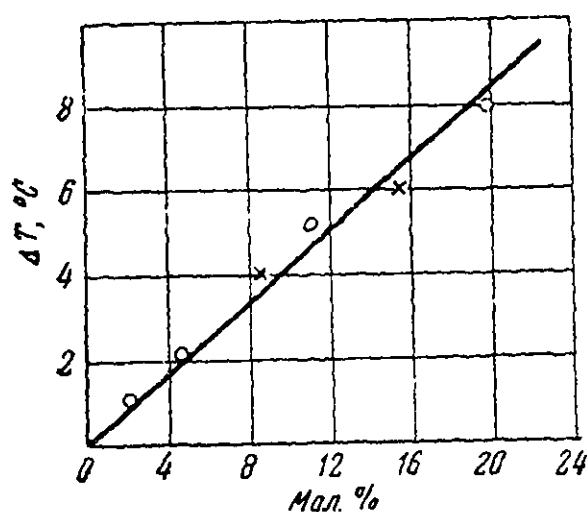


Рис. 47. Понижение температуры перехода в зависимости от молярной доли пластификатора ¹⁴

○—дибутилфталат; ×—трикрезилфосфат.

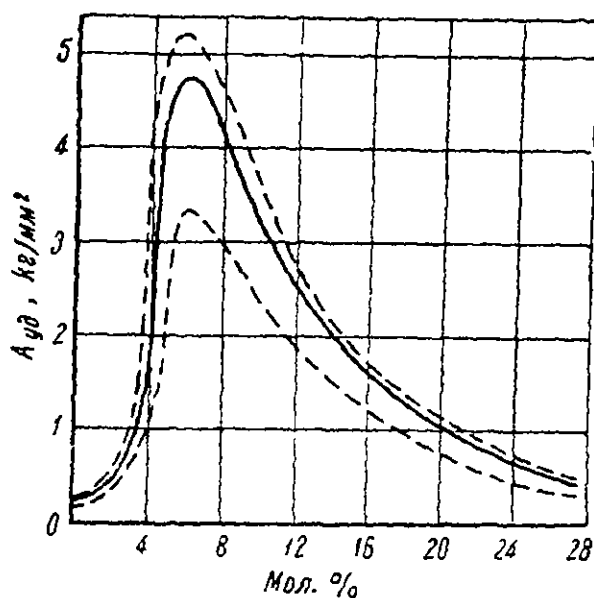


Рис. 48. Зависимость работы разрыва пленок поливинилхлорида от молярной концентрации пластификатора ¹⁴

валентных связей в цепях. Они полагают, согласно Журкову, что молекулы пластификаторов, присоединяясь к полярным группам, нарушают связь между цепями. В области больших соотношений пластификатора к полимеру можно отметить некоторый интервал соотношений, где наблюдается постепенный, менее определенно выраженный переход к текучести образцов, обнаруживаемый по потере прочности и особенно по уменьшению разрывных удлинений (переход за максимум). Это относится

к 14—16 мол. % в нашем выражении, или соотношению 1 молекулы пластификатора на 6—7 звеньев цепи.

Изучая коэффициент линейного расширения пластифицированных систем, Соколов и Фельдман¹⁴ обнаружили, что пленки поливинилхлорида удлиняются с повышением температуры при более низких температурах по линейному закону, затем при некоторой температуре происходит изменение зависимости в более сложную. Переходная точка, оказалось, перемещается в сторону более низких температур под влиянием добавления пластификатора. И в этом случае фталаты и фосфаты дают один и тот же эффект в расчете на моль вещества. Рис. 47 показывает зависимость понижения температуры перехода T от молярной доли пластификатора. Как видно, получается та же картина, что и в опытах Журкова. Рассчитывая по формуле $\Delta U = \frac{RT^2}{T} N$ (N — молярная доля пластификатора) теплоту перехода, Соколов и Фельдман¹⁴ получили величину около 4200 кал/мол, которая стоит близко к энергии взаимодействия между отдельными звеньями винилхлорида в цепном полимере, вычисленной по данным молекулярной когезии для отдельных групп. Рассматриваемые процессы деформации, несомненно, носят релаксационный характер, и к ним можно приложить в общей форме уравнение, связывающее период релаксации с величиной энергии активации и температурой:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{V_k}{RT}}.$$

Влияние пластификатора можно свести к понижению энергии активации, которая должна иметь величину порядка энергии взаимодействия между перемещающимися сегментами цепи. Но так как результат решает не сама величина энергии активации, а отношение ее к абсолютной температуре, то одного и того же эффекта можно принципиально достичь двумя путями: прибавлением пластификатора или повышением температуры.

6. КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЭЛАСТИЧНОСТИ КАУЧУКА

Основное требование для появления каучукоподобной эластичности — наличие высокой степени гибкости молекул. Это условие выполняется в длинных цепных структурах тогда, когда имеет место свободное или почти свободное вращение атомов или групп вокруг простых связей, образующих цепь. Гибкость зависит от природы взаимодействия отдельных цепей, и как следствие более вероятно, что каучукоподобные свойства наблюдаются в системах, которые имеют слабые вторичные силы, действующие между цепями. Когда эти силы велики, эластические свойства проявляются только при температуре, которая достаточно высока, чтобы разрыхлить и дезориентировать структуру. Третьей важной структурной деталью является образование междупепных связей в немногих местах вдоль цепи. Это необходимо потому, что когда цепи оказываются под воздействием сил, они должны быть достаточно крепко сцеплены друг с другом, образуя непрерывную структуру. Это достигается при вулканизации каучука посредством образования поперечных мостиков из атомов серы, как это показано на рис. 49. Даже в невулканизированном каучуке существуют взаимные связи благодаря комплексному взаимо-

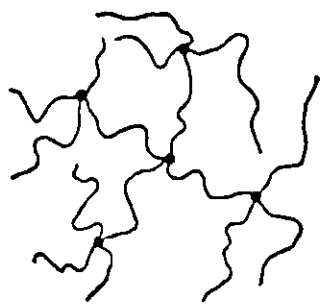


Рис. 49. Схема сетчатой структуры резины

ориентировать структуру. Третьей важной структурной деталью является образование междупепных связей в немногих местах вдоль цепи. Это необходимо потому, что когда цепи оказываются под воздействием сил, они должны быть достаточно крепко сцеплены друг с другом, образуя непрерывную структуру. Это достигается при вулканизации каучука посредством образования поперечных мостиков из атомов серы, как это показано на рис. 49. Даже в невулканизированном каучуке существуют взаимные связи благодаря комплексному взаимо-

действию беспорядочно распределенных цепей. Основным положением всех объяснений каучукоподобных свойств является тенденция цепных молекул принимать свернутую форму вследствие их теплового движения, как это показано схематически на рис. 50. Каждая возможная конфигурация молекулы соответствует определенному расстоянию между концами цепи (смещенная длина), которая гораздо меньше, чем длина вытянутой цепи. Так как с точки зрения «свободного вращения» одинаково вероятным является большое число конфигураций, то результат должен быть выражен, как распределение длин цепей, показанное на рис. 51. Скрученная в петли и закрученная конфигурация является вероятной, и поэтому, когда макромолекула окажется вытянутой, она стремится сократиться благодаря тепловому движению ее звеньев. Это тепловое

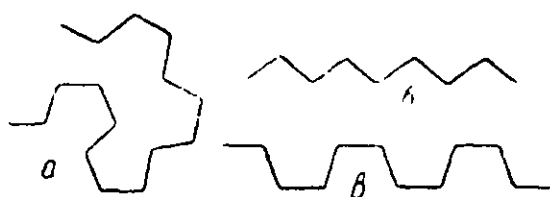


Рис. 50. Форма макромолекул.

a — неориентированная цепь;
б и *в* — вытянутые цепи

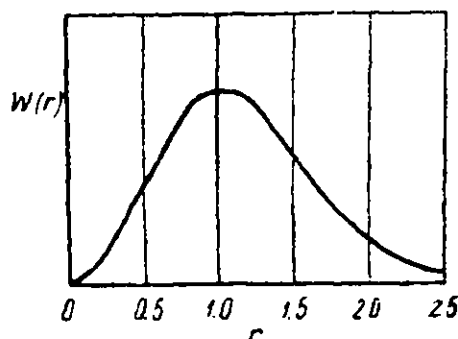


Рис. 51. Теоретическое распределение вероятных расстояний между концами длинных беспорядочно изогнутых цепей¹⁶

движение может быть так же, как и натяжение, вдоль вытянутой линии, связывающей концы цепи. Если температура возрастает, то тепловое движение становится очень сильным, и натяжение станет меньше. Это представление о поведении изолированной молекулярной цепи, показывающей противомолекулярное броуновское движение, представляет качественную картину эластичности каучука. Количественную теорию эластичности дали Кун,¹⁷ а также Гут и Марк.¹⁸ Более усовершенствованная теория дана русскими учеными Бреслером и Френкелем,¹⁵ Александровым и Лазуркиным.¹⁹ Подробно этот вопрос рассмотрен в монографии Догадкина.²⁰

7. ЭЛАСТИЧНОСТЬ И ТЕЧЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

При деформации простых аморфных веществ имеет место как обратимая, так и необратимая деформация. Всякая деформация всегда сопровождается необратимым смещением или пластическим (вязким) течением. В полимерах необратимое смещение ограничивается вследствие больших размеров молекул. Вязкое течение требует перестройки молекул в отношении друг друга как целого, и, таким образом, необратимая деформация задерживается в сравнении с деформацией в случае простых молекул. Под воздействием внешних сил конечная (общая) эластическая деформация (D) включает в себе результат трех эффектов и может быть выражена в общем виде следующим образом:

$$D = D_э + D_{вэ} + D_{вт}, \quad (1)$$

где $D_э$ — обычная эластическая или упругая деформация, связанная с обратимым изменением средних расстояний между структурными элементами и сопровождающаяся изменением объема, не зависящая от времени;

$D_{\text{ва}}$ — высокоэластическая деформация, зависящая от степени ориентации, которая определяется статистическим уравнением между ориентирующим действием внешнего воздействия и нарушающим действием теплового движения цепей и зависит от времени;

$D_{\text{вт}}$ — вязкое течение.

Эластической деформацией называется такая, которая после снятия нагрузки снова исчезает. Так, резина растягивается и снова сжимается после снятия нагрузки и принимает свою прежнюю форму.

При небольших образцах и силах растяжение пропорционально нагрузке, т. е. подчиняется закону Гука

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{\sigma}{E}, \quad (2)$$

где l — длина образца;

σ — растягивающая сила;

Δl — увеличение длины;

E — модуль эластичности (модуль Юнга),

или

$$E = \frac{l\sigma}{\Delta l}.$$

Деформация становится пластичной тогда, когда растяжение не пропорционально силе, приложенной к образцу, и когда после прекращения действия силы не происходит возвращения в исходное состояние. Пластичность есть, следовательно, способность материала изменять свою форму под действием силы, т. е. способность прессоваться.

В недеформированном состоянии звенья молекулярных цепей резины расположены хаотически. При наложении механического поля напряжений звенья будут вести себя, как механические «диполи», стремясь принять под действием пары сил ориентацию вдоль направления действия внешней силы. Вследствие этого молекулярные цепи должны принимать удлиненную конфигурацию, обуславливая высокоэластическую деформацию резины. Кинетические единицы линейного полимера ведут себя под действием растягивающей силы, как жесткие ²⁰ электрические диполи диэлектрика при наложении электрического поля. Подобные представления о механизме высокоэластической деформации впервые были высказаны Кубеко и Александровым. Александровым и Лазуркиным ¹⁹ было показано, что быстропеременная деформация резины подчиняется тем же законам, что и электрический момент диэлектрика в переменном электрическом поле.

Область перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое подробно исследовалась Александровым, ²² Кубеко ²¹ и др. ^{23,24} При низких температурах ориентирующая перестройка молекул каучука происходит очень медленно, высокоэластичная деформация оказывается подавленной, и деформация происходит, как обычный эластический процесс с высоким модулем Юнга (около 40 000 кг/см²). При комнатной температуре наблюдаемый модуль высокой эластичности каучука равен около 20 кг/см², т. е. в 2000 раз меньше. Это указывает, что деформация каучука при комнатной температуре связана почти всецело с перестройкой молекул. Обычная эластическая деформация полимеров подчиняется общим законам, действительным для кристаллических тел и металлов, и при всякой температуре изменение эластического напряжения с температурой пропорционально приложенной силе; восстановление после удаления деформирующего усилия является мгновенным. Высокоэластичная деформация, с другой стороны, не реагирует непосредственно на изменения во внешней

силе, отстает после нее на некоторую величину, зависящую от подвижности частичек. При каждой температуре имеется определенная вероятность перестройки частиц в зависимости от скорости движения. Время, необходимое для того, чтобы произошла эта перестройка, называется временем релаксации*; ²⁵ оно становится большим при низкой температуре. Очевидно, что в полимере, состоящем из различных по размеру молекул, должен быть целый ряд времен релаксации. Скорость перестройки ускоряется тепловым движением и затрудняется действием молекулярных сил, а поэтому зависит от температуры. Общая форма кривой деформации аморфного полимера при постоянной нагрузке показана на рис. 52

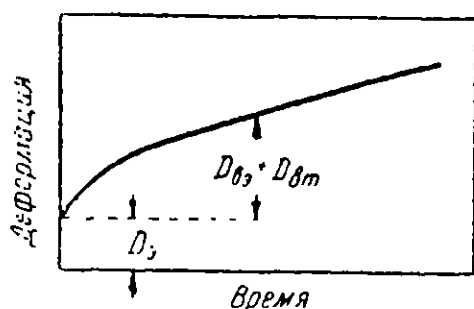


Рис. 52. Зависимость деформации от времени при постоянной нагрузке

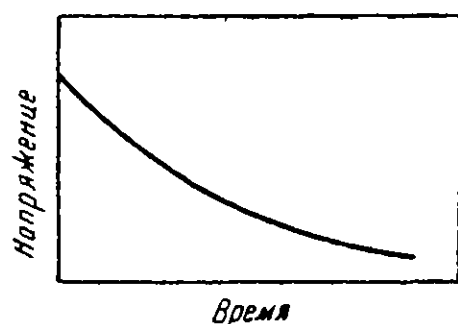


Рис. 53. Релаксация напряжения при постоянной деформации

Обычная эластическая деформация достигается сразу, но зависящий от времени компонент является составным и состоит из распрямления цепей и вязкого течения. Когда нагрузка удалена, деформация медленно уменьшается, и образец может принять свои прежние размеры. Если же вместо приложения постоянного напряжения в начальный момент времени применяется постоянная деформация, тогда считают, что имеет место постоянное уменьшение или релаксация нагрузки во время нахождения под напряжением, как показано на рис. 53.

При охлаждении каучука или полиизобутилена до достаточно низкой температуры происходит переход в стеклообразное состояние. При этом изменяются физические свойства продукта, происходит превращение в хрупкий и нерастяжимый материал. Увеличиваются теплоемкость и коэффициент теплового расширения. Однако, в отличие от плавления твердых тел, не происходит поглощения скрытой теплоты плавления или внезапного увеличения объема. Это явление получило название «перехода второго рода», так как получается непрерывный переход, не сопровождающийся изменением теплосодержания и объема вещества. Переход второго рода — это температура, при которой все каучукоподобные вещества теряют свойства высокой эластичности и становятся хрупкими и выше которой всякий полимерный продукт приобретает каучукоподобные качества. Переход второго рода наблюдался в случае всех исследованных полимеров. В табл. 20 приведены температуры перехода второго рода (T_g) для ряда полимеров.

Температура перехода варьирует и зависит в значительной степени как от скорости нагревания, так и от содержания пластификатора, молекулярного веса и др. Переход второго рода не является фазовым переходом в термодинамическом смысле, и это находится в соответствии с тем, что при температуре перехода сильно заторможено свободное вращение цепей и они становятся фиксированными в массе полимера, как

* Релаксацией называется переход молекулы от неравновесной конфигурации к равновесной.

в стекле. Этот переход в молекулярном движении происходит не при фиксированной температуре, как в случае перехода первого рода (плавлении), но в температурном интервале. Температура перехода второго рода может быть идентифицирована с так называемой «точкой хрупкости».²⁵ Последняя связана с изменением механических свойств полимеров и является температурой, ниже которой образцы полимера разрушаются при приложении нагрузки без предварительного растяжения. Выше температуры хрупкости, прежде чем происходит разрыв, имеет место эластичное и вязкое течение.

На рис. 54 показана диаграмма перехода второго рода высокополимеров.

Известная свобода вращения соседних групп атомов в цепной молекуле

Таблица 20

Температуры перехода второго рода для некоторых полимеров²⁶

Название полимера	Температура перехода, °C
Полиизобутилен . . .	—74
Природный каучук . .	—73
Поливинилхлорид . . .	—75
Поливинилиденхлорид	—17
Полистирол	+80

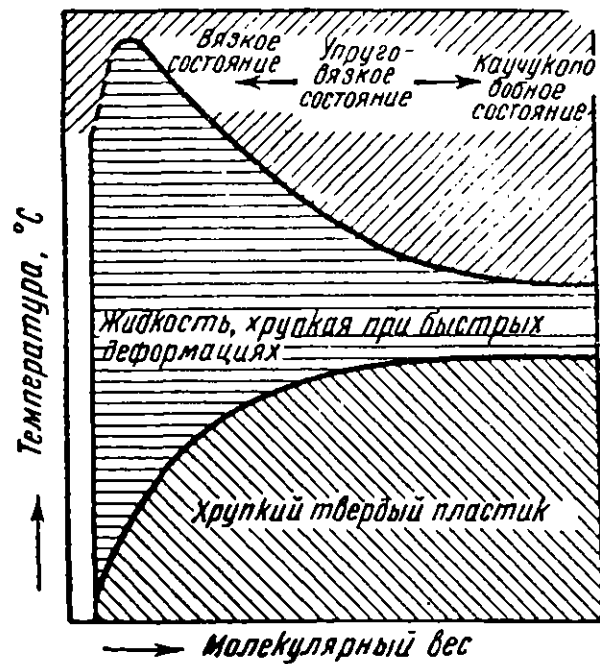


Рис. 54. Диаграмма фазового перехода второго рода высокополимеров. Шкала молекулярных весов — логарифмическая ²⁶

приводит к тому, что движения достаточно удаленных друг от друга частей одной и той же молекулы становятся почти независимыми. Поэтому Каргин и Слонимский ²⁷ вводят понятие о сегменте как о наименьшей части цепной молекулы, обладающей еще высокоэластичной деформацией, и рассматривают (в первом приближении) цепную молекулу как цепочку, состоящую из таких сегментов. В случае регулярных полимеров все сегменты одинаковы. Исходя из своей механической модели полимера, Каргин и Слонимский приходят к представлению о том, что линейные полимеры могут находиться в трех физических аморфно-жидких состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязко-текучем. Зависимость деформации от температуры при постоянном напряжении имеет характерный вид, изображенный на рис. 55. Гибкость цепей характеризуется длиной сегмента. В табл. 21 приведены найденные Каргиным величины сегментов для ряда полимеров.

Каргин, Михайлов и Елинек ²⁸ рассмотрели механизм упрочнения искусственных целлюлозных волокон и показали, что условием повышения прочности волокна в процессе его формования служит ориентация цепей при растяжении набухшего гидратцеллюлозного волокна в условиях, допускающих течение материала. Высокие вытяжки набухших гидратцеллюлозных волокон неизбежно должны сопровождаться выпрямлением целлюлозных цепей, что в свою очередь должно весьма своеобразно отразиться на релаксационных процессах.

Как течение, так и высокоэластическая деформация любого полимера всегда связаны со взаимным перемещением участков цепей. Хорошо из-

вестно, что цепь или ее большой участок не могут перемещаться одновременно из-за громадных теплот активации подобного процесса. Поэтому большие деформации всегда происходят по так называемому сегментному механизму, когда перемещение цепи складывается из более или менее независимых перемещений отдельных участков гибкой молекулы или сегментов. Таким образом, способность к перемещению цепной молекулы или ее участка непосредственно связана с гибкостью молекулы.

Таблица 21

Число звеньев в сегментах различных полимеров

Название полимера	Число звеньев в сегменте
Поливиниловый спирт	630—690
Полиакриловая кислота	290—320
Поливинилхлорид . . .	75—125
Полиизобутилен . . .	20—25
Полистирол	4—6

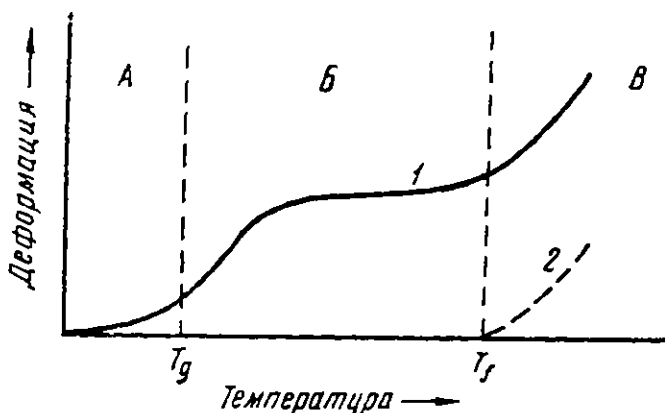


Рис. 55. Зависимость деформации от температуры при постоянной нагрузке.²⁷

1 — полная деформация; 2 — остаточная деформация; А — стеклообразное состояние; Б — высокоэластическое состояние; В — вязкотекучее состояние

Однако по мере деформации полимера цепные молекулы выпрямляются и становятся тем самым более жесткими. Действительно, выпрямление связано с уменьшением числа конфигураций, которые может осуществить цепь. В пределе совершенно прямая цепь может существовать только в одной конфигурации и будет поэтому совершенно жестка. Следовательно, по мере течения полимера цепи его будут становиться жестче, и вязкость будет расти даже у таких полимеров с гибкими цепями, как полиизобутилен. В случае же полимеров с жесткими цепями, как, например, целлюлоза, эти эффекты должны быть особенно велики, вплоть до полной потери эластичных свойств. В этом случае можно будет говорить о своеобразном переходе полимера в стеклообразное состояние из-за увеличения жесткости цепи, вызванного внешними силами. Этот эффект может привести к тому, что после снятия напряжения ориентированное волокно почти не будет сокращаться, так как периоды релаксации чрезвычайно возрастут вследствие выпрямления и увеличения жесткости цепи.²⁸

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kern, H. Fernow. J. prakt. Chem. 160, 281 (1942).
2. W. A. Jager, W. O. Baker. J. Am. Chem. Soc. 64, 2164 (1942).
3. H. Mark. Am. J. Phys. 13, 207 (1945); Усп. физ. наук 32, 239 (1947).
4. W. O. Baker, C. S. Fuller. Ann. N. Y. Acad. Science 14, 329 (1943).
5. R. Simha. Ann. N. Y. Acad. Science 44, 297 (1943).
6. R. Hill, E. E. Walker. J. Polymer Science 3, 609 (1948).
7. B. S. Biggs, C. J. Frosch, R. H. Erickson. Ind. Eng. Chem. 38, 1016 (1946).
8. C. S. Fuller, C. L. Erickson. J. Am. Chem. Soc. 59, 344 (1937); C. S. Fuller, C. J. Frosch. J. Am. Chem. Soc. 61, 2575 (1939); J. Phys. Chem. 43, 323 (1939).
9. J. H. Whinfield. Nature 158, 930 (1946).
10. E. Guth, H. M. James, H. Mark. Advances in Colloid Science, vol. II, Interscience, N. Y., 1946, стр. 262.

11. V. L. Simril. J. Polymer Science **2**, 142 (1947).
12. Delmonte. Цитир. по The chemistry of large molecules. Edit. by R. E. Burk, O. Grummit, Interscience Publishers. N. Y., 1943, стр. 300.
13. С. Н. Журков. В сб. «Труды первой и второй конференций по высокомолекулярным соединениям». Изд. АН СССР, М.—Л., 1945, стр. 66.
14. С. И. Соколов, Р. И. Фельдман. В сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 329.
15. С. Е. Бреслер, Л. И. Френкель. Ж. эксп. и теор. физ. **9**, 1094 (1939), стр. 329.
16. H. Ering. Phys. Rev. **39**, 746 (1932); W. Kun. Kolloidzshr. **58**, 2 (1934); **76**, 258 (1936); E. Guth, H. Mark. Monatsh. **65**, 63 (1943).
17. W. Kuhn. Kolloidzshr. **68**, 2 (1934); **76**, 258 (1936).
18. E. Guth, H. Mark. Monatsh. Chem. **65**, 93 (1934).
19. А. Александров, Ю. Лазуркин. Ж. техн. физ. **9**, 1249 (1939).
20. Г. М. Бартнев. В сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 309.
21. П. Кобеко, Е. Кувшинский, Г. Гуревич. Изв. АН СССР, серия физич. **329** (1937).
22. А. Александров, Ю. Лазуркин. Ж. техн. физ. **9**, 1249 (1939).
23. Ю. Лазуркин. Ж. техн. физ. **9**, 1261 (1939).
24. Г. Гуревич, П. Кобеко. Ж. техн. физ. **9**, 1267 (1939).
25. G. Tuckett. Trans. Far. Soc. **38**, 310 (1942); **39**, 158 (1943).
26. Р. Ф. Бойер, Р. С. Спенсер. В сб. «Химия больших молекул» под редакцией В. А. Каргина. ИЛ, М., 1948, сборник 2, стр. 80.
27. В. А. Каргин, Г. С. Слонимский. ДАН СССР **62**, 239 (1948).
28. В. А. Каргин, И. В. Михайлов, В. И. Елинек. В сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 315.
29. Б. А. Догадкин. Химия и физика каучука. Госхимиздат, М.—Л., 1947, стр. 207.

Глава IV

РЕАКЦИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ОБРАЗОВАНИЕ ТРЕХМЕРОВ

В своих химических превращениях высокомолекулярные соединения ведут себя отлично от низкомолекулярных. Молекула высокомолекулярного вещества содержит большое число реакционноспособных групп, однако при химических превращениях, в частности при реакции замещения, не все из них участвуют во взаимодействии. Часто получаются продукты неполного замещения, содержащие как исходные неизмененные группы, так и новые группы, являющиеся результатом замещения.

При подобных реакциях отмечается не только неравноценное участие отдельных реакционноспособных групп внутри данной макромолекулы, но также и различная реакционная способность отдельных молекул высокомолекулярного вещества.

Данилов показал, что различные фракции нитроцеллюлозы имеют различное содержание азота и, следовательно, отдельные молекулы целлюлозы неодинаково полно подвергаются замещению при нитрации.¹

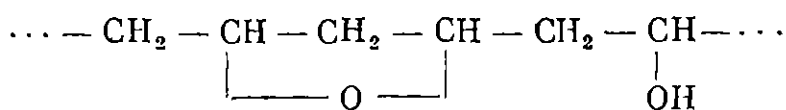
Особенно трудно реагируют последние остатки реакционноспособных групп. Так, например, нитрация целлюлозы протекает легко до продукта, содержащего 12—13% азота, что отвечает замещению до 92% гидроксильных групп.

Для получения же полного нитрата целлюлозы с содержанием 14.1% азота необходимо применение особых условий.² Особенно трудно получить полный метиловый эфир целлюлозы — триметилцеллюлозу. Для этого приходится 10 раз обрабатывать целлюлозу диметилсульфатом.³

Такое своеобразное поведение часто объясняется «топохимическим» характером этих реакций, а именно тем, что реакция протекает между жидким реагентом и твердым высокомолекулярным веществом и является типично гетерогенной. Кроме того, поскольку всякая реакция замещения, практически, никогда не протекает на 100%, всегда остается некоторая часть исходного вещества, не вступившего в реакцию. В случае низкомолекулярных веществ этот остаток исходного продукта удаляется при очистке. В случае высокомолекулярных соединений образуется сложная смесь продуктов, в той или иной мере участвовавших в реакции замещения и содержащих реакционноспособные, но не вступившие в реакцию группы.

Нередко бывает, что основной реакции сопутствуют побочные процессы, изменяющие природу реагирующих групп и, таким образом, мешающие основному процессу.

Так, при ацетилировании поливинилового спирта реакция не происходит до конца вследствие того, что часть гидроксильных групп расходуется на образование простых эфирных связей.⁴



Для точной характеристики реакционной способности высокомолекулярных соединений очень важно знать, в каком агрегатном состоянии находится взятое в реакцию высокомолекулярное соединение. Так, поливинилхлорид, как показали Коршак и Замятина,⁵ если он взят в твердом виде, очень устойчив к действию всевозможных химических реагентов, но довольно реакционноспособен и легко отщепляет весь хлор, будучи растворен в диоксане.

Поливиниловый спирт обычно ацетилируется с трудом в присутствии пиридина лишь после воздействия, продолжающегося дни и недели.

Совсем иначе ведет себя поливиниловый спирт, если он соответствующим образом подготовлен. Коршак и Замятина⁶ нашли, что полностью ацетилованный поливиниловый спирт получается легко, если его предварительно намочить в воде и после того, как произойдет набухание, отсосать воду, промыть спиртом, затем эфиром и после этого поместить в ацетилирующую смесь. В этом случае поливиниловый спирт сразу же растворяется с разогреванием, и после короткого нагревания на водяной бане получается полностью ацетилованный продукт.

Важнейшей особенностью высокомолекулярных соединений является их способность резко изменяться под влиянием небольших количеств химических реагентов. Если для изменения низкомолекулярного вещества необходимо эквимолекулярное количество химических реагентов, то в случае высокомолекулярных соединений, ввиду огромного различия в молекулярных весах, оказывается возможным получить большое изменение в реакции с ничтожно малым количеством реагента. Это резко всего проявляется в двух случаях: 1) при деструкции высокомолекулярных соединений и 2) при сшивании цепей, приводящем к образованию трехмерных структур.

Эти два типа превращений — специфические для высокомолекулярных соединений, и мы рассмотрим их подробно.

ПРЕВРАЩЕНИЕ ЛИНЕЙНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ В ТРЕХМЕРЫ

Образование трехмерных высокомолекулярных соединений — одна из важнейших особенностей этого класса веществ. В этом случае, так же как и при деструкции, отчетливо выявляется способность претерпевать большие изменения под влиянием ничтожных количеств низкомолекулярных веществ.

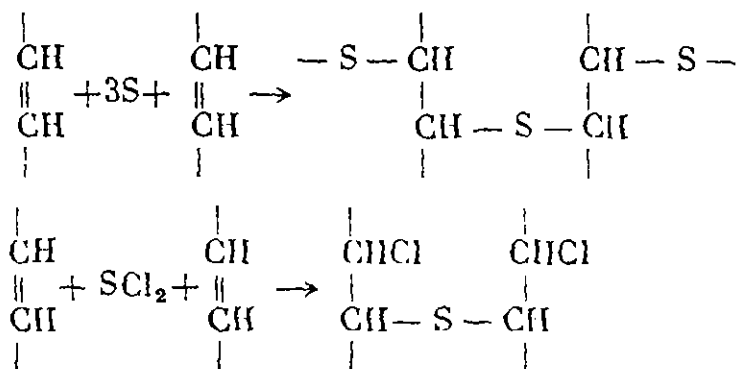
Образование трехмерных структур возможно как уже из готовых макромолекул посредством их сшивания, так и в процессе образования полимеров посредством добавления «сшивающих» добавок. Второй способ будет рассмотрен в разделе «Совместная полимеризация» (см. стр. 245) и в разделе «Трехмерная поликонденсация» (см. стр. 322); здесь мы остановимся лишь на первом способе.

Превращение высокополимера в трехмер посредством реакции присоединения или конденсации осуществляется с различной степенью трудности в зависимости от природы вещества. Сшивание макромолекулы посредством присоединения возможно лишь в случае таких веществ, которые имеют в своей цепи двойные связи. Такими веществами являются всевоз-

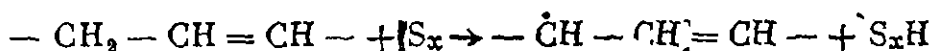
возможные виды каучуков, представляющие полимеры диолефинов или сополимеры последних с олефинами.

Широко известным примером реакции сшивания цепей у каучуков является вулканизация каучука, значительно улучшающая его свойства и делающая его пригодным в виде резины для многих таких целей, для которых сам по себе каучук совершенно не пригоден ввиду низкой температуры плавления, липкости, легкой способности растворяться в углеводородах, малой механической прочности и т. п.

Вулканизация⁷ представляет процесс образования сетчатой трехмерной структуры посредством присоединения элементарной серы (горячая вулканизация) или хлоридов серы (холодная вулканизация). Эти реакции можно изобразить следующей схемой:

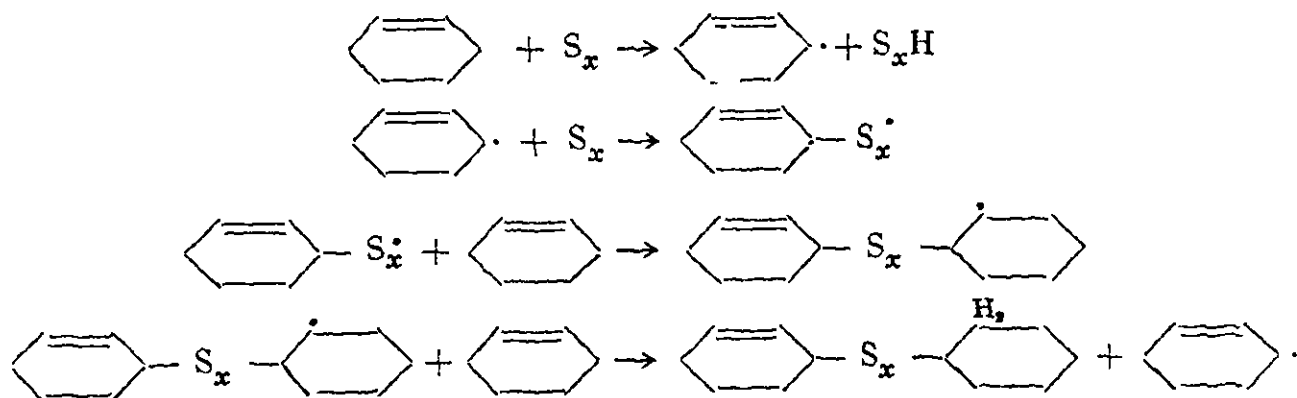


Однако механизм процессов вулканизации еще во многих деталях не выяснен, особенно в случае горячей вулканизации. При этом следует учесть, что сера, подобно кислороду, может отнимать атом водорода от α -метиленового углерода и образовывать свободный радикал



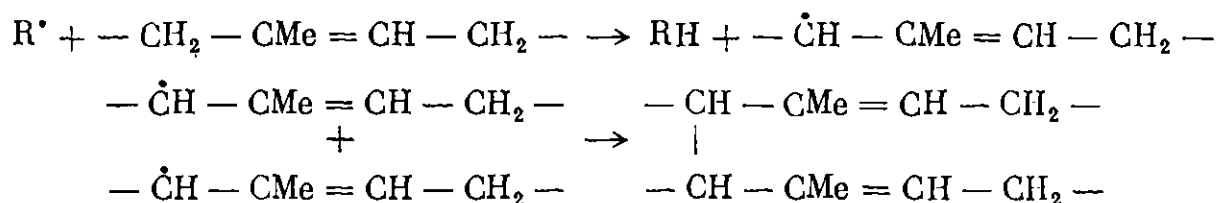
(точкой обозначен непарный электрон у трехвалентного углеродного атома).

Так, при реакции серы с простыми моноолефинами образуются связи между отдельными молекулами олефинов, большей частью попарно, посредством групп из атомов серы, образуя продукты состава $\text{R}-\text{S}_x-\text{R}'$, где R и R' — радикалы, образовавшиеся из олефина посредством потери или прибавления атома водорода.⁸ Величина x варьирует от 1 до 5 в зависимости от условий эксперимента. Циклогексен при нагревании с серой при 140° дал смесь состава $\text{C}_6\text{H}_9\text{SC}_6\text{H}_{11}$. Изобутилен при такой же обработке дал продукт среднего состава $\text{CHMe}_2-\text{CH}_2-\text{S}_x-\text{CH}_2-\text{CMe}=\text{CH}_2$. Вероятный механизм реакции серы с циклогексеном следующий:

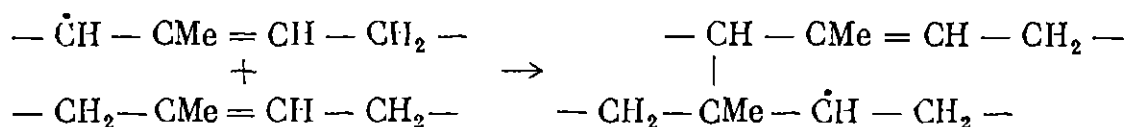


При переходе к диолефинам сложность реакции значительно возрастает. Дигидромирцен дал смесь полисульфидов, сходную с таковой в случае моноолефинов, вместе с соединениями типа $\text{R}-\text{S}_x-\text{R}'$ и циклическими сульфидами. Циклизация в этом случае представляет специфический случай сшивания, когда сера реагирует внутримолекулярно.

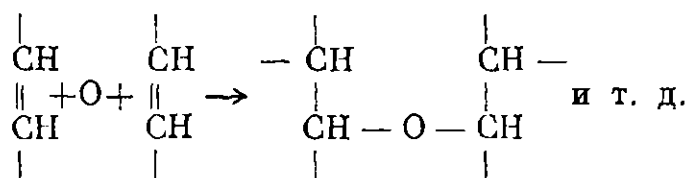
Тесная связь между этими процессами сульфидирования и вулканизацией каучука совершенно ясна. Каучук до вулканизации имеет малую прочность на разрыв, ограниченную эластичность и хорошую растворимость. После вулканизации он превращается в прочный продукт весьма высокой эластичности и теряет способность растворяться, а лишь ограниченно набухает в подходящих растворителях. Все эти изменения свойств после вулканизации вызываются образованием химических связей между полимерными молекулами, образующими сетчатую структуру. Связи эти образуются при помощи того или иного количества атомов серы, т. е. относятся к типу сульфидных или полисульфидных связей; их число неизвестно, но, очевидно, не очень велико. Это представление находится в согласии с тем фактом, что эффект вулканизации, как это показали Остромысленский²⁰ и Бызов,³⁴ может вызывать действие таких соединений, как перекиси и азосоединения, которые легко распадаются при нагревании с образованием свободных радикалов. В этом случае можно принять, что свободные радикалы атакуют метиленовую группу, и поперечные связи возникают в результате реакции двух остатков метиленовых групп или при реакции активного радикала с двойной связью по схеме



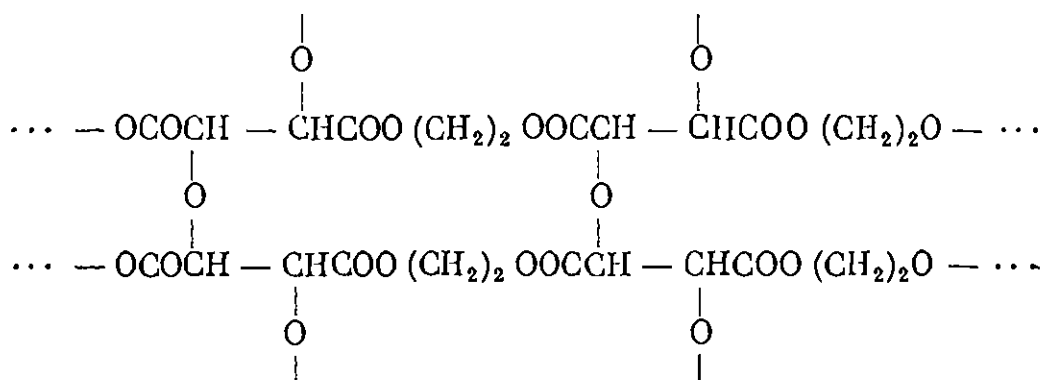
или же при реакции с двойной связью:



Аналогичный процесс протекает при воздействии кислорода воздуха на каучук. Как показал Догадкин,¹⁸ каучук, окисляясь кислородом воздуха, образует пространственную структуру за счет кислородных мостиков, сшивающих отдельные цепи, причем теряет свою эластичность (стареет) (см. стр. 111—113)

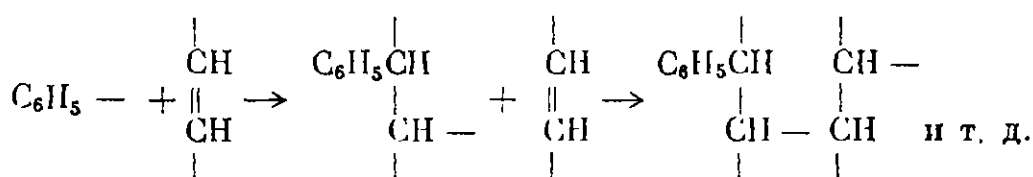
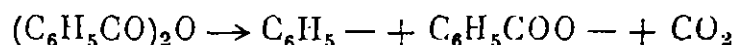


Дринберг, Толант и Фундылер⁹ считают, что превращение полиглицольмалеината из линейного полиэфира в трехмерный происходит в результате поглощения кислорода и образования кислородных мостиков, сшивающих отдельные цепи полиэфира поперечными связями в трехмерную сетку, показанную на следующей схеме:



Процесс образования трехмера может протекать также и за счет реакции полимеризации отдельных цепей друг с другом. Это возможно при воздействии различных катализаторов.

Тугов и Зайончковский¹⁰ нашли, что в присутствии катализаторов бутадиеновый каучук полимеризуется в значительной степени. Вероятный механизм реакции следующий:



Бызов³⁴ показал, что в качестве катализатора можно применять диазоаминобензол.

Сополимеры эфиров акриловой кислоты с такими сшивающими добавками, как изопрен, бутадиен или диаллилмалеинат, взятыми в количестве 2—10%, способны вулканизироваться при нагревании с серой, подобно полимерам диенов.¹¹ Еще лучше вместо серы применять хинондиоксим.

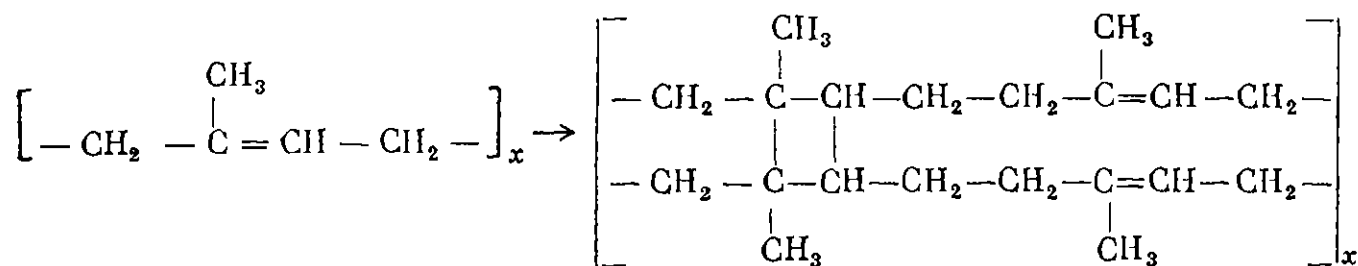
Вулканизация полиэфиров может быть проведена при помощи перекиси бензоила. Для этого смешивают полиэфир с перекисью бензоила (4—10%) на вальцах и потом нагревают полученную смесь до 125—150° в течение 10 мин.¹² Поливинилацетат вулканизируется при нагревании с диаллилсукцинатом и перекисью бензоила.¹³

Исследованный Жуковым и Сибиряковой,¹⁴ а также Павлушиной¹⁵ и другими,^{16,17} процесс превращения каучука в нерастворимую форму (гель), происходящий под воздействием света в присутствии кислорода и даже без него, имеет цепной механизм. Если этот процесс проводить в растворе четыреххлористого углерода, то конечный продукт содержит хлор, связанный химически. Процесс ускоряется под влиянием таких активаторов, как альдегиды или кетоны. Оба эти факта указывают на участие в этом процессе свободных радикалов, так как известно, что при полимеризации в среде галоидопроизводных остатки последних входят в состав молекулы образующегося полимера и что фотолиз альдегидов и кетонов дает свободные радикалы. Этот взгляд подтверждается тем, что такие хорошо известные ингибиторы полимеризации, как гидрохинон, задерживают гелеобразование при фотолизе каучука. С небольшим количеством кислорода гелеобразование прекращается после того, как весь кислород будет поглощен.

В соответствии с этим взглядом находится тот факт, что перекись бензоила является вулканизирующим агентом. Следовательно, процесс перехода каучука в гель происходит в результате образования свободных радикалов, получающихся при действии света или кислорода на цепи. Свободные радикалы соединяются друг с другом, в результате чего образуется трехмерная структура, как это было изображено выше. При большом количестве кислорода могут возникать поперечные связи за счет взаимодействия продуктов окисления, образование которых ускоряется на свету.

Для вулканизации каучука можно применять метадинитробензол, хинон, перекись бензоила, хлоранил, диазоаминобензол и др.¹⁹

При действии на каучук хлороловянной кислоты, хлористого цинка, серной кислоты, при нагревании и освещении, особенно ультрафиолетовым светом, образуется циклический каучук²¹ по схеме



Натрийбутадиеновый каучук в отличие от натурального способен вулканизироваться при нагревании (термовулканизация), как это показано Догадкиным,³⁵ Зайончковским²² и др.

Как показал Зайончковский,²² натрийбутадиеновый каучук полимеризуется и вулканизируется при действии на него перекиси бария, перекиси натрия, хлорной извести, хлористого бора, хлорного железа и др.

Подобные же превращения происходят в случае фактисации масел, «высыхания» льняного масла с образованием пленки или его окислении при получении линоксина.²³

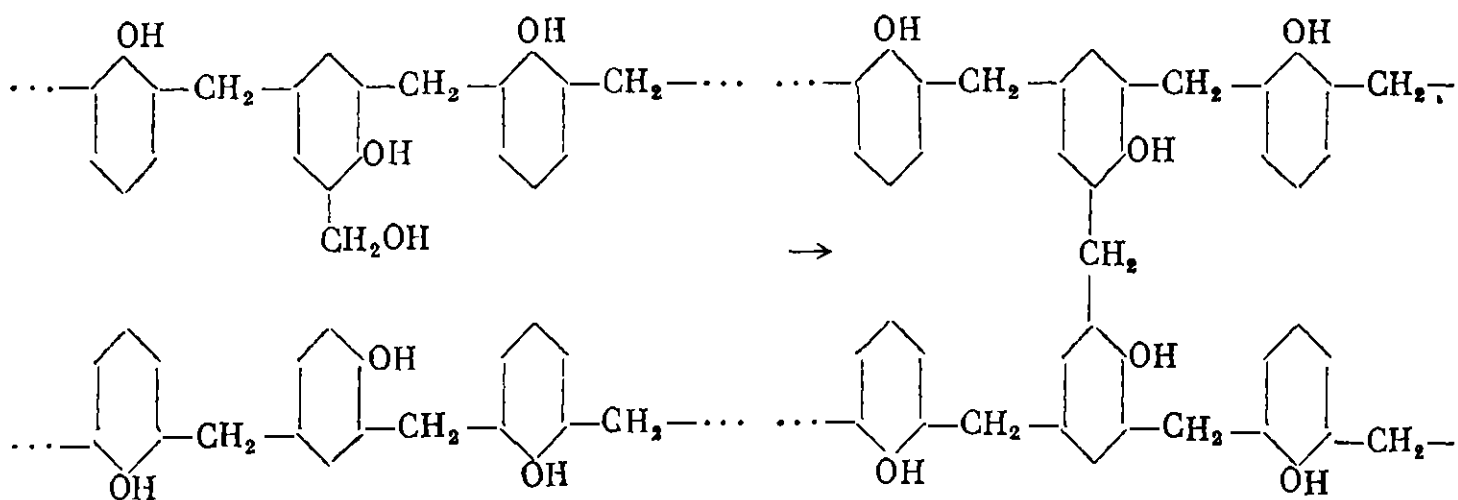
Реакция конденсации является столь же широко употребляемым и весьма эффективным путем для превращения линейных полимеров в трехмерные.

В отличие от предыдущих примеров в этом случае необходимо присутствие в макромолекуле таких групп или атомов, как галоиды, подвижный водород при азоте и тому подобные, которые под воздействием других низкомолекулярных реагентов могут легко отщепляться, замещаясь каким-либо двухвалентным атомом или радикалом, образующим мостик между двумя макромолекулами.

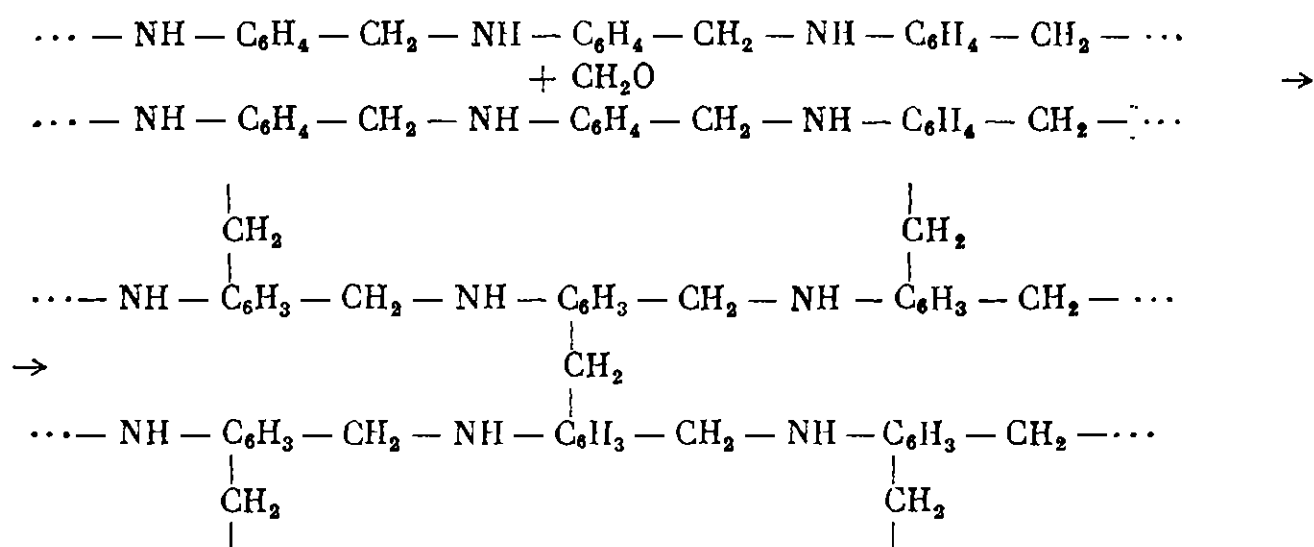
Примером такого типа реакции может служить вулканизация полихлоропрена, осуществляемая при помощи окислов двухвалентных металлов.

Пиперидин сшивает цепи хлорированного каучука. При большом количестве пиперидина получается нерастворимая форма.

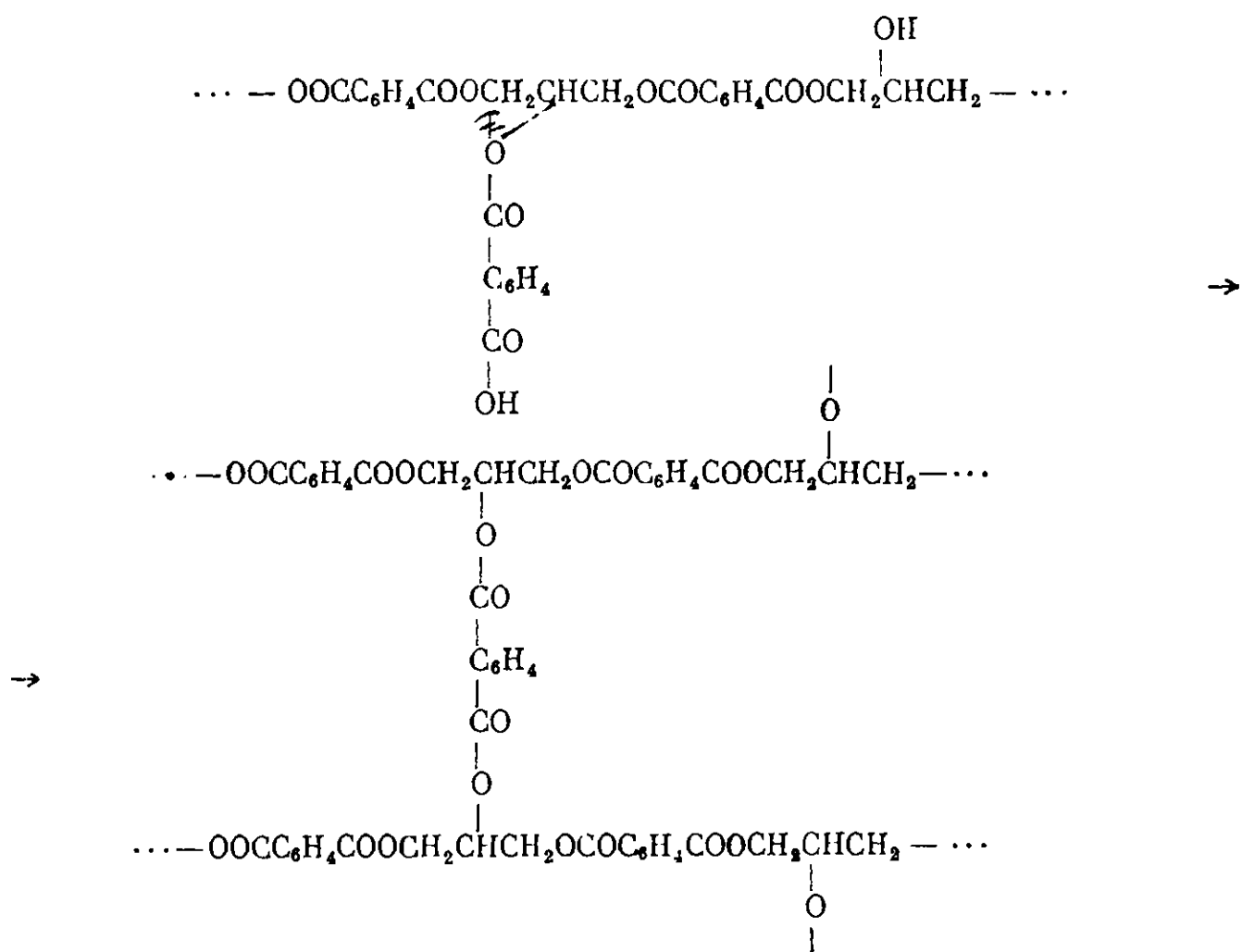
Превращение фенолформальдегидных, мочевиноформальдегидных, анилиноформальдегидных и глифталевых смол в неплавкое и нерастворимое состояние происходит вследствие образования трехмерной структуры²⁴ за счет выделения воды из соседних цепей в случае фенолформальдегидной смолы по схеме



В случае анилиноформальдегидной смолы — по реакции



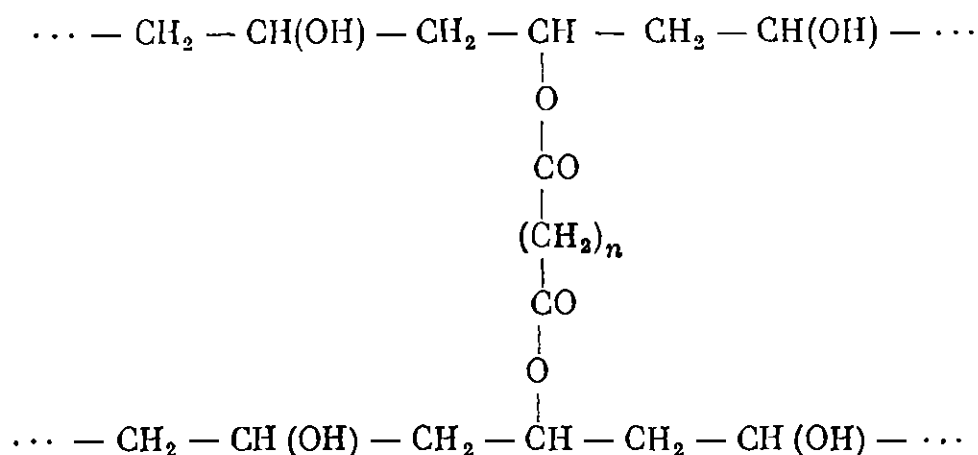
В случае глифталевой смолы — следующим образом:



Шорыгин и Рымашевская²⁵ наблюдали образование трехмерных структур у глицериновых и метиленовых эфиров целлюлозы. Эти продукты утрачивали характерную для целлюлозы способность растворяться в медноаммиачном растворе. Подобная «вулканизация» целлюлозы под влиянием ряда бифункциональных соединений изучалась Афанасьевым и Бреслером;²⁶ они изучили реакцию целлюлозы с рядом активных бифункциональных соединений типа велан, как, например, $(\text{ClC}_5\text{H}_5\text{NCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ и т. п.

При нагревании целлюлозы с раствором такого соединения возникают поперечные связи, и меняются свойства целлюлозного волокна. Известны

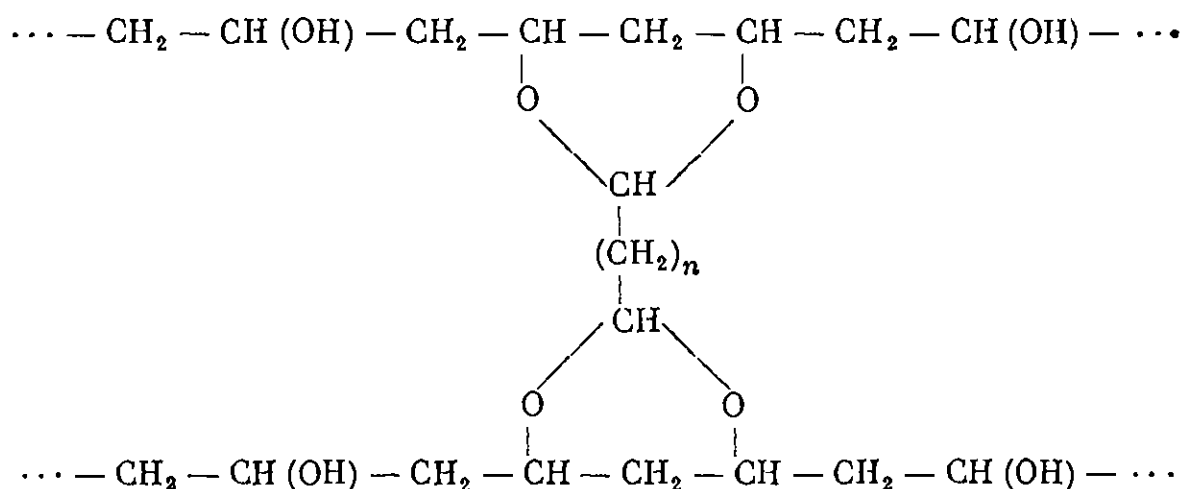
также многочисленные исследования, в которых проводились реакции по сшиванию молекул поливинилового спирта.²⁷ Так, Афанасьев и Бреслер²⁶ в результате обработки поливинилового спирта раствором $O(CH_2CH_2OCH_2NC_5H_5Cl)_2$ получали образцы, не растворяющиеся в воде и лишь ограниченно набухающие. Поливиниловый спирт при нагревании с диэтилоксалатом в результате обменной реакции переэтерификации превратился в совершенно не растворимый продукт, когда только 8% гидроксильных групп было этерифицировано.²⁸ Такой же результат был получен при применении эфиров других дикарбоновых кислот: диэтилфталата, диэтилсукцината, диэтилмалеината, диэтилацетондикарбоната и др.²⁷ Структура полученных продуктов выражается следующей схемой:



Обработка поливинилового спирта дикарбоновыми и поликарбоновыми кислотами при нагревании до 100° приводит к таким же результатам.²⁷ Аналогичные продукты получают при взаимодействии поливинилового спирта с различными дигалоидопроизводными, как, например, β, β' -дихлордиэтиловым эфиром, 2,3-дигалоидодиоксаном, α, γ -дихлоргидрином глицерина и т. п.²⁷

Подобное же явление наблюдали Коршак и Замятина²⁹ при обработке поливинилового спирта крепкой щелочью. В результате возникали простые эфирные связи между отдельными цепями поливинилового спирта, и последний терял способность растворяться вследствие образования трехмерной молекулы.

Реакция образования ацеталей также может быть использована для образования поперечных связей.²⁷ Так, поливиниловый спирт при взаимодействии с янтарным альдегидом способен образовывать нерастворимый ацеталь такого типа:



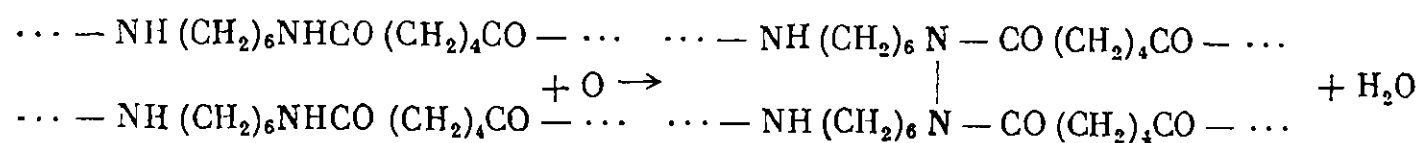
Имеются указания на то, что диметилолмочевина способна реагировать с гидроксильными группами поливинилового спирта, образуя поперечные связи и превращая его в нерастворимую форму.²⁷

Штаудингером³⁰ было высказано предположение, что при поликонденсации оксикислот или дикарбоновых кислот с гликолями может иметь место разветвление цепей и образование трехмерных полиэфиров за счет реакции карбоксильной группы с водородным атомом α -углерода. Основанием для этого послужило то, что полиэфиры из ω -оксикислоты содержали меньше карбоксильных групп, чем гидроксильных.

Однако Коршак и Рафиков³¹ показали ошибочность подобных представлений, так как образования трехмерных структур у полиэфиров в обычных условиях нагревания не происходит. Для этого необходимо применение достаточно активных окислителей.

Уменьшение количества карбоксильных групп действительно может иметь место, но оно обязано побочной реакции декарбоксилирования, происходящей при высокой температуре, как это показали Коршак и Замятина³² на примере адипиновой кислоты и Максоров — у фталевой кислоты.³³

Интересной разновидностью реакций этого типа является образование трехмерных соединений при действии различных окислителей, в частности кислорода воздуха, на различные высокомолекулярные соединения. Коршак и Рафиков³¹ показали, что полиамиды способны образовать трехмерные структуры лишь в присутствии кислорода воздуха, который приводит к образованию связи между двумя амидными азотами по схеме



ЛИТЕРАТУРА

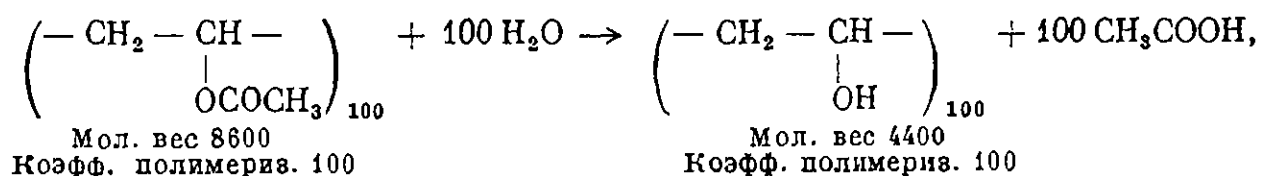
1. С. Н. Данилов. В сб. «Труды первой и второй конференций по высокомолекулярным соединениям». Изд. АН СССР, 1945, стр. 36.
2. A. Bouchonnet, M. Trombe, G. Petipas. С. г. 197, 63 (1933).
3. K. Hess, W. Weltzien. Ann. 422, 46 (1925).
4. H. Staudinger, K. Frey, W. Starck. Ber. 60, 1782 (1927).
5. В. В. Коршак, В. А. Замятина. ЖОХ 14, 809 (1941).
6. В. В. Коршак, В. А. Замятина. Изв. АН СССР, ОХН 1946, 109.
7. Б. А. Догадкин. Химия и физика каучука, Госхимиздат, М.—Л., 1947, стр. 294.
8. C. E. H. Bawn. The chemistry of High Polymers, N. Y. 1948, стр. 64.
9. А. Е. Дринберг, Ш. Н. Толант, В. М. Фундылер. В сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». М.—Л., Изд. АН СССР, 1949, стр. 179.
10. И. И. Тугов, А. Д. Зайончковский. Труды Московского технологического института легкой промышленности 2, 187 (1941).
11. W. C. Most, L. T. Smith, C. H. Fischer. Ind. Eng. Chem. 36, 1027 (1944).
12. B. S. Biggs, R. H. Erickson, C. S. Fuller. Ind. Eng. Chem. 39, 1090 (1947).
13. B. S. Garvey, C. H. Alexander, F. E. Kung, D. E. Henderson. Ind. Eng. Chem. 33, 1060 (1941).
14. И. А. Жуков, Т. А. Сибирякова. Колл. журн. 1, 9 (1935).
15. А. Я. Павлушина. Каучук и резина 3, 357 (1939).
16. H. P. Stevens. J. Soc. Chem. Ind. 64, 135 (1945).
17. W. I. S. Naughton. Trans. Far. Soc. 38, 332 (1942).
18. Б. А. Догадкин. Химия и физика каучука. Госхимиздат, М.—Л., 1947, стр. 111—149, 298; Б. Догадкин, Г. Папченко. ЖОХ 6, 492 (1933); Б. А. Догадкин, ЖОХ 15, 177 (1945); Усп. хим. 5, 499 (1936); Б. А. Догадкин, В сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 105.

19. Б. А. Догадкин. Химия и физика каучука, Госхимиздат, М.—Л., 1947, стр. 326—333.
20. И. Остромысленский. ЖРФХО 47, 1453 (1915).
21. Synthetic Resins and Allied Plastics, Ed. by R. S. Morrell, 2-е изд. 1943, стр. 329.
22. А. Д. Зайончковский, А. Н. Зайончковская, А. П. Писаренко, В. А. Астафьев. Каучук и резина 4—5, 26 (1940); А. Д. Зайончковский, А. П. Писаренко. Кожевенно-обувная промышленность СССР 7, 23 (1940).
23. А. А. Берлин. Усп. хим. 9, 642 (1940).
24. Г. С. Петров, Б. Н. Рutowский, И. П. Лосев. Технология синтетических смол и пластических масс. Госхимиздат, М., 1946, стр. 55, 206, 246, 270.
25. П. П. Шорыгин, Ю. А. Рымашевская. ЖОХ 7, 2428 (1937); Иск. волокно 24 (1939).
26. Н. В. Афанасьев, С. Е. Бреслер. В сб. «Труды первой и второй конференций по высокомолекулярным соединениям». Изд. АН СССР, М., 1945, стр. 20.
27. И. Джонс. В сб. «Высокомолекулярные соединения», Госхимиздат, М., 1945, вып. 4, стр. 68.
28. C. S. Marvel. C. E. Deoon. J. Am. Chem. Soc. 60, 1045 (1938).
29. В. В. Коршак, В. А. Замятина. Изв. АН СССР, ОХН 1946, 106.
30. H. Staudinger, O. Nuss. J. prakt. Chem. 157, 328 (1941).
31. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. ЖОХ 14, 979 (1944); ДАН СССР 56, 597 (1947).
32. В. В. Коршак, В. А. Замятина. Изв. АН СССР, ОХН 1945, 609.
33. Б. В. Максоров. Вопросы изоляции в электротехнике. В сб. «Труды конференции по электроизолирующим материалам». М.—Л., 1930, стр. 128.
34. Б. В. Бызов. ЖРХО 53, 166 (1921).
35. Б. А. Догадкин, М. Фельдштейн. Каучук и резина, № 12, 12 (1939).

Глава V

ДЕСТРУКЦИЯ И СТАРЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Если в результате процессов полимеризации и поликонденсации из большого числа маленьких молекул строятся гигантские молекулы высокомолекулярных веществ, то имеется немало таких реакций, которые приводят к обратному результату, а именно: к уменьшению размеров молекул высокомолекулярного соединения. Все подобного рода реакции целесообразно объединить под одним общим названием «деструкция», понимая под этим термином такие химические превращения высокомолекулярных соединений, в результате которых происходит более или менее значительное уменьшение размеров макромолекул, сопровождающееся соответственным изменением их коэффициента полимеризации, и длины цепи. Следовательно, не всякое уменьшение молекулярного веса будет следствием деструкции. Превращение любого высокомолекулярного соединения в один из полимераналогов, если оно не сопровождается изменением коэффициента полимеризации, не является деструктивным. Так, например, превращение поливинилацетата в поливиниловый спирт, происходящее согласно следующему уравнению:



не относится к деструктивным, так как коэффициент полимеризации при этом остается неизменным, хотя молекулярный вес уменьшается почти вдвое.

Деструкция приобрела в настоящее время самостоятельное значение как важный раздел химии высокомолекулярных соединений, развитие которого имеет большое значение для успешного развития всей этой области в целом.

В настоящей главе сделана попытка разобраться в основных закономерностях процесса деструкции. Ввиду того, что в настоящее время имеется весьма большое число работ, в той или иной мере затрагивающих вопросы деструкции высокополимеров, в данной главе пришлось ограничиться рассмотрением лишь тех из них, которые непосредственно затрагивают вопросы общих закономерностей процесса деструкции высокомолекулярных соединений.

Уменьшение длины макромолекул и, следовательно, их молекулярного веса, происходящее в процессе деструкции, находит большее или меньшее отражение в изменении физических свойств данного высокополимера.

Однако при небольших степенях деструкции наличие ее возможно установить лишь при помощи специального исследования. В этом заключается одна из важнейших особенностей высокомолекулярных веществ, резко отличающая их от низкомолекулярных соединений. Так, при деструкции полистирола с молекулярным весом 200 000 до продукта с молекулярным весом 100 000 мы не заметим этого внешне, и полученный продукт можно применять для всех тех целей, для которых пригоден и исходный полистирол. Ясно, что при расщеплении молекулы любого низкомолекулярного соединения пополам мы уже получим совершенно иное вещество.

В зависимости от степени деструкции может происходить при небольших ее значениях лишь уменьшение молекулярного веса макромолекул, а при глубокой деструкции вся молекула высокомолекулярного соединения может претерпеть глубокое изменение и превратиться в большое число молекул низкомолекулярного вещества. Это может быть то же самое вещество, из которого было получено данное высокомолекулярное соединение; тогда мы имеем частный случай деструкции, обозначаемой обычно как «деполимеризация». Нередко в результате глубокой деструкции получают такие низкомолекулярные вещества, из которых уже нельзя синтезировать исходное высокомолекулярное соединение.

Основной признак деструкции — уменьшение длины цепей макромолекул, более или менее сильно отражающееся на тех свойствах высокополимеров, которые зависят от величины молекулярного веса и, следовательно, от длины цепей: вязкость растворов, механическая прочность, эластичность, агрегатное состояние, температура плавления, растворимость и т. п.

На практике иногда сознательно производят операции, ставящие своей целью частичную деструкцию природных высокомолекулярных соединений. Например, для превращения целлюлозы в производные, употребляемые для приготовления лаков, где очень высокая вязкость растворов нежелательна, целлюлоза подвергается длительной варке. Еще чаще пользуются глубокой деструкцией высокомолекулярных соединений для получения ряда таких низкомолекулярных веществ, как глюкоза из целлюлозы, мальтоза из крахмала, фруктоза из инулина, аминокислоты из белков, щавелевая кислота из целлюлозы и других.

Многие синтетические высокополимеры при нагревании способны легко расщепляться вплоть до мономера, что приходится учитывать при их обработке и чем пользуются при переработке отходов полистирола и полиметилметакрилата. Эта особенность широко используется также для качественного анализа.

Глубокая деструкция является также весьма важным методом для изучения высокомолекулярных соединений и определения их строения посредством изучения полученных низкомолекулярных продуктов. Этот метод был широко и успешно использован для выяснения строения ряда таких природных веществ, как целлюлоза, крахмал, инулин, белок, каучук и другие, а также многих синтетических высокополимеров, для которых удавалось выяснить весьма существенные детали их строения.

С возможностью деструкции приходится считаться при всех химических и механических процессах, производимых с высокомолекулярными соединениями. Так, в процессе переработки целлюлозы, каучука и тому подобных материалов, иногда предумышленно, а большей частью как неизбежное зло происходит химическая или механическая деструкция этих материалов. Наконец, большая или меньшая склонность высокомолекулярных соединений к деструкции определяет их термическую и химическую стойкость и, таким образом, несомненно, существенна для общей характеристики каждого соединения.

1. ВИДЫ ДЕСТРУКЦИИ

Деструкция может происходить под влиянием различных агентов, которые в зависимости от их природы можно разделить на две группы:

- 1) физические агенты;
- 2) химические агенты.

К первой группе принадлежат:

- 1) механическое раздробление (механическая деструкция);
- 2) действие ультразвука (деструкция ультразвуком);
- 3) действие тепла (термическая деструкция);
- 4) действие света (фотохимическая деструкция);
- 5) действие электричества (деструкция электричеством).

Ко второй группе относятся такие главнейшие химические превращения:

- 1) действие окислителей (окислительная деструкция);
- 2) действие воды, кислот, спиртов и тому подобных омыляющих веществ (деструкция под влиянием омыляющих агентов);
- 3) действие остальных агентов.

Каждый из этих видов деструкции имеет свои специфические особенности, поэтому мы вкратце изложим исследования, посвященные каждому из них в отдельности.

2. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ПРОЧНОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ ЦЕПЕЙ

Различные высокомолекулярные соединения обладают различной прочностью цепи и поддаются деструктирующим влияниям не одинаково легко. Результат зависит как от природы деструктирующего агента и условий его действия, так и от строения высокомолекулярного соединения. Остановимся сначала на вопросе о зависимости прочности различных цепей от их природы.

Все органические высокомолекулярные соединения в зависимости от своего строения и химических свойств цепи разбиваются на две резко отличные друг от друга группы:^{1,2}

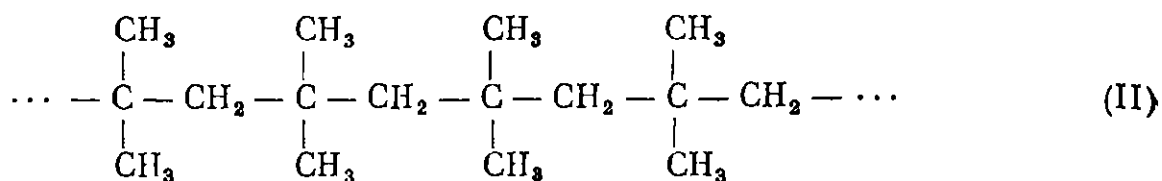
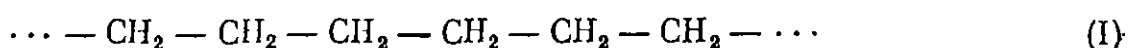
- 1) карбоцепные соединения;
- 2) гетероцепные соединения.

Карбоцепные соединения имеют цепь, состоящую лишь из одних атомов углерода (например, полистирол, поливинилхлорид и др.). Поэтому они все весьма устойчивы к действию омыляющих агентов, и большинство из них довольно стойко к действию окислителей. При действии высокой температуры большинство карбоцепных соединений деполимеризуется, образуя исходный мономер.

Гетероцепные соединения содержат в цепи отдельные структурные единицы, связанные друг с другом при помощи таких гетероатомов, как кислород, азот, сера и т. д. Следовательно, в молекуле гетероцепных соединений наряду с углеродными связями имеются и такие, как эфирная кислородная связь, ацетальная кислородная связь, амидная связь, сульфидная связь и т. п. Цепь гетероцепной макромолекулы ввиду этого весьма неустойчива к действию омыляющих агентов и легко разрушается при гидролизе, образуя низкомолекулярные вещества, являющиеся структурными единицами цепи макромолекулы.

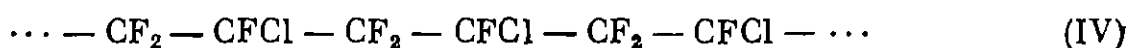
Основное отличие карбоцепных и гетероцепных соединений заключается в их отношении к гидролизу; другие виды деструкции не показывают столь резкого отличия этих двух групп высокомолекулярных соединений.

Весьма устойчивой из числа карбоцепных соединений является насыщенная углеродная цепь, не имеющая никаких подвижных заместителей, как, например, в случае полиэтилена (I) и полиизобутилена (II):



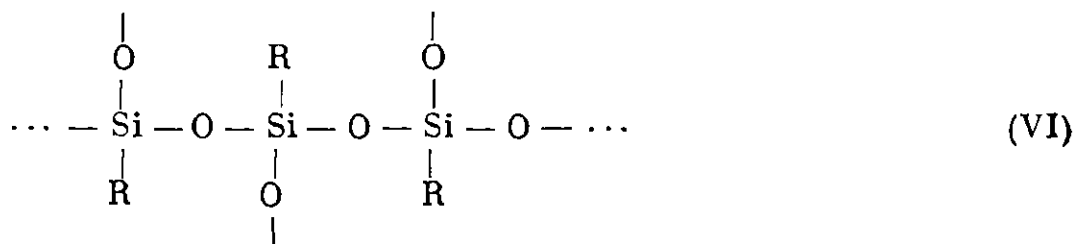
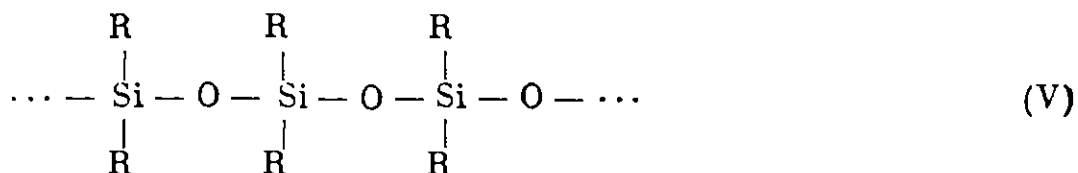
Эти соединения отличаются большой устойчивостью к химической деструкции.

Введение заместителей снижает устойчивость за исключением тех случаев, когда этим заместителем служит фтор или фтор и хлор. Примерами подобных соединений могут быть политетрафторэтилен (III) и политрифторхлорэтилен (IV)

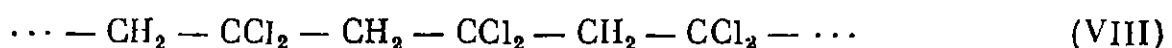
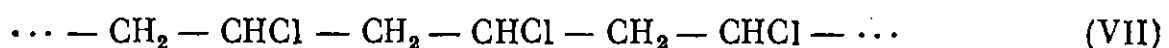


Политетрафторэтилен отличается исключительной устойчивостью к химическим воздействиям, превосходя в этом отношении все другие вещества, и практически совершенно устойчив к химической деструкции.^{3,4} Единственный вид деструкции, которой он подвергается, это термическая, хотя и в этом случае температура разложения лежит очень высоко.

Можно отметить попутно, что к этим соединениям по своей устойчивости, согласно исследованиям Андрианова,⁵ приближаются кремнийорганические соединения, строение которых можно изобразить следующими схемами:

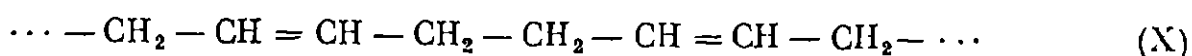
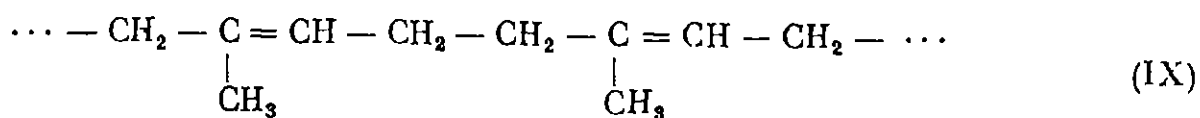


Возвращаясь к полиэтиленовым галоидозамещенным, нужно подчеркнуть, что очень устойчивы лишь полностью галоидированные продукты. Частично галоидированные карбоцепные соединения, как, например, поливинилхлорид (VII) и поливинилиденхлорид (VIII)



отличаясь в твердом виде большой устойчивостью к химическим воздействиям, малоустойчивы к тепловым влияниям вследствие большой склонности к отщеплению хлористого водорода;⁶ они разрушаются ниже 200° и совершенно не способны деполимеризоваться до мономера, как это мы имеем у большинства остальных карбоцепных соединений.

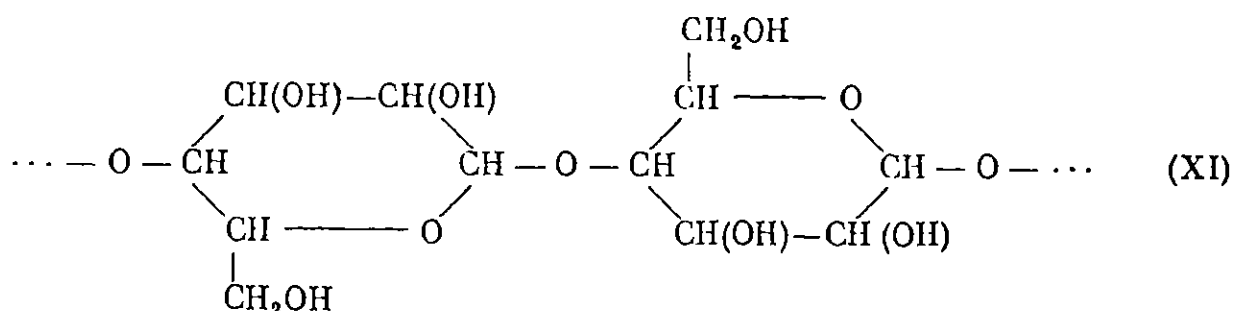
Наличие двойных связей в цепи как это мы имеем у природного (IX) и синтетического (X) каучуков



дает соединения, очень реакционноспособные и потому крайне легко претерпевающие деструкцию, особенно под влиянием окислителей, и в том числе даже кислорода воздуха.

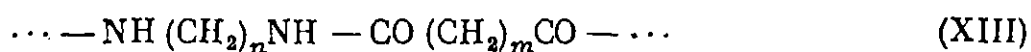
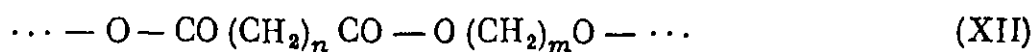
Отличительной особенностью гетероцепных соединений является значительно большая склонность к химическим превращениям, чем у карбоцепных соединений. В соответствии с этим у гетероцепных соединений мы встречаем ярко выраженную способность к химической деструкции, причем эта склонность довольно специфична и определяется не только наличием заместителей и их природой, как это было у карбоцепных соединений, но в первую очередь природой гетеросвязей.

Так, целлюлоза (XI) имеет в своей цепи ацетальные связи



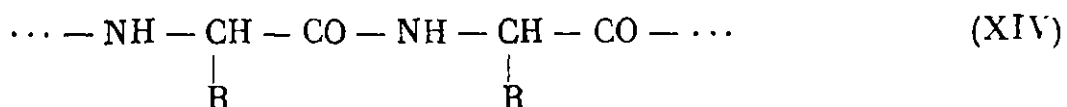
Как известно, ацетали хотя и устойчивы к действию щелочей, но легко омыляются кислотами; подобное же поведение мы встречаем и у целлюлозы.

Сложные эфиры и амиды карбоновых кислот омыляются водными растворами щелочей и кислот. Такое же поведение мы встречаем и у их высокомолекулярных аналогов — полиэфиров (XII) и полиамидов (XIII)



Эти соединения оказываются способными также и к обменным реакциям с кислотами — ацидолизу, с аминами — аминализу и с гликолями — гликолизу; в результате таких превращений происходит деструкция этих соединений.

Амидная связь характерна для белков (XIV)



В соответствии с этим находятся и важнейшие их свойства, и в первую очередь легкая способность к деструкции при омылении. В заключение приводим таблицу, в которой сопоставлены важнейшие данные о связи строения и способности к различным видам деструкции важнейших типов высокомолекулярных соединений (табл. 22).

Таблица 22

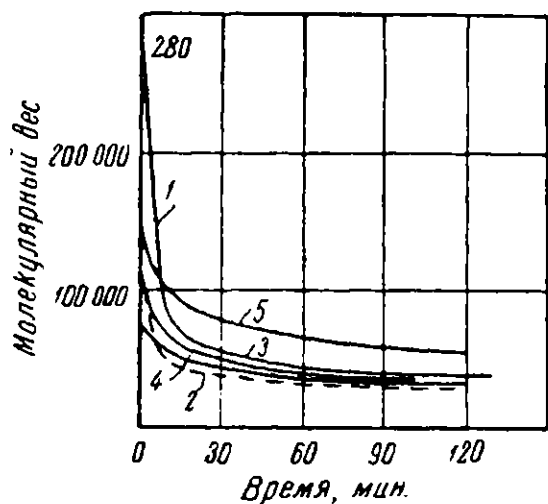
Способность к различным видам разрушения важнейших типов высокомолекулярных соединений

Тип соединения и структурная единица	Термическая разрушения	Окислительная разрушения	Разрушения под влиянием омыляющих агентов
I. Карбоцепные соединения			
1. ... — CH ₂ — CH ₂ — ...	Деполимеризуются	Довольно стойки	Не изменяются
2. ... — CH ₂ — CHCl — ...	Разлагаются с отщеплением HCl	Весьма устойчивы	Весьма устойчивы
3. ... — CF ₂ — CF ₂ — ...	Деполимеризуются при высокой температуре	Не изменяются	Не изменяются
4. — CH ₂ — CH = CH — CH ₂ —	Деполимеризуются	Сильно разрушаются	Довольно устойчивы
II. Гетероцепные соединения			
1. ... — O(CH ₂) _n CO — ...	Деполимеризуются	Довольно устойчивы	Омыляются
2. ... — NH(CH ₂) _n CO — ...	Деполимеризуются	Окисляются	»
3. Целлюлоза	Разлагается	Весьма легко окисляется	»
4. Белок	»	Окисляется	»

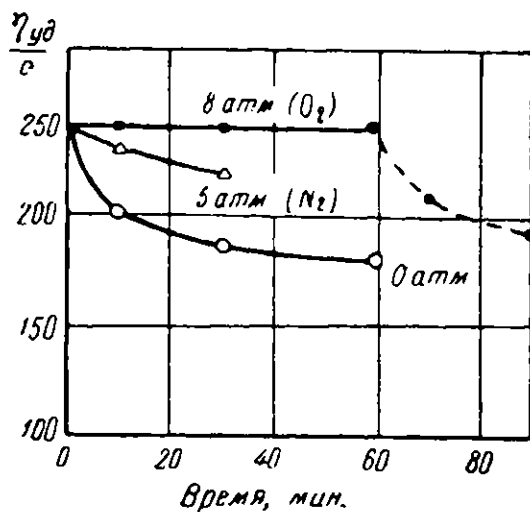
3. РАЗРУШЕНИЕ ПОД ВЛИЯНИЕМ ФИЗИЧЕСКИХ АГЕНТОВ

Механическая разрушения

Жуков, Комаров, Грибова и Селиванова⁷ показали, что значительное понижение вязкости каучуков после длительного вальцевания, происходящее в таких условиях, когда процессы окисления устранены, вызвано механической разрушением молекул каучука.

Рис. 56. Разрушение различных образцов полистирола⁹

1 — 0.1 М; 2 — 0.05 М; 3 — 0.885 М;
4 — 0.5 М; 5 — 0.05 М (М — молярность раствора полистирола)

Рис. 57. Разрушение полистирола при различных давлениях⁹

Механическая разрушения полистирола наблюдалась Штаудингером.⁸ Он нашел, что после стократного пропуска 0.05%-ного тетралинового раствора полистирола через платиновую насадку с тонким отверстием удельная вязкость раствора упала с 0.67 до 0.41.

Снижение молекулярного веса при интенсивном механическом изменении наблюдалось у полистирола, ¹⁰ целлюлозы, ¹¹ метилцеллюлозы ¹² и крахмала. ¹³

Никитин и Кленкова ¹⁴ наблюдали, что целлюлоза при замораживании в воде претерпевает деструкцию и понижает свой коэффициент полимеризации от 1354 до 989, очевидно, также в результате механической деструкции.

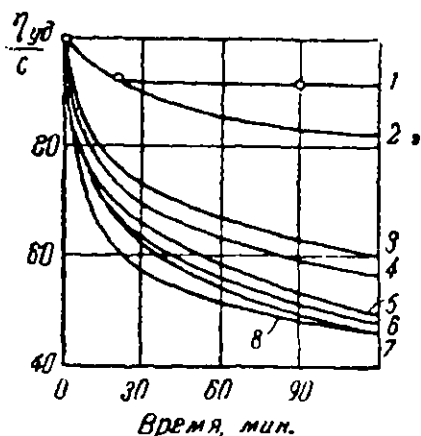


Рис. 58. Деструкция нитроцеллюлозы в различных растворителях⁹

1 — в ацетоне; 2 — в метилацетате; 3 — в пропилацетате (0.00425 М); 4 — в пропилацетате (0.0085 М); 5 — в изобутилацетате; 6 — в изобутилацетате; 7 — в бутилацетате (0.00425 М); 8 — в бутилацетате (0.0085 М).

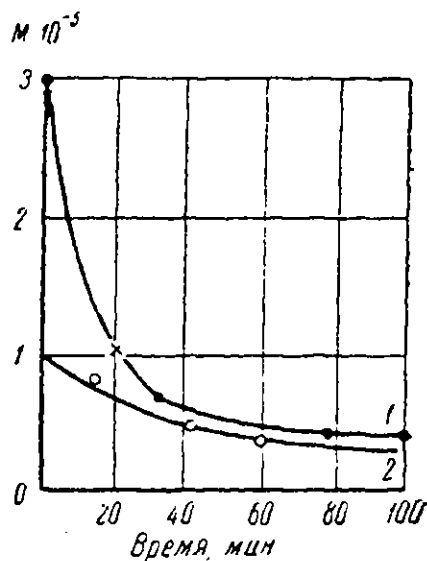


Рис. 59. Деструкция двух образцов полистирола под влиянием ультразвука.

1 — полистирол с мол. весом 300 000; 2 — полистирол с мол. весом 100 000

Деструкция ультразвуком

Ультракороткие звуковые волны вызывают значительную деструкцию макромолекул.⁹ Так, было показано наличие деполимеризации растворов нитроцеллюлозы, поливинилацетата, полистирола и каучука при действии ультракоротких звуковых волн ¹⁵ с частотой 284 000 цикл/сек. (см. рис. 56, 57, 58). На рис. 59 показана кинетика деполимеризации двух образцов полистирола с молекулярным весом 300 000 и 100 000 в толуоле при 70°. После двухчасового действия ультразвука их молекулярный вес уменьшился до 40 000 и 30 000. Как видно, бо́льшую деструкцию претерпел более высокомолекулярный образец. Причина разрыва цепей — силы трения между быстро движущимися молекулами растворителя и макромолекулой полистирола. ¹⁶ Нормально движение макромолекулы как целого происходит со скоростью около 0.5—1.0 м/сек, а молекулы растворителя под влиянием ультразвука приобретают скорость, достигающую 40 м/сек. Вследствие этого возникает трение, сила которого ориентировочно составляет 2—3 × 10⁻⁴ дин для полистирола с молекулярным весом 100 000. Если сравнить ее с силами, необходимыми для разрыва различных химических связей ¹⁶ (табл. 23), то нетрудно увидеть, что сила трения

Таблица 23

Прочность связей, дин¹⁶

Связь	Сила в динах на 1 связь (×10 ⁻⁵)	Связь	Сила в динах на 1 связь (×10 ⁻⁵)
C — C	4.5	C = N	12.06
C — O	5.77	C ≡ N	16.06
C = O	9.77	C ≡ C	17.2

значительно превышает прочность связей $C-C$ и $C-O$. Поэтому происходят разрыв связей и деструкция макромолекул.

Подробные обзоры исследований в области ультразвука имеются в статьях Рутовского,⁹ Уразовского и Полоцкого,¹⁷ а также Кудрявцева.¹⁶

Термическая деструкция

Влияние температурных воздействий на высокомолекулярные соединения исследовано на большом числе объектов и в широком интервале температур. Общим правилом является увеличение степени деструкции с повышением температуры. При этом большое значение имеет природа самого вещества, так как у разных веществ влияние температуры, как было показано, проявляется по-разному.

Вместе с этим температура разложения вещества зависит также от коэффициента полимеризации и с увеличением последнего уменьшается, как было впервые показано Лебедевым и Коблянским на примере деструкции полимеров изобутилена.

Лебедев и Коблянский¹⁸ подвергали деполимеризации полученные ими полимеры изобутилена, пропуская их через слой флорида при 200° или

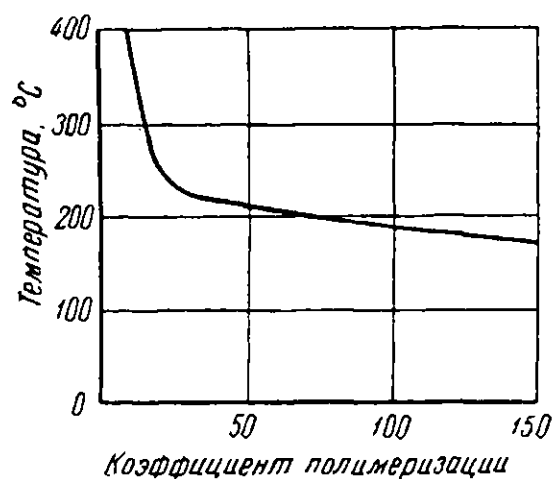


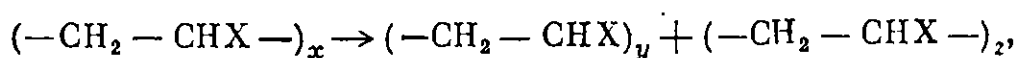
Рис. 60. Зависимость температур разложения полиоксиметиленов от коэффициента полимеризации¹⁹

перегоняя с флоридом. Они нашли при этом, что димер разлагался, образуя мономер; тример и тетрамер давали мономер и димер; пентамер давал мономер, димер и тример, а высшие полимеры давали также мономер, димер и тример. Таким образом, было доказано, что стойкость полимеров резко падает с увеличением молекулярного веса. Наиболее устойчивым среди полимеров оказался димер.

Подобное же понижение устойчивости цепей макромолекул при увеличении их длины было обнаружено впоследствии в полимер-гомологических рядах полистирола, каучуков, целлюлозы и других высокомолекулярных соединений.

Для иллюстрации этого положения на рис. 60 приведена кривая зависимости температур начала разложения полиоксиметиленов от коэффициента полимеризации.¹⁹ Несомненно, можно сделать общий вывод, что с увеличением длины макромолекулы падает ее термическая устойчивость. Очевидно, чем длиннее молекула, тем легче тепловые колебания при нагревании приводят в растворе к ее разрыву.

Низкотемпературная деструкция заключается преимущественно в разрыве цепей на большие отрезки и, очевидно, происходит в средних частях цепей



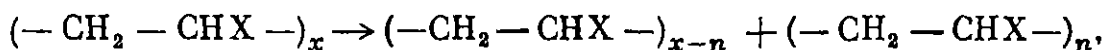
причем

$$y + z = x \quad \text{и} \quad y \approx z.$$

Так, Полозкин и Апевакин²⁰ нагревали каучук при 140° и нашли, что при этом уже происходит его деструкция. Осиповский²¹ нагревал каучук при 100 и 150° в атмосфере аммиака, сероводорода и сернистого ангидрида и также убедился в наличии деструкции. В противоположность этому натрийбутадиеновый синтетический каучук, по наблюдениям Догадкина²²

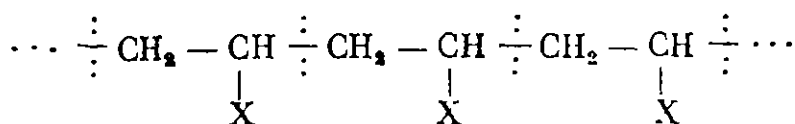
и Зайончковского,^{23,24} при нагревании теряет свою растворимость, превращаясь в трехмерный продукт.

При более высоких температурах все более заметным становится процесс обрыва цепей по концам макромолекулы, приводящий к образованию низкомолекулярных веществ типа тримера, димера и мономера:



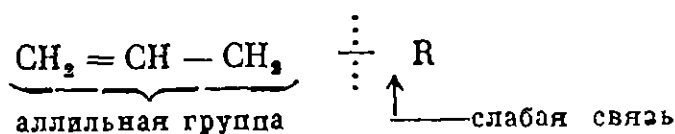
где $n = 1, 2, 3$.

При этом в макромолекуле разываются не какие-либо связи, а вполне определенные, являющиеся более слабыми в этих условиях. У простейших винильных производных имеет место поочередное ослабление связей, поэтому при деполимеризации образуются главным образом осколки с четным числом атомов углерода в молекуле

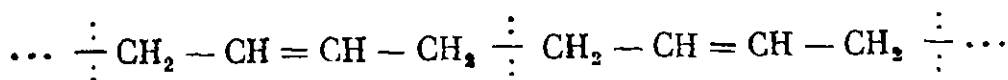


Особенно ясно это можно показать на примере каучуков и полиакрилатов, где не безразлично, в каком месте цепи произойдет разрыв, так как это приведет к образованию смеси различных продуктов. На самом же деле известно, что полибутадиен, так же как и другие каучуки, при термической деполимеризации образует дивинил. Точно так же полиакрилаты при деполимеризации дают соответствующий мономерный акрилат.

Объяснение этого явления можно видеть в том, что полибутадиен и другие виды каучуков имеют в своем составе аллильные группировки



Многочисленными исследованиями установлено, что прочность связи аллильной группировки с заместителем очень мала. Поэтому вполне понятно, что при высокой температуре происходит в первую очередь образование исходных мономеров за счет разрыва непрочных связей между аллильными группировками, как это видно из следующей схемы:

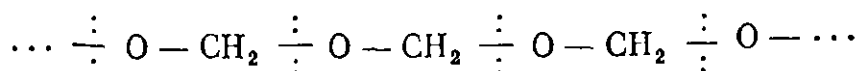


Пунктиром обозначены ослабленные связи, которые рвутся при деполимеризации, образуя мономерные молекулы исходного вещества. Если бы все связи были равнопрочны, то трудно было бы объяснить последнее обстоятельство, так как в этом случае имелось бы гораздо больше возможностей для образования других, самых разнообразных осколков.

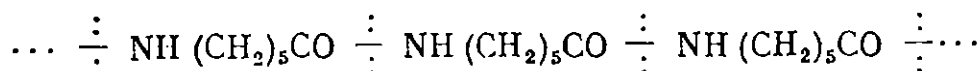
Справедливость этого объяснения видна еще из того, что при гидрировании каучука образуется устойчивый гидрокаучук; при пиролизе последнего, как показали Зелинский и Раппопорт,²⁵ уже не удастся получить бутадиен или изопрен. Он ведет себя подобно полиэтилену, так как в его структуре уже отсутствуют аллильные группировки, являвшиеся причиной ослабления отдельных связей.

В случае гетероцепных соединений, как, например, полиоксиметилена, поликапролактама, поликапролактона, наиболее слабым звеном

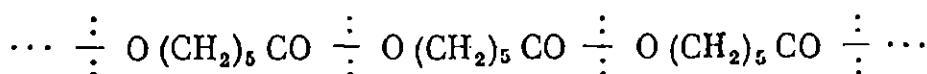
в цепи является связь углерода с гетероатомом; поэтому разрыв цепи происходит по этому месту. Соответственно этому деструкция полиоксиметилена, по наблюдениям Бутлерова,²⁶ впервые получившего это соединение, происходит по схеме



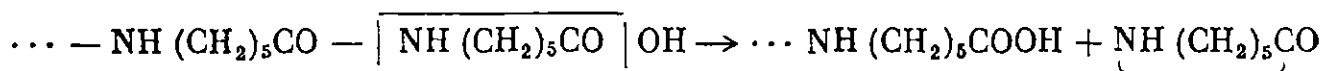
В случае деструкции поликапролактама, изученной Кнунянцем и Роговиным с сотр.,^{27,28} разрыв цепи будет происходить по связи CO — NH, как это показано ниже



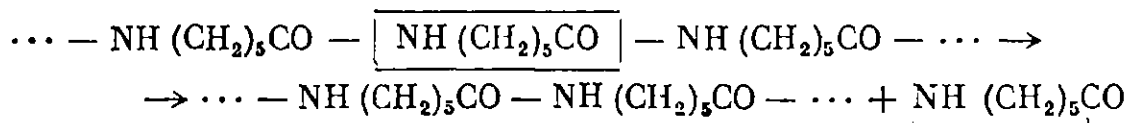
В случае поликапролактона схема будет аналогичная



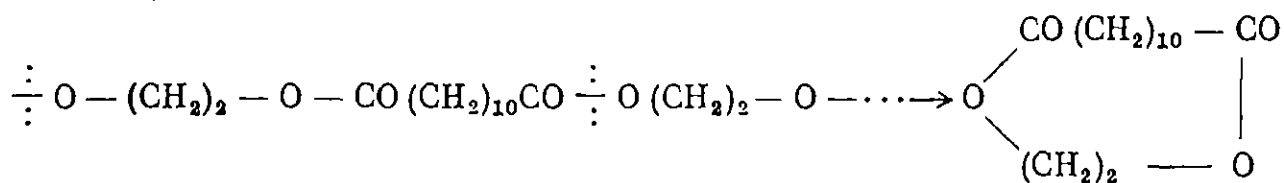
Последние два примера относятся к соединениям, которые при деполимеризации образуют семизвенные циклы. В связи с этим вполне возможна реакция отщепления этих циклических образований как на конце цепи



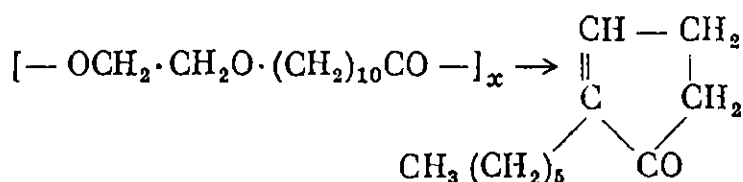
так и в середине цепи



При термической деструкции полиэтиленсебацата и полидиэтиленсебацата Шорыгин и Смольянинова²⁹ наблюдали образование циклического этиленсебацата

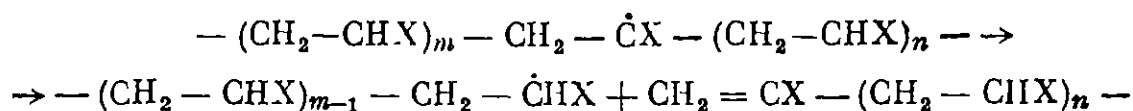


Этот процесс значительно ускоряется в присутствии хлористого олова и магния и особенно в присутствии фосфорной кислоты. Однако в случае полиэфира из 14-гидрокси-12-окситетрадеканкарбоновой кислоты вместо ожидаемого лактона Шорыгин и Смольянинова²⁹ получили гексилциклопентенон



Термическая деструкция усиливается с повышением температуры, и, наконец, при определенной температуре происходит полное разрушение макромолекулы и превращение ее в исходный мономер. Этот процесс обозначается, как «деполимеризация».

Деполимеризация может происходить по схеме аналогичной реакции диспропорционирования свободных радикалов



и представляет процесс, обратный полимеризации. Отщепление может происходить в любом месте цепи и при наличии активного центра может продолжаться непрерывно. Следовательно, и расщепление до мономера — деполимеризация — может представлять цепной процесс, энергия активации которого равна энергии процесса роста цепи плюс теплота полимеризации и в случае винильных полимеров равна 25 ккал. При высокой температуре деполимеризация может сопровождать процесс полимеризации; так, оба эти процесса имеют место, если высокомолекулярный полистирол нагревается в присутствии небольшого количества воздуха при 100° до достижения равновесия.³⁰ Эти реакции имеют существенное значение для определения конечного распределения по молекулярным весам при данных экспериментальных условиях.

На закономерностях деполимеризации мы остановимся несколько подробнее. Ватинов, Кубеко и Марей³¹ рассмотрели количественную сторону процесса термической деполимеризации, исходя из предпосылок, что: 1) состав начального продукта определяется некоторой функцией распределения; 2) основным продуктом распада является мономер; 3) вероятность разрыва одинакова для любого звена цепочки полимера. Они исходят из молекулы, содержащей N связей. Пусть α — вероятность разрыва связи. Если молекула, коэффициент полимеризации которой равен n , образуется из молекулы с N связями в результате разрыва r -й и $(r+n)$ -й связей, то поскольку r может меняться от нуля до $N-n+1$, всего имеем $N-n+2$ возможностей. При $r=0$ и $r=N-n+1$ вероятность образования равна $\alpha(1-\alpha)^{n-1}$, а в остальных случаях эта вероятность будет $\alpha^2(1-\alpha)^{n-1}$. Полагая, что исходное вещество представляет смесь молекул, закон распределения которых M_N по N (по числу связей) будет $M_N \approx \beta^{N+1}$, где $\beta = \frac{K_1}{K_1+K_2}$, тогда

$$\lg \beta = -\lg \left(1 - \frac{1}{K_1/K_2}\right), \quad (1)$$

а так как $\frac{K_1}{K_2} = p$, где p — средний коэффициент полимеризации, то

$$\lg \beta = -\lg \left(1 + \frac{1}{p}\right) = \frac{1}{p}; \quad (2)$$

$$\beta = e^{-\frac{1}{p}}; \quad (3)$$

$$p = \frac{2 - \beta e^{-kt}}{1 - \beta e^{-kt}}. \quad (4)$$

После ряда рассуждений авторы приходят к формуле

$$K = -\frac{2,3}{t} \lg x, \quad (5)$$

$$x = \frac{1 - \sqrt{1 - \frac{U}{100}(2-\beta)\beta}}{\beta};$$

где K — константа реакции распада;

U — процент вещества, не распавшегося до мономера.

Пользуясь этими формулами, авторы вычислили зависимость среднего коэффициента полимеризации от времени при 300° (рис. 61). При этом бросается в глаза быстрое уменьшение коэффициента полимеризации особенно в начальной стадии процесса. Так, при разрыве всего лишь 0.1% от общего числа связей коэффициент полимеризации уменьшается в 5 раз.

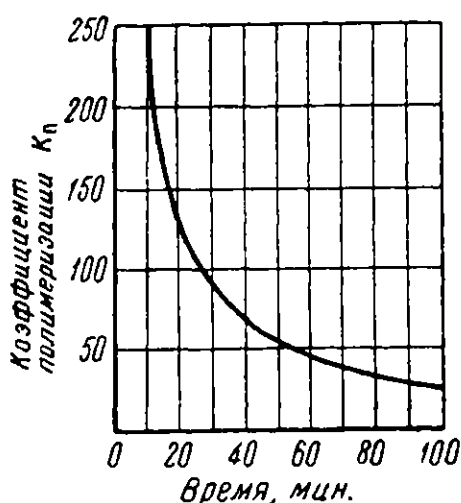


Рис. 61. Зависимость среднего коэффициента полимеризации от времени ³¹

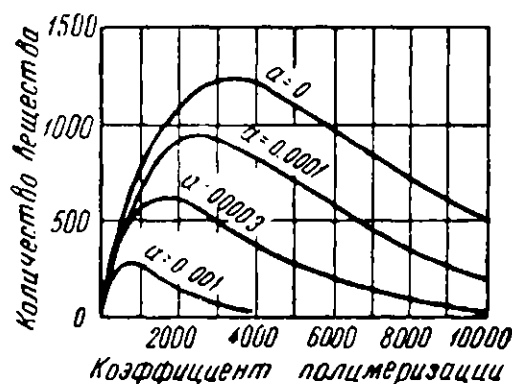


Рис. 62. Кривые распределения количества вещества по коэффициенту полимеризации в различные моменты времени. ³¹

Верхняя кривая соответствует исходному продукту³¹

Изменение кривой распределения с течением деполимеризации показано на рис. 62. При этом максимум кривой распределения смещается к нулю. Ватинов, Кобеко и Марей ³¹ исследовали кинетику деполимеризации полистирола как в присутствии кислорода воздуха, так и в атмосфере азота,

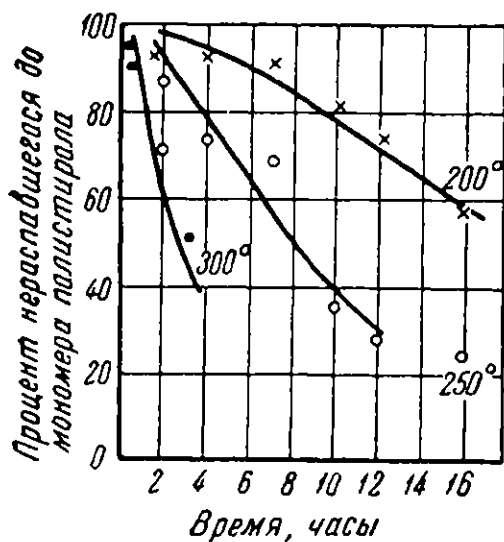


Рис. 63. Деполимеризация полистирола ³¹ в присутствии кислорода воздуха при 200, 250 и 300°

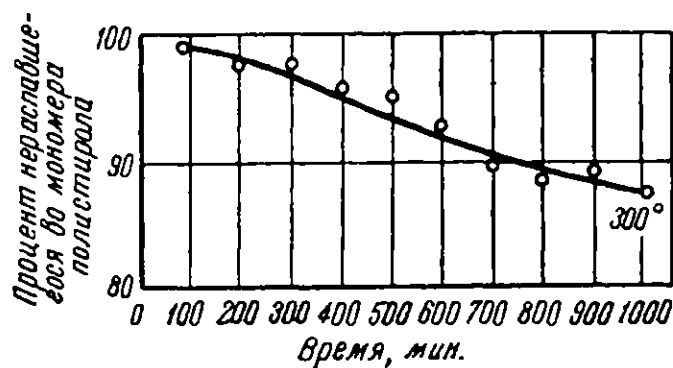


Рис. 64. Деполимеризация полистирола ³¹ в атмосфере азота при 300°

а также полиметилметакрилата в атмосфере азота (табл. 24—26). Вычисление константы K производилось по формуле (5). Опыты проводились в интервале температур $200\text{--}450^\circ$. На рис. 63—66 приведены графики, составленные на основании этих опытов [сплошные линии отвечают уравнению

$$U = \frac{100}{2-\beta} (2e^{-kt} - \beta e^{-2kt}),$$

а точки — экспериментальным значениям U].

Исходя из опытных данных, авторы нашли энергию активации процесса деполимеризации: для полистирола, деполимеризованного в присутствии кислорода воздуха, $E = 10\,000$ кал/моль; для полистирола, деполимеризованного в атмосфере азота, $E = 34\,000$ кал/моль; для полиметилметакрилата, деполимеризованного в атмосфере азота, $E = 25\,000$ кал/моль.

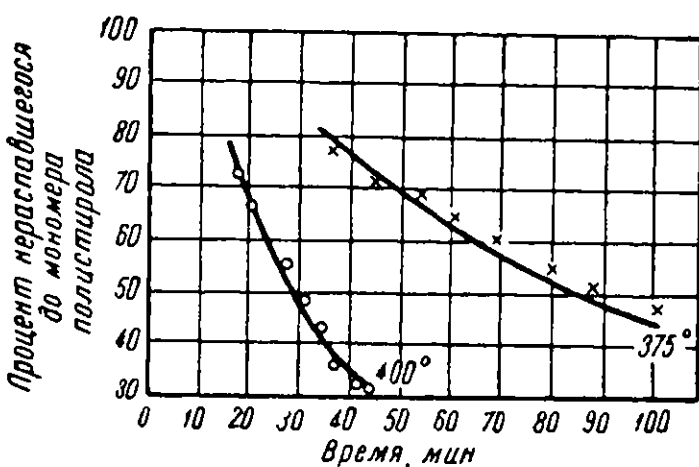


Рис. 65. Деполимеризация полистирола³¹ в атмосфере азота при 375 и 400°

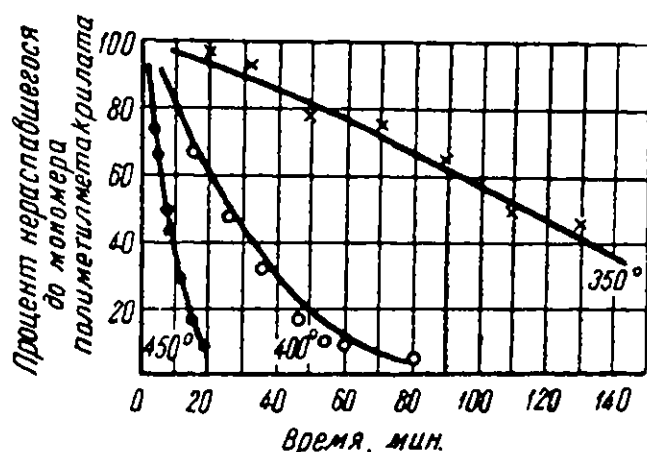


Рис. 66. Деполимеризация полиметилметакрилата³¹ в атмосфере азота при 350, 400 и 450°

Таблица 24

Деполимеризация полистирола* в присутствии кислорода³¹

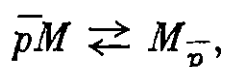
200°, $K_{\text{ср}} = 0.06$			250°, $K_{\text{ср}} = 0.17$			300°, $K_{\text{ср}} = 0.40$		
$U_{\text{опытн.}}$	$U_{\text{вычисл.}}$	Время, часы	$U_{\text{опытн.}}$	$U_{\text{вычисл.}}$	Время, часы	$U_{\text{опытн.}}$	$U_{\text{вычисл.}}$	Время, часы
94.0	95.5	2	88	92.5	2	95.0	98.5	0.25
92.5	95.0	4	74	79.0	4	91.2	95.4	0.50
91.0	88.0	7	69	57.7	7	90.4	90.4	0.75
81.0	78.5	10	36	36.0	10	85.8	85.8	1.00
72.5	72.5	12	29	30.0	12	70.4	60.8	2.00
57.5	61.0	16	25	22.0	16	51.2	45.0	3.00

* Исходный полистирол имел коэффициент полимеризации 4000.

Из этого следует, что полистирол, несмотря на отсутствие двойных связей, достаточно быстро окисляется уже при 200°.

На сравнительно малую прочность цепей полистирола указывает также и то обстоятельство, что энергия активации деполимеризации даже в атмосфере азота примерно вдвое меньше энергии активации для обычных низкомолекулярных углеводородов.

Ватинов, Кубеко и Марей³¹ считают, что реакция деполимеризации противоположна реакции роста цепей и может протекать в процессе полимеризации. Они рассматривают эти два процесса, как обратимую реакцию



где $\bar{p}$ — средний коэффициент полимеризации;

$M_{\bar{p}}$ — молекула с коэффициентом полимеризации $\bar{p}$;

M — мономерная молекула.

Таблица 25

Деполимеризация полистирола* в атмосфере азота³¹

300°, $K_{\text{ср}} = 38 \cdot 10^{-4}$			375°, $K_{\text{ср}} = 0.14$			400°, $K_{\text{ср}} = 0.038$		
$U_{\text{опытн.}}$	$U_{\text{вычисл.}}$	Время, мин.	$U_{\text{опытн.}}$	$U_{\text{вычисл.}}$	Время, мин.	$U_{\text{опытн.}}$	$U_{\text{вычисл.}}$	Время, мин.
99.1	99.1	100	77.5	70.0	37	73.0	73.7	16.0
98.2	98.7	200	75.2	75.6	41	70.0	70.8	18.5
97.3	97.2	300	72.0	73.0	45	67.0	67.4	20.5
96.2	95.0	400	70.5	70.9	49	63.0	63.0	22.5
95.5	93.2	500	68.5	69.0	53	61.0	58.0	24.5
93.0	92.0	600	66.2	66.3	55	55.0	53.6	26.5
90.0	90.6	700	64.0	64.3	60	51.0	49.8	28.5
89.0	89.5	800	61.7	63.0	64	48.0	47.0	30.0
88.5	88.5	900	59.5	58.0	68	45.0	43.0	31.0
87.5	87.5	1000	57.2	56.4	73	43.0	41.8	33.5
—	—	—	55.0	52.0	79	38.4	39.0	35.5
—	—	—	52.0	49.0	87	36.0	37.0	37.0
—	—	—	48.0	45.0	101	35.0	34.0	39.0
—	—	—	—	—	—	33.4	33.4	41.0

* Исходный полистирол имел коэффициент полимеризации 4000.

Таблица 26

Деполимеризация полиметилметакрилата* в атмосфере азота³¹

350°, $K_{\text{ср}} = 0.011$			400°, $K_{\text{ср}} = 0.05$			450°, $K_{\text{ср}} = 0.165$		
$U_{\text{опытн.}}$	$U_{\text{вычисл.}}$	Время, мин.	$U_{\text{опытн.}}$	$U_{\text{вычисл.}}$	Время, мин.	$U_{\text{опытн.}}$	$U_{\text{вычисл.}}$	Время, мин.
96.0	95	20	82.5	84	10	—	76.5	4.0
92.5	90	30	77.0	78	12	67.5	67.5	5.5
79.0	80	50	67.5	63	16	55.0	50.0	7.5
72.5	70	70	59.0	59	20	45.0	42.5	9.0
62.5	60	90	47.0	47	26	30.0	27.5	12.0
50.0	50	110	39.0	39	30	17.5	20.0	11.4
45.0	42	130	31.5	32	35	10.0	12.5	17.5
35.0	37	140	29.0	26	40	—	—	—

* Исходный полиметилметакрилат имел коэффициент полимеризации 600.

На этом основании теплота реакции равна 230 кал/моль, что весьма близко к значению, полученному при сжигании. Теплота сгорания полистирола составляет 9.831 кал/г, а теплота сгорания стирола 10.041 кал/г. Отсюда теплота реакции равна 0.21 кал/г, что составляет 21.9 кал/моль. Исходя из этого, они приходят к выводу, что всегда наряду с процессом полимеризации идет также процесс деполимеризации, сводящийся к разрушению полимерных молекул. То обстоятельство, что обычно при низких температурах мы наблюдаем в основном процесс полимеризации, обуславливается сравнительно высокой энергией активации деполимеризации. Однако именно ввиду большой энергии активации скорость реакции деполимеризации имеет гораздо больший температурный коэффициент. Поэтому при высоких температурах скорость деполимеризации становится больше, чем скорость роста, и разрыв полимерных цепей является более вероятным, чем соединение мономерных молекул. Ватинов, Кобеко и Ма-

Вообще легче деполимеризуются соединения, содержащие четвертичный атом углерода (или гетероатом) в цепи полимера. Так, полиметилметакрилаты (или полиоксиметилены) деполимеризуются в соответствующий мономер более удовлетворительно, чем полиакрилаты.

Реакции полимеризации и деполимеризации нужно рассматривать как разные реакции. Энергия активации для полимеризации стирола равна 30 кал, а для деполимеризации полистирола, по данным Ватинова, Кубеко и Марей,³¹ 21.9—23 кал. Реакции, отличающиеся в энергии активации на 7—8 кал, могут быть рассматриваемы как обратимые, хотя, строго говоря, деполимеризация не является обратной полимеризации.

В случае деполимеризации важны следующие факторы: химическая структура полимера, метод его образования, его молекулярный вес, скорость и температура реакции, влияние катализаторов, крекирование уже частично крекированного вещества и наличие ингибиторов, предотвращающих полимеризацию мономера.

В табл. 27 приведены температуры деполимеризации различных веществ.

Следует отметить, что приведенные цифры сугубо ориентировочны, так как большое влияние при этом оказывает молекулярный вес полимера: чем он больше, тем ниже температура начала разложения. Интересно отметить также влияние природы полимера на выход мономера.

В табл. 28 показан выход мономера в процентах от исходного полимера.

Таблица 28

Влияние структуры полимера на выход мономера³⁶

Полимер	Выход мономера, %	Примечание
Полиметилметакрилат	90—95	Низкомолекулярный полимер; получен при обработке метилстирола конц. H_2SO_4 при 0°
Поли- α -метилстирол	18—19	
Полидихлорстирол	60—70	
Поли- m -трифторметилстирол . . .	65	
Полистирол	60—65	
Сополимер стирола и малеинового ангидрида	11—12	Выход вычислен по отношению полученного стирола к стиролу, входящему в состав полимера
Сополимер стирола и метилметакрилата	66	

Интересно отметить, что полиметилметакрилат деполимеризуется гораздо лучше, чем полистирол. Сополимер стирола и малеинового ангидрида дал очень малый выход стирола.

Большую роль играет способ образования полимера. Так, полимер α -метилстирола должен деполимеризоваться с лучшим выходом, чем полистирол, вследствие наличия четвертичного атома углерода. Низкий выход, приведенный в табл. 28, объясняется тем, что был взят низкомолекулярный полимер α -метилстирола, полученный при помощи серной кислоты.

Полистирол, приготовленный в четыреххлористом углероде, дает низкий выход мономера. При этом выделяется хлористый водород, что указывает на вступление растворителя в состав полимера.

Влияние молекулярного веса на выход продуктов деполимеризации тесно связано со способом образования полимера, причем эта связь не всегда ясна. Вероятно, играет роль то, что низкомолекулярные полимеры получаются при условиях (растворитель, температура, тип катализатора и т. п.), которые изменяют структурную природу полимера.

Отмечено, что высшие полимеры (мол. вес $> 20\,000$) дают лучший выход мономера, чем низшие полимеры (мол. вес $< 20\,000$) (табл. 29).

Т а б л и ц а 29

Влияние молекулярного веса полистирола на выход мономера³⁶

Мол. вес по вязкости	Выход мономера, %	Мол. вес по вязкости	Выход мономера, %
3 680	52	60 000	55
4 670	48	169 000	62
5 700	49	190 000	63
7 000	51	Свыше 200 000	67
37 000	62		

Точно так же при быстром нагревании полимера до высокой температуры получаются более высокие выходы мономера, чем при медленном нагревании при более низкой температуре. В последнем случае продукты более сложной структуры являются еще стабильными и могут еще вступать в соединение с мономерным стиролом. Они только относительно медленно деполимеризуются до стирола. Так, при деполимеризации полистирола наряду с мономерным стиролом образуются 1,3-дифенилпентан и 1,3-дифенилбутен.^{37,38} Когда полистирол нагревался в автоклаве при 400° 12 час., то после открытия реактора совершенно не было обнаружено присутствия стирола, и он также не был получен при деполимеризации в обычных условиях того стеклообразного хрупкого продукта, который был найден в автоклаве.³⁶ Это указывает на то, что при образовании мономера протекают побочные реакции, приводящие к продуктам промежуточного молекулярного веса, которые ведут себя при нагревании совершенно по-иному, чем исходный полимер. Поэтому целесообразно возможно быстрее проводить деполимеризацию и выводить продукты из зоны высокой температуры.

В случае стирола и других карбоцепных соединений применение катализаторов и разбавителей (алюминий, песок, едкий натр, железные стружки, стеклянная вата, церезин, жидкое стекло), повидимому, не дает никакого повышения выхода мономера, а иногда (в случае хлористого алюминия) даже понижает выход. Катализаторы, применяемые при крекировании нефти, оказались также не эффективными.³⁶

В противоположность этому Шорыгин и Смольянинова²⁹ нашли, что в случае гетероцепных соединений, таких, как полиэферы из себациновой кислоты и гликоля или дигликоля, а также из 14-гидрокси-12-окситетрадеканкарбоновой кислоты, скорость деполимеризации резко возрастает при наличии таких катализаторов, как фосфорная кислота, хлористое олово или хлористый магний. В этом случае, так же как и в случае других полиэфиров, образуются макроциклические эфиры.³⁹ Деполимеризация в системе с возвратом неполностью крекированного продукта обратно не дает повышения выхода мономера, но представляет то преимущество, что мономер получается более чистым. Атмосфера, не содержащая кислорода, и прибавление ингибиторов в приемник полезны тем, что предохраняют

мономер от полимеризации. Пониженное давление не дает никакого эффекта в случае стирола и заметно повышает выход в случае таких, более высококипящих продуктов, как хлорстиролы.³⁶

Нужно еще раз подчеркнуть, что деполимеризация, т. е. деструкция полимера до мономера, происходит лишь с такими соединениями, которые не содержат групп, могущих вступать в химические превращения при этих и более низких температурах. Если подобные группы имеются, то значительно ниже той температуры, при которой возможна деполимеризация, происходят реакции, коренным образом изменяющие природу исходного полимера и поэтому исключающие возможность деполимеризации. Такими активными группами являются OH, OR, Cl, Br, F (при наличии водорода) и некоторые другие. Эти группы начинают отщепляться в виде галогидоводорода, воды, спирта и тому подобных соединений уже при сравнительно невысоких температурах (часто до 200°).

Поэтому в результате пиролиза этих веществ получается более или менее сложная смесь продуктов глубокого разложения. По этим продуктам лишь очень редко можно сделать какой-либо вывод о строении исходного высокомолекулярного соединения. К числу таких веществ относятся: целлюлоза, крахмал, белки, поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, многие полиамиды и полиэферы, полимерные простые виниловые эфиры, эфиры целлюлозы, лигнин, поливиниловый спирт и др.

В заключение следует отметить, что чистые случаи термической деструкции встречаются редко; обычно ей сопутствует химическая деструкция (окисление, гидролиз и т. п.). Вместе с тем все другие виды деструкции сильно ускоряются при повышении температуры.

Фотохимическая деструкция

При действии световой энергии на высокомолекулярные соединения происходит более или менее глубокое изменение последних, степень кото-

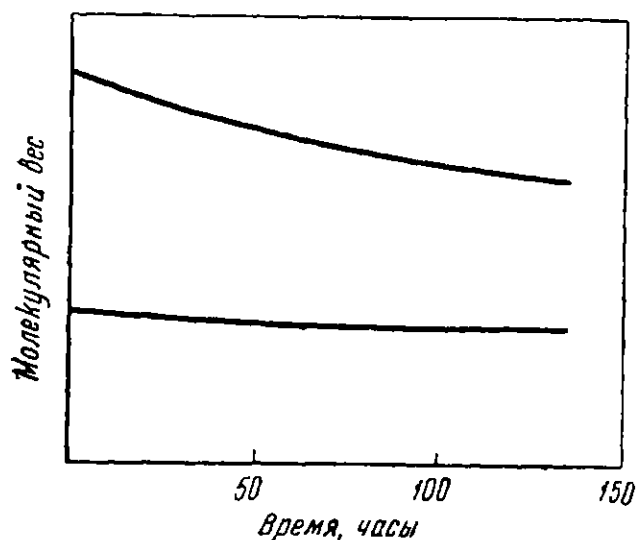


Рис. 67. Деструкция ацетобутирата целлюлозы при действии ультрафиолетовых лучей⁴³

рого находится в зависимости от интенсивности облучения, длины волны, строения испытуемого полимера и условий проведения опыта. Так, Догадкин и Панченков⁴⁰ показали, что при освещении растворов каучука кварцевой лампой в атмосфере азота происходит сильная деструкция. В случае полибутадиена Жуков, Комаров и Сибирякова⁴¹ нашли, что при освещении его солнечным светом при комнатной температуре происходит превращение в гель. Павлушина⁴² нашла, что наиболее активными являются волны с длиной менее 4000 Å. При этом процесс протекает в две стадии: в первой происходит деполимеризация и падение вязкости, во вто-

рой стадии активированные молекулы полимеризуются друг с другом, образуя трехмерный полимер, не растворимый в бензоле. При освещении каучука ультрафиолетовыми лучами с длиной волны короче чем 4000 Å в вакууме, он превращается в нерастворимый продукт и выделяет водород.⁴³ При повышенной температуре (150°) происходит деполимеризация (фотолиз) и образуется изопрен.

При освещении ультрафиолетовыми лучами ацетобутирата целлюлозы происходит деструкция, и понижается молекулярный вес продукта.⁴⁴ При этом отмечается, что наибольшая деструкция имеет место для наиболее высокомолекулярных фракций, как это видно по кривым понижения вязкости (рис. 67).

Растворы метилцеллюлозы в диоксане при освещении ультрафиолетовым светом претерпевают сильную деструкцию.¹² Так, у одного образца

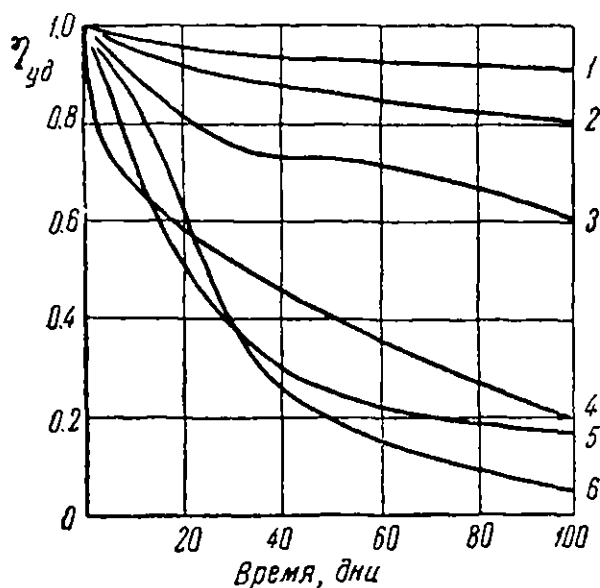


Рис. 68. Деструкция раствора полибутадиена при комнатной температуре в атмосфере различных газов на свету и в темноте.⁴⁵

1 — чистый азот в темноте; 2 — углекислота в темноте; 3 — воздух в темноте; 4 — чистый азот на свету; 5 — углекислота на свету; 6 — воздух на свету

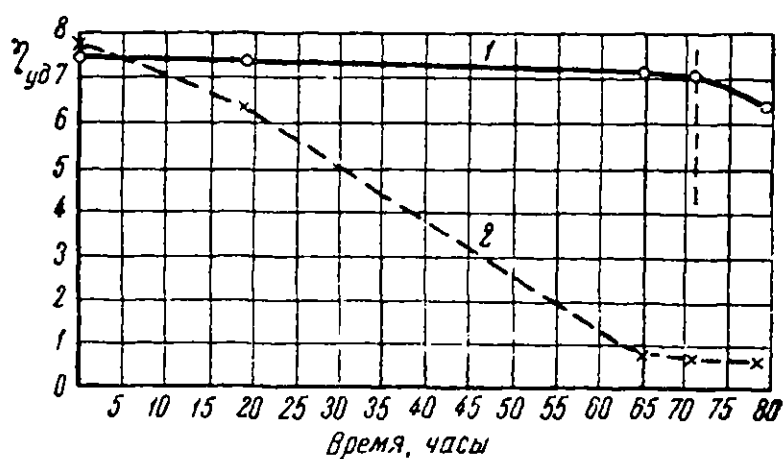


Рис. 69. Окислительная деструкция каучука.⁴⁷

1 — раствор в темноте; 2 — освещенный раствор

метилцеллюлозы в результате этого коэффициент полимеризации понизился от 762 до 190, т. е. в 4 раза.

В заключение отметим, что многие деструктивные процессы, как расщепление полистирола бромом или монохлористой серой, окисление каучука или балаты кислородом воздуха, очень чувствительны к свету,

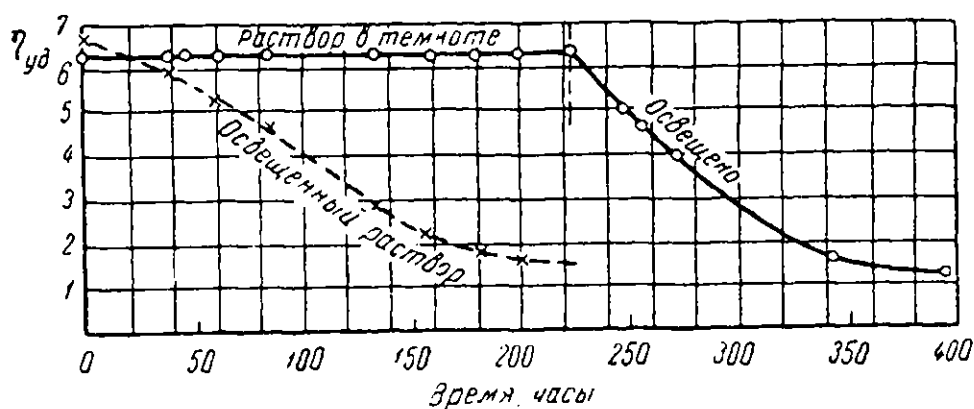


Рис. 70. Окислительная деструкция балаты⁴⁷.

а в некоторых случаях подобные реакции вообще не идут в темноте. По наблюдениям Догадкина и Виноградовой,⁴⁵ скорость процессов окисления каучука на свету возрастает во много раз (рис. 68).

Маргаритов⁴⁶ нашел, что растворы каучука в присутствии хинона при освещении претерпевают деструкцию. Каучук легко окисляется кислородом воздуха, будучи освещен, и почти совершенно не изменяется в темноте⁴⁷ (рис. 69). Что в этом случае совершенно отсутствуют какие-либо другие влияния, видно на примере балаты, где раствор, находившийся

в темноте и неподдававшийся окислению в течение 250 час., стал сильно окисляться, как только был освещен, и в таком же темпе, как и исходный раствор, стал понижать свою вязкость ⁴⁷ (рис. 70).

Деструкция электрическим разрядом

Электрический разряд может являться весьма эффективным деструктирующим агентом. Так, растворы каучука при действии электрического разряда претерпевают циклизацию и деструкцию. ⁴⁸ При этом молекулярный вес каучука через 1 час падает до 2500, а через 8 час. до 750.

4. ДЕСТРУКЦИЯ ПОД ВЛИЯНИЕМ ХИМИЧЕСКИХ АГЕНТОВ

Один из важных видов деструкции — расщепление макромолекул под влиянием различных химических реагентов. Несмотря на обилие этих реагентов, их можно сгруппировать по характеру действия в три группы: окислители, омыляющие агенты и остальные агенты. Поэтому и химическую деструкцию мы рассмотрим в этих трех ее разновидностях в соответствии с характером действия применяемых реагентов. При этом следует иметь в виду нередкое одновременное сочетание различных типов химических реакций, часто осложняемое воздействием таких физических влияний, как свет, нагревание и т. п., что может сильно затемнить общую картину.

Окислительная деструкция

Устойчивость к действию окислителей зависит от наличия легкоокисляющихся групп в составе макромолекулы. Так, полистирол, поливинилхлорид и тому подобные соединения очень устойчивы к действию окислителей. ⁴ Они совершенно не изменяются при действии на них кислорода воздуха как в растворенном, так и в твердом виде. Лишь такие энергичные окислители, как перманганат калия, хромовая смесь, крепкая азотная кислота, бром, хлористая сера, озон, надбензойная кислота и другие при длительном воздействии разрушают макромолекулы полистирола и подобных ему соединений.

При действии озона на раствор полистирола в четыреххлористом углеороде наблюдается быстрое падение вязкости. ⁴⁹ Под конец, когда распад составлял 72%, раствор превратился в студень вследствие образования трехмерных молекул, связанных озонными мостиками. После разложения озонида водой была выделена полиакриловая кислота.

Довольно сильное расщепление полистирола наблюдается при действии надбензойной кислоты на раствор полистирола в четыреххлористом углеороде. ⁵⁰ Бензольный раствор полистирола окисляется раствором перманганата калия, ⁵⁰ образуя кислоты с молекулярным весом от 7000 до 150 000.

Расщепление полистирола достигается довольно легко также при действии брома. При этом отмечено резкое отличие в скорости деструкции на свету и в темноте. В первом случае реакция протекает значительно быстрее. ⁵⁰ На рис. 71 изображена кривая деструкции двух образцов полистирола (с мол. весом 440 000 и 23 000) под влиянием брома на свету и в темноте. При этом отмечается такое интересное явление, что если в реакцию добавить сулему, то происходит сильное ускорение деструкции в темноте, как это видно на рис. 72, где изображена деструкция образца полистирола с мол. весом 180 000 под действием брома с добавлением сулемы (3) и без нее (4). ⁵⁰

При сопоставлении этих данных видно, что для более высокомолекулярного исходного полистирола скорость реакции и степень деструкции значительно выше, чем у более низкомолекулярного образца. Особенно от

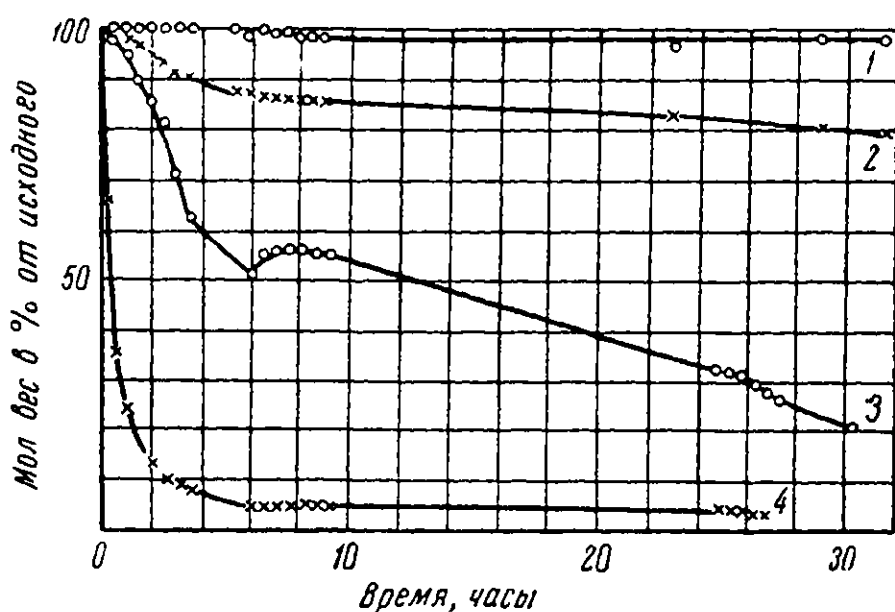


Рис. 71. Деструкция полистирола под влиянием брома.⁵⁰

1 — $M = 23\,000$ в темноте; 2 — $M = 23\,000$ на свету;
3 — $M = 440\,000$ в темноте; 4 — $M = 445\,000$ на свету

четливо это видно, если сравнить эти кривые с кривой 2, изображенной на рис. 73 для полистирола с мол. весом 23 000. Деструкция в последнем случае совсем невелика и составляет всего лишь 20%. Для полистирола с мол. весом 180 000 она была 80%, а у продукта с мол. весом 440 000 достигала 96%.

Интересно отметить, что ускоряющее влияние света на деструкцию полистирола еще более резко проявляется при действии монохлористой серы, как это видно на рис. 73. В этом случае в темноте совершенно не происходит никакой деструкции⁵⁰ (кривая 2).

Коршак, Колесников и Харчевникова⁵¹ нашли, что полифениленэтил претерпевает деструкцию только под влиянием хромовой смеси, образуя, в конце концов, терефталевую кислоту.

Еще более устойчивым к действию окислителей даже при нагревании являются политетрафторэтилен и подобные ему соединения. Напротив, если в макромолекуле имеются такие способные к окислению группы, как гидроксил, двойная связь, альдегидная группа, то эти соединения оказываются очень чувствительными к действию различных окислителей, особенно в растворах и в меньшей степени — в твердом виде. При нагревании они крайне легко окисляются даже кислородом воздуха. К числу таких легко окисляющихся соединений относятся полибутадиен, каучук, целлюлоза и др.

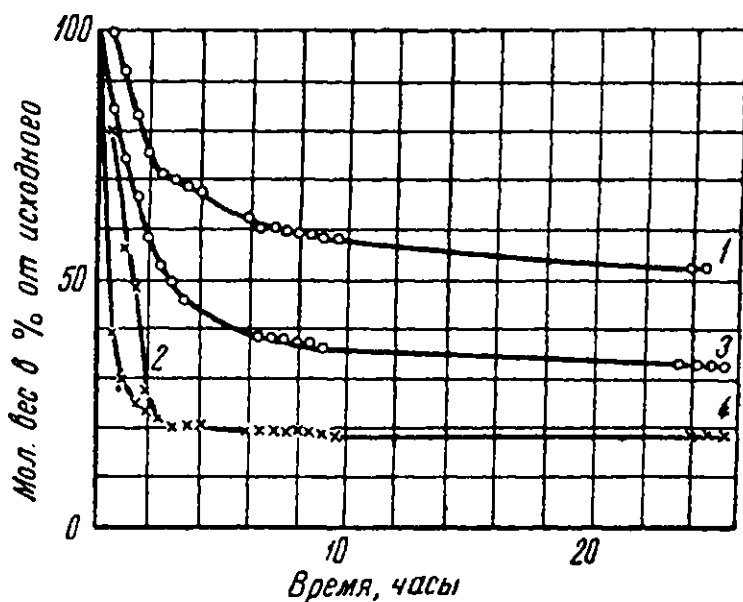


Рис. 72. Деструкция полистирола⁵⁰ с мол. весом 180 000 под влиянием брома в растворе CCl_4 при 0° .

1 — в темноте; 2 — на свету; 3 — в темноте при добавлении сулемы; 4 — на свету при добавлении сулемы

Лебедев⁵² впервые нашел, что термополимер бутадиена при действии озона образует озонид, при нагревании с водой превращающийся в янтарную кислоту и янтарный альдегид, чем было доказано сочетание молекул бутадиена только в положении 1,4.

Гарриес при озонировании естественного каучука нашел, что после разложения озонида образуются левулиновая кислота и левулиновый альдегид.⁵³ Такие же результаты были им получены при озонировании термополимера изопрена.

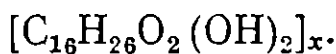
Полимер бутадиена, полученный при помощи натрия, был подвергнут озонированию Якубчиком, Жабиной и Мальцевой:⁵⁴ после разложения озонида получены лишь небольшие количества янтарной кислоты и ее альдегида, затем формальдегид и карбоновые кислоты неизвестного строения. На этом основании было сделано заключение, что в этом полимере преобладают остатки бутадиена, связанные в положении 1,2.

Эмульсионный полимер бутадиена также был подвергнут озонированию. После разложения озонида были выделены янтарная кислота и ее альдегид, бутан-1,2,4-трикарбоновая кислота, высшие нейтральные эфиры, формальдегид, муравьиная кислота и окись углерода.⁵⁵ Исходя из этого, сделан вывод, что на долю продуктов присоединения в положении 1,4 приходится свыше 40%, а остальная часть эмульсионного полимера образована присоединением в положение 1,2.

При озонировании полихлоропрена Клебанский и Васильева⁵⁶ получили янтарную кислоту с выходом свыше 90%, что указывает на наличие в составе полимера не менее 95% структурных единиц, связанных в положении 1,4.

Каган и Сухарева⁵⁷ исследовали окисление естественного и синтетического каучука в растворе при действии перекиси водорода.

При этом наблюдалось образование продукта окисления, имевшего состав, отвечавший формуле



Каучук легко окисляется также перманганатом калия. Если раствор каучука в бензоле или четыреххлористом углероде обрабатывать перманганатом калия, то происходит резкое падение вязкости.⁵⁸

Такие окислители, как азотная кислота, окислы азота, перекись бензоила,⁵⁸ нитрозобензол⁵⁹ и другие,⁶⁰ также сильно разрушают каучук. На рис. 74 показано падение вязкости раствора натурального каучука при действии перекиси бензоила.⁵⁸

Особенно важно отметить способность каучука окисляться кислородом воздуха.⁶⁰ Кофман и Перминов⁶¹ нашли, что синтетический каучук за 17 суток пребывания на воздухе увеличил свой вес на 0.07%, а взятый

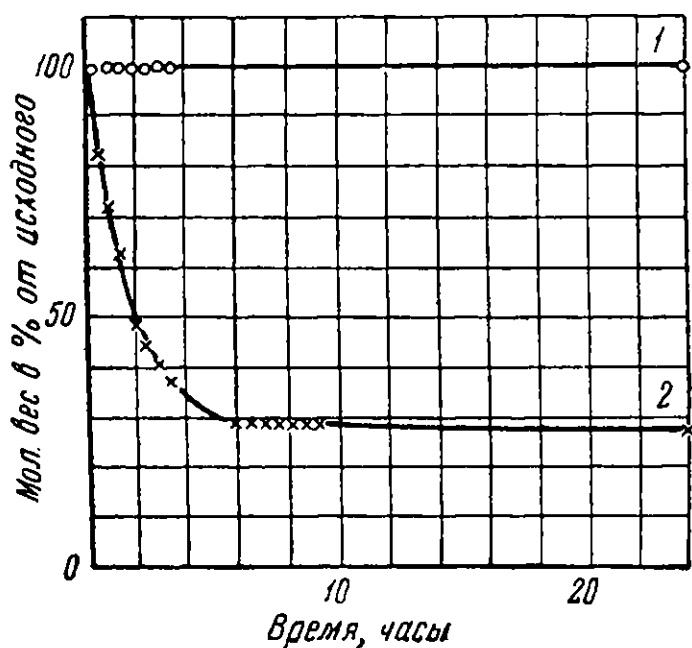


Рис. 73. Деструкция полистирола с мол. весом 180 000 при помощи монохлористой серы.⁶⁰

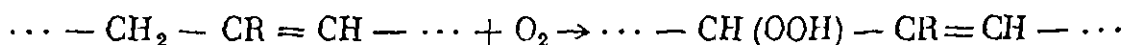
1 — в темноте; 2 — на свету

в виде мелких крошек — на 0.19%. Особенно быстрое поглощение кислорода происходило при вальцевании каучука. При этом за 1 час поглощалось свыше 3% кислорода. Поэтому уже при растворении каучука в атмосфере воздуха происходит сильное падение вязкости, свидетельствующее о наличии значительной деструкции. Еще энергичнее происходит последний процесс при нагревании. Жуков, Комаров, Вальтер и Грибова⁶² нашли, что при нагревании растворов натрийбутадиенового каучука выше 100° происходит резкое падение вязкости вследствие окисления. Так, каучук с молекулярным весом 140 000 при нагревании 400 час. в атмосфере кислорода снизил свой молекулярный вес до 11 700.⁸

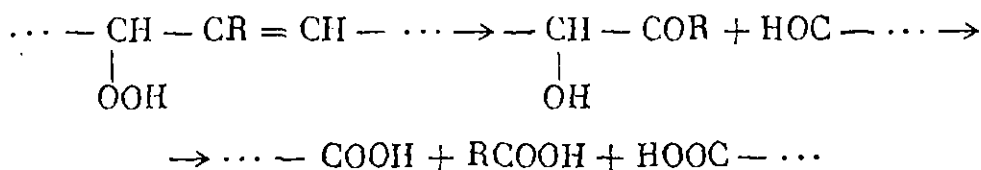
По данным Догадкина,⁶³ процесс пластикации натурального каучука имеет место только в присутствии кислорода воздуха; при этом происходят: повышение растворимости, уменьшение прочности и другие явления, характерные для процессов деструкции.

При вулканизации наряду со взаимодействием каучука с вулканизующим агентом имеет место также взаимодействие с содержащимся в резиновой смеси кислородом, что является одной из причин открытого Догадкиным явления «оптимума вулканизации»⁶⁰ (см. стр. 408—409). Догадкин⁶⁴ показал, что проведение процесса вулканизации в условиях полного исключения кислорода из вулканизуемой смеси приводит к исчезновению явления оптимума вулканизации, что дает прямое доказательство выдвинутого Догадкиным объяснения этого явления.

Механизм окислительной деструкции каучука можно объяснить следующим образом. Первый этап реакции каучука с кислородом, как и у других углеводородов, состоит, согласно перекисной теории Баха, ⁶⁵ в образовании перекиси или гидроперекиси. Гидроперекись может образоваться за счет метиленовой группы ⁶⁶



Получившаяся гидроперекись очень неустойчива и способна к различным реакциям, из которых важнейшая — разложение с обрывом углеродной цепи



Наряду с ней образуется также и циклическая перекись, разлагающаяся тоже с обрывом цепи

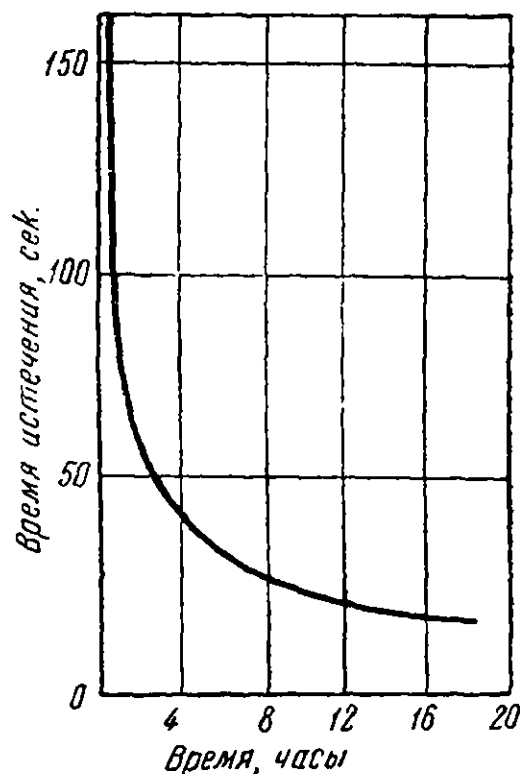
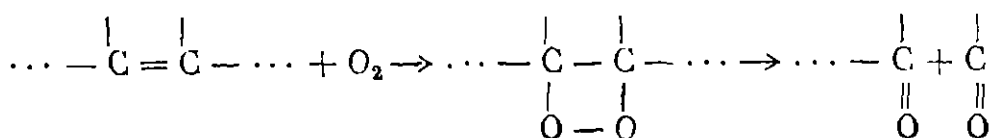
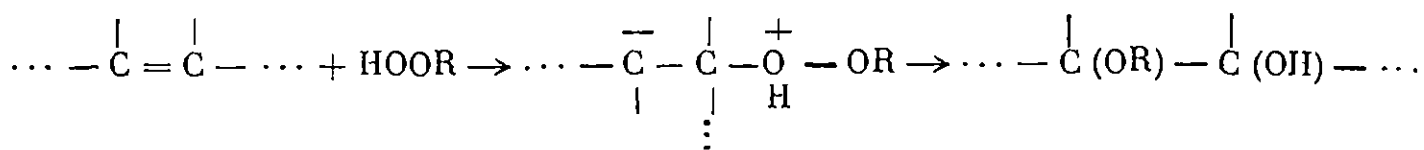


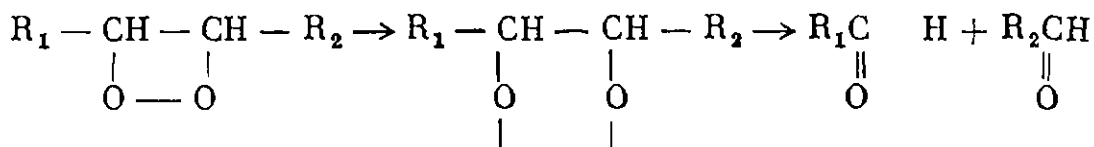
Рис. 74. Деструкция каучука под влиянием перекиси бензоила ⁵⁸

Параллельно с этими деструктивными процессами возможно сшивание молекул в результате реакции гидроперекиси с неизменной молекулой каучука



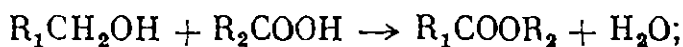
где R — остаток другой молекулы.

В первоначальной стадии окисления каучука укорачиваются цепи, вследствие чего падает молекулярный вес и в соответствии с этим прочность, повышаются пластичность, липкость и растворимость. Догадкин объяснил это как следствие распада перекисных соединений по следующей схеме: ⁶⁷

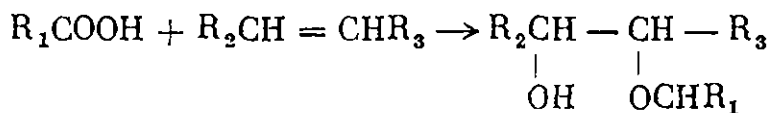


В первой стадии окисления, когда имеет место укорочение цепей, количество поглощенного кислорода не превосходит 2—5%. При дальнейшем действии кислорода происходят противоположные изменения: размягчившийся, липкий каучук становится жестким, растворимость его в неассоциированных жидкостях уменьшается. Отсюда Догадкин делает вывод, что процесс идет значительно сложнее, так как в продуктах его обнаружены не только альдегиды и кетоны, предусматриваемые этой схемой, но и гидроксильные и карбоксильные группы, эфиры и эпоксиды. Это происходит вследствие следующих реакций: ⁶³

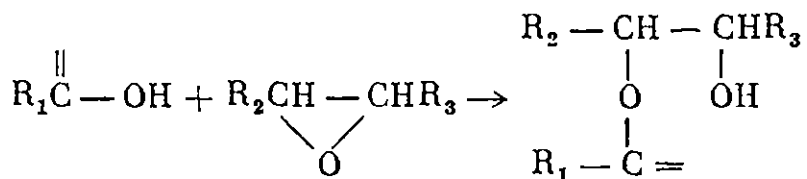
а) этерификации при взаимодействии гидроксильных и карбоксильных групп



б) взаимодействия карбоксильных групп с двойными связями



в) взаимодействия гидроксильных и эпоксидных групп друг с другом



Необходимые для этих реакций карбоксильные, гидроксильные и эпоксидные группы накапливаются в первых стадиях окисления, и их наличие показано Догадкиным и Панченковым.⁴⁰

Существенным фактором для протекания этих вторичных реакций является повышенная температура. По данным Догадкина,⁶³ при 150° превращение в твердый, нерастворимый продукт происходит при поглощении от 10 до 12% (т. е. 0.22—0.27 молей O₂ на группу с C₅H₈), а при 80° для этого необходимо от 22 до 24% кислорода.

Как показали Сандомирский и Догадкин,⁶⁸ а также Догадкин, Тарасова и Пасынский,⁶⁹ при обработке на воздухе нерастворимого натрийбутидиенового каучука происходит его окисление и деструкция, в результате которой он становится растворимым. Кажущаяся энергия активации этого

процесса, по Догадкину,⁶⁴ равна 27 200 кал/моль. При этом от всей массы отрываются не отдельные молекулярные цепи, а целые куски, форма которых более или менее приближается к сферической; поэтому не происходит значительного изменения вязкости растворов в процессе этой деструкции.

Как показали Догадкин, Кармин и Гольдберг,⁷⁰ при вулканизации каучука происходит его окисление, в результате которого имеет место значительная окислительная деструкция каучука. Процесс приводит к уменьшению прочности каучука и, таким образом, действует в направлении, обратном вулканизации, увеличивая растворимость.

Важная особенность окислительной деструкции каучука — большая чувствительность этого процесса к свету, под влиянием которого резко ускоряются окислительные процессы (см. стр. 107).

Весьма чувствительной к действию окислителей, как указывает Шорыгин, является также целлюлоза.⁷¹ Давно известно, что под влиянием окислителей происходит деструкция целлюлозы и превращение ее в так называемую оксигеллюлозу. Эти процессы изучались различными учеными. Так, Настюков⁷² исследовал процесс окисления целлюлозы хлорной известью и перманганатом калия. Другими учеными исследовано действие весьма большого числа других окислителей.⁷¹

Весьма важным вопросом является окисление целлюлозы под влиянием кислорода воздуха. Обычно окисление происходит легко в присутствии щелочи. Пропитанная щелочным раствором целлюлоза легко окисляется на воздухе и деструктируется. Кинетика окисления алкалицеллюлозы была изучена Липатовым.⁷³ Этот процесс используется в производстве вискозного шелка.

При сплавлении целлюлозы с едким кали при доступе воздуха получается щавелевая кислота с выходом до 90%.⁷¹

Весьма склонной к окислению оказывается целлюлоза в растворе. Давно отмечено, что медноаммиачные растворы целлюлозы постепенно понижают свою вязкость вследствие окислительной деструкции. Однако Штаудигенгер считал, что окисление происходит под действием медноаммиачного соединения, так как при продолжительном стоянии такого раствора наблюдалось выпадение осадка закиси меди.⁷⁴ Ошибочность этого взгляда доказали Голова,⁷⁵ а также Голова и Иванов,⁷⁶ установившие, что хотя эти определения проводились в атмосфере азота, однако этот азот содержит 0.3—2% кислорода. Этого количества кислорода уже достаточно для значительной деструкции целлюлозы. Голова и Иванов применили тщательную очистку азота и удаляли воздух из медноаммиачного раствора и из гистологических каналов целлюлозы в специально сконструированном аппарате в условиях высокого вакуума. Молекулярный вес природной целлюлозы, определенный таким образом, оказался наиболее высоким из всех найденных в последнее время и равен около 2.5 млн. Выяснилось, что введение кислорода в сосуд приводило к падению молекулярного веса целлюлозы. Голова и Иванов нашли, что имеется соответствие между количеством кислорода в реакционном сосуде и степенью окислительной деструкции целлюлозы, что показано на рис. 75. Как видно из этого рисунка, в случае целлюлозы влияние кислорода на ее макромолекулы очень велико, и его нельзя не учитывать во всех процессах химической переработки целлюлозы.^{77,78}

Иванов и Каверзнева⁷⁹ исследовали процесс окисления целлюлозы кислородом воздуха в медноаммиачном растворе. При этом было установлено образование уксусной и муравьиной кислот, а также уоновых кислот. Эритроновая кислота, глиоксаль и кетоальдегиды не были обнаружены.⁸⁰ На этом основании авторы отвергают следующую схему

окисления целлюлозы, предложенную Штаудингером:

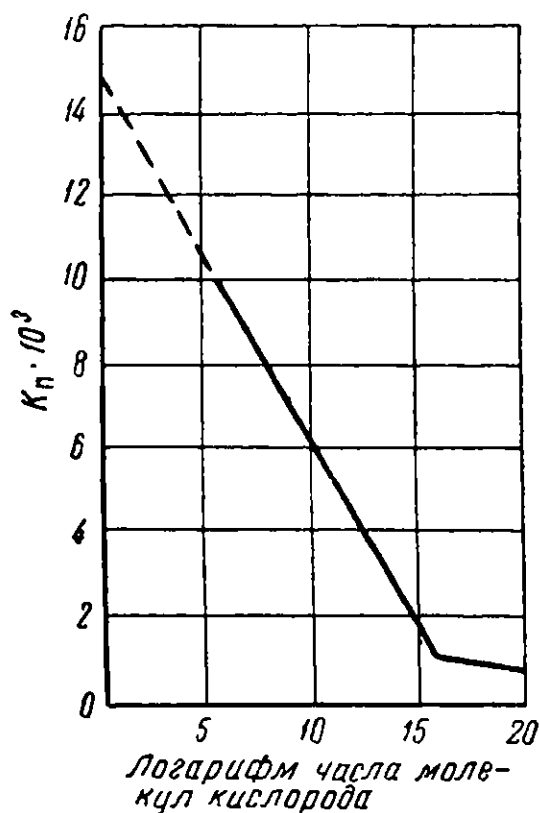
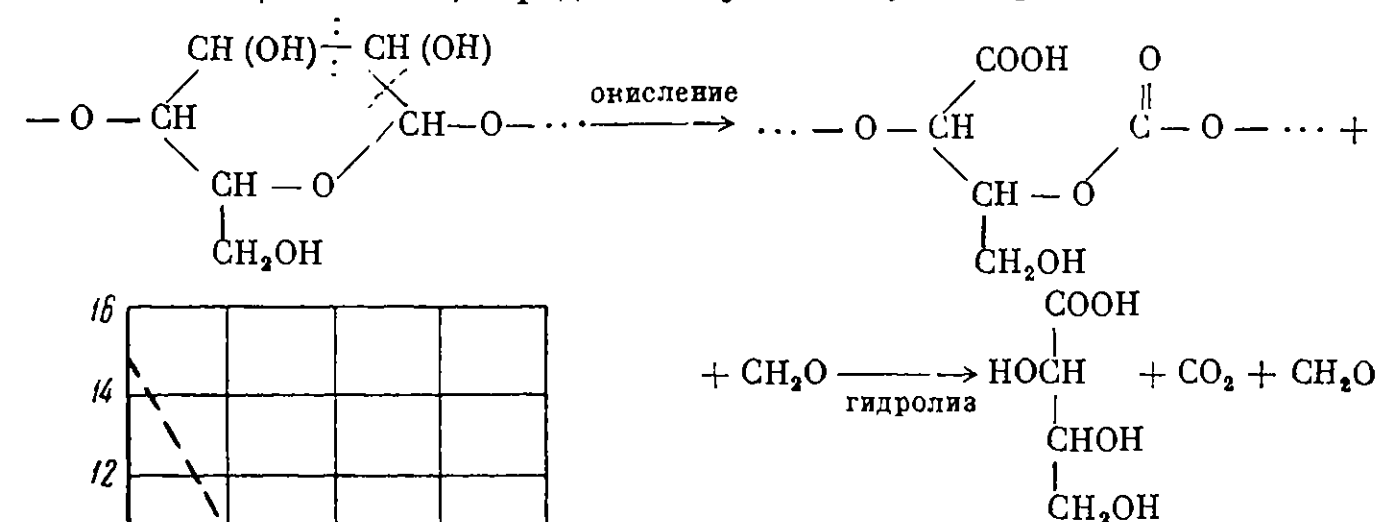
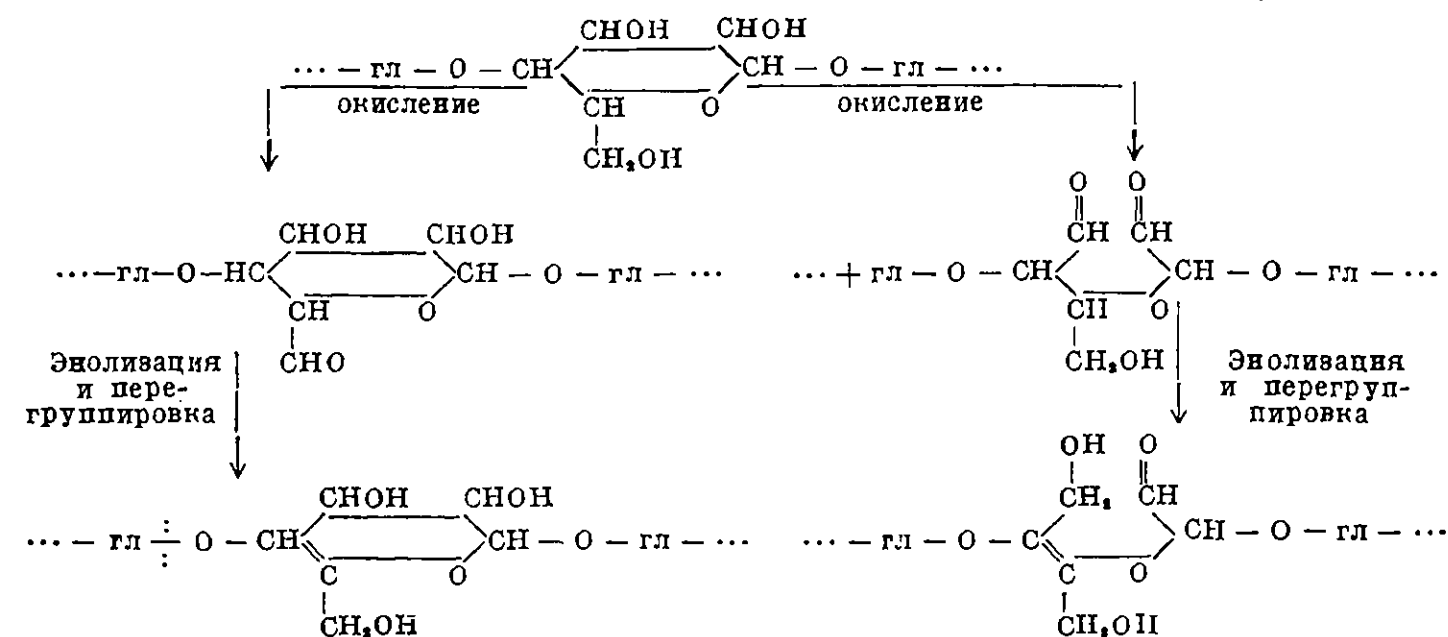


Рис. 75. Окислительная деструкция целлюлозы ⁷⁶

Иванов и Каверзнева ⁸¹ нашли, что при 15° окислению подвергается один глюкозный остаток на 30, находящихся в цепи целлюлозы. На основании полученных результатов они считают, что окисление глюкозных остатков начинается с шестого атома углерода. ⁸² В подтверждение этого взгляда Каверзнева и Иванов ⁸³ заместили атом водорода в гидроксильной группе шестого атома углерода на тритильный остаток и получили трифенилметильный эфир целлюлозы, который оказался весьма устойчивым к окислению. Роговин, Трейвас и Яшунская ⁸⁴ нашли, что альгиновая кислота (полиманнуроновая) в медно-аммиачном растворе деструктируется

кислородом воздуха с такой же интенсивностью, как и целлюлоза.

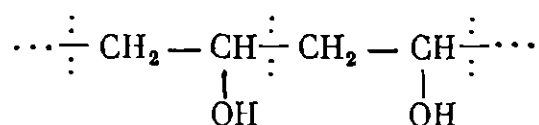
Механизм деструкции целлюлозы, по Иванову и Каверзневой, ⁸⁵ заключается в окислении гидроксила у шестого атома углерода или в окислении гидроксильных у второго и третьего атомов углерода в альдегидные группы с одновременным разрывом связи между ними. После этого имеют место энолизация за счет этих альдегидных групп и последующая перегруппировка с передвижением двойной связи, в результате чего происходит ослабление связи кислорода со следующим остатком глюкозы, как это изображено пунктиром на схеме (гл — означает остаток глюкозы):



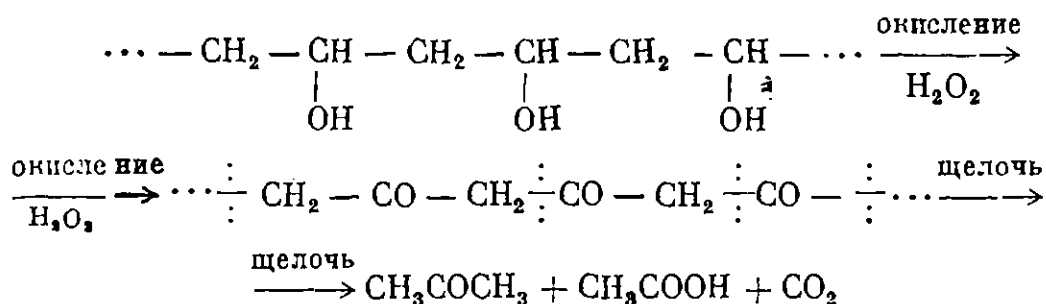
Эта схема объясняет также, почему окисленная целлюлоза легко деструктируется в щелочной среде, так как известно, что наличие двойной связи у углерода, связанного глюкозидной связью, лишает последнюю свойственной ей обычно устойчивости в щелочной среде. Отметим здесь же, что, как это показали Данилов и Чилина,⁸⁶ процесс окисления целлюлозы задерживается в присутствии солей сернистой и серноватистой кислот. Ингибиторами окисления целлюлозы, как показали Голова, Иванов и Николаева,⁸⁷ являются также продукты ее деструкции, и такие вещества, как глюкоза, целлобиоза, бензальдегид, кониферин и конифериловый спирт. В присутствии этих веществ скорость окислительной деструкции целлюлозы сильно уменьшается. На этом основании они высказали предположение, что в растениях в процессе образования целлюлозы защитными веществами являются неустойчивые, образующие лигнин вещества, а сформировавшуюся молекулу целлюлозы от окисления защищает лигнин.

В зависимости от природы окислителя реакция окисления одного и того же вещества может привести к образованию различных продуктов. Так, например, поливиниловый спирт при окислении азотной кислотой превращается в щавелевую кислоту.^{88,89,90} Отметим также, что и другие поливиниловые производные при окислении азотной кислотой образуют щавелевую кислоту. Это было установлено Коршаком и Замятиной при окислении поливинилбутилового эфира⁹¹ и частично омыленного поливинилхлорида.⁹²

На этом основании был сделан вывод о том, что поливиниловый спирт и его производные имеют строение, соответствующее 1,3-гликолю



Если же в качестве окислителя применять перекись водорода, то образуется, очевидно, поликетон, при гидролизе которого в щелочной среде получается ацетон.^{93,89}



Аналогичные результаты были получены Лосевым и Тростянской при окислении перекисью водорода полиметилвинилового эфира.⁹⁴ Еще одним примером является полифениленэтил, устойчивый к действию большинства окислителей и сравнительно легко окисляющийся хромовой смесью с образованием терефталевой кислоты.⁵¹

Интересна также возможность избирательной окислительной деструкции. Пример такого рода — деструкция поливинилового спирта под воздействием иодной кислоты. Марвель и Денун⁸⁹ нашли, что иодная кислота, являющаяся специфичным реактивом для окисления 1,2-гликолей и не действующая на 1,3-гликоли, при воздействии на поливиниловый спирт выделяет иод в количестве, отвечающем не более 2% остатков, связанных в 1,2-положении. Эти результаты были подтверждены Лейтнером и Флори,⁹⁵ которые нашли, что при действии иодной кислоты, ее натровой соли или

тетраацетата свинца происходит падение вязкости водных растворов поливинилового спирта, при этом степень полимеризации поливинилового спирта, деструктированного действием иодной кислоты, равна 100. Отсюда можно заключить, что количество ненормальных 1,2-группировок составляет лишь 1%. Таким образом, в этом случае мы имеем пример, когда окислительная деструкция является средством для установления некоторых тонкостей строения высокополимера.

Деструкция под влиянием омыляющих агентов

Если все предыдущие примеры деструкции можно было одинаково иллюстрировать на примерах как карбоцепных ² (т. е. содержащих цепь из одних атомов углерода, например, поливинилхлорид, стирол, каучук), так и гетероцепных ² (т. е. содержащих в цепи наряду с атомами углерода еще и атомы кислорода, азота, серы и других элементов, например, целлюлоза, полиамиды, тиokol) высокомолекулярных соединений, то деструкция под влиянием омыляющих агентов присуща исключительно гетероцепным соединениям.

Именно в этом состоит основное отличие этих двух классов высокомолекулярных соединений. ¹

Макромолекулы карбоцепных соединений не подвергаются деструкции при омылении в противоположность гетероцепным соединениям, очень чувствительным к подобным воздействиям.

В качестве омыляющих агентов могут быть использованы следующие вещества:

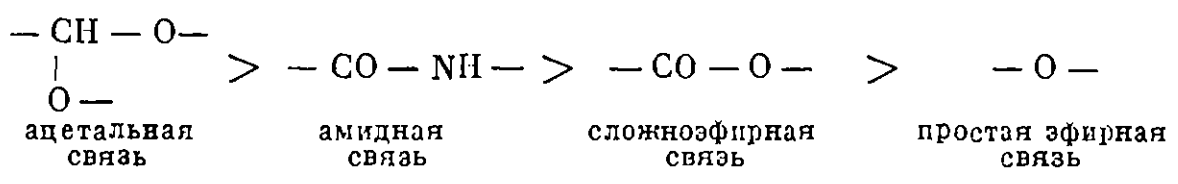
- а) вода и водные растворы кислот, щелочей и солей — в этом случае мы будем иметь процесс гидролиза;
- б) моно-, ди- и поликарбоновые кислоты — в этом случае мы будем иметь процесс ацидолиза;
- в) моно-, ди- и полиамины — в этом случае мы будем иметь процесс аминолиза;
- г) одноатомные спирты, гликоли и многоатомные спирты — в этом случае мы будем иметь процесс алкоголиза, или гликолиза.

Поскольку каждый из этих видов омыления гетероцепных соединений отличается известной специфичностью, мы рассмотрим их отдельно в такой же последовательности.

а) Гидролиз

Деструкция гетероцепных высокомолекулярных соединений при гидролизе в водной среде является наиболее общим способом, так как при этом расщепляется большинство этих веществ. Однако известную роль играют природа вещества, т. е. характер гетероцепных связей, а также природа реагента и условия его действия.

По степени чувствительности к омылению различные связи располагаются приблизительно в следующем порядке:



Природа гидролизующего реагента играет очень важную роль, как это можно видеть на примере целлюлозы.

Щелочи не гидролизуют целлюлозу, так как ацетальная связь не чувствительна к их действию. Наоборот, кислоты очень агрессивны по отношению к этой связи. Однако и здесь имеется известная градация активности. Так, смесь азотной и серной кислот, применяемая для получения азотнокислых эфиров целлюлозы, меньше всего разрушает ее цепь,⁹⁶ хотя, как и все другие реагенты, не остается безразличной к ацетальной связи и заметно деструктирует целлюлозу. Голова, Иванов и Эммануилова⁹⁷ показали, что при нитровании целлюлозы происходит ее деструкция в результате ацидолиза азотной кислотой. Поэтому следует признать бесполезными попытки определять молекулярный вес природной целлюлозы при помощи ее эфиров. Смесь уксусного ангидрида и серной кислоты, применяемая для ацетилирования целлюлозы, является весьма агрессивной и не только ацетирует, но и деструктирует целлюлозу в значительной степени. При длительном действии расщепление идет вплоть до октаацетата целлобиозы и даже пентаацетата глюкозы.⁹⁶ На рис. 76 изображена кривая деструкции целлюлозы при ацетилировании в зависимости от времени.

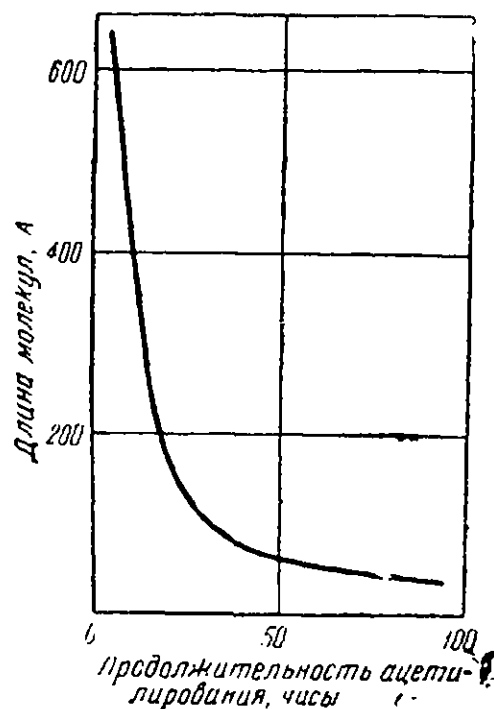
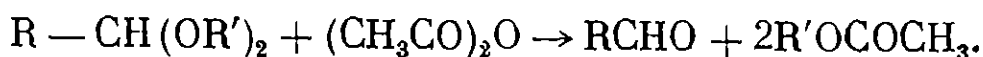


Рис. 76. Деструкция целлюлозы при ацетилировании⁹⁶

При ацетилировании целлюлозы происходит ее расщепление, и получается полимергомологический ряд ацетилцеллюлоз. Эта реакция аналогична расщеплению полиоксиметилена при действии уксусного ангидрида.

Как наблюдали Шорыгин и Коршак,⁹⁸ ацетальная связь неустойчива к действию ацетангидрида и способна к реакции переэтерификации



Очевидно, процесс ацетолиза целлюлозы и полиоксиметилена протекает по этой схеме.

Еще более агрессивными являются серная и особенно хлористоводородная и фтористоводородная кислоты. Действие этих реагентов находит применение на практике для полного омыления целлюлозы в глюкозу.⁷¹

Следует отметить, что особенно легко и быстро происходит гидролиз целлюлозы в растворенном состоянии, как это имеет место в случае применения сверхконцентрированной (41—47%) соляной кислоты или безводного фтористого водорода.

Можно думать, что такое различие в активности различных реагентов в значительной степени определяется растворимостью целлюлозы в них: в растворенном виде деструкция протекает значительно сильнее, как, впрочем, и все другие превращения высокомолекулярных веществ, что было показано на примере реакции омыления поливинилхлорида. В растворенном виде хлор в молекуле поливинилхлорида легко замещался, а в твердом виде реакция совершенно не происходила.⁹²

Такое же значительное влияние растворимости можно иллюстрировать реакцией омыления полиамидов.⁹⁹ Такие кислоты, как крепкая серная, соляная и муравьиная, растворяют полиамиды, и при нагревании этих растворов происходит гидролиз, степень которого определяется временем

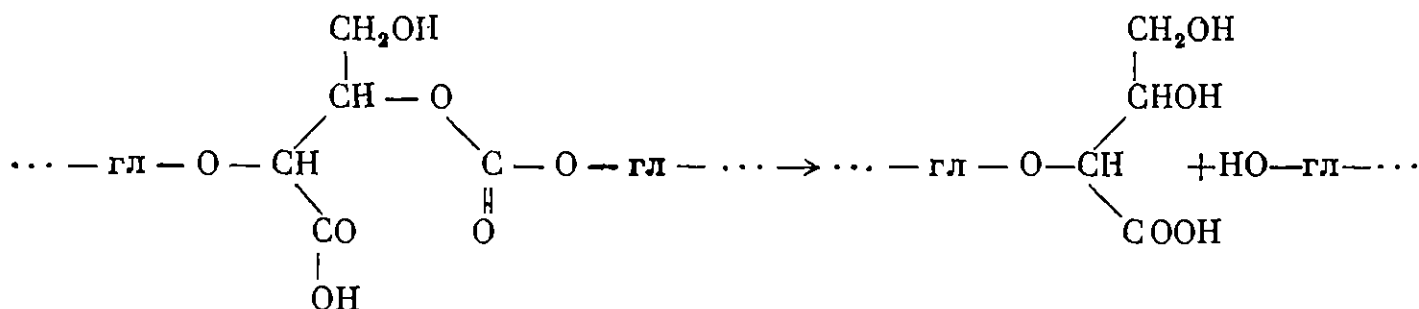
действия и температурой реакции. Наоборот, водные щелочи омыляют полиамиды крайне незначительно, так как реакция происходит в гетерогенной среде.

Таким образом, этот пример еще раз показывает, что растворимость в реакционной среде может вносить существенные поправки в характер вещества. Несмотря на наличие амидной связи, омыляемой как кислотами, так и щелочами, в этом случае на первый план выступают физические условия процесса, и результат его определяется, следовательно, скоростью взаимодействия, зависящей от того, идет ли реакция в растворе или это междофазная топохимическая реакция.

Никитин и Кленкова¹⁴ показали, что введение небольшого количества метоксильных (7—12%), этоксильных (6%) и особенно оксиэтильных (3.5—8.7%) групп сообщает целлюлозе способность легко гидролизоваться при нагревании с 5%-ной серной кислотой. Фрейденберг¹⁰⁰ исследовал кинетику гидролиза целлюлозы и полисахаридов под влиянием 51%-ной серной кислоты и вычислил энергию активации реакции расщепления и стерический фактор. Он пришел к выводу, что как в целлюлозе, так и в таких низших полисахаридах, как целлобиоза, целлотриоза и целлотетраоза, все связи одинаковы и такие же, как и в целлюлозе.

Целлюлоза, вообще устойчивая к действию щелочей, легко разрушается в щелочной среде, если она была предварительно окислена тем или иным способом. Так, целлюлоза, окисленная иодной кислотой, при последующем действии щелочей значительно разрушается.¹⁰¹ Причиной этого является, вероятно, образование диальдегидцеллюлозы, которое может происходить при действии иодной кислоты.¹⁰²

Штаудингер¹⁰³ допускает, что в природной целлюлозе могут быть в небольшом количестве аномальные сложноэфирные группировки, которые легко омыляются в щелочной среде

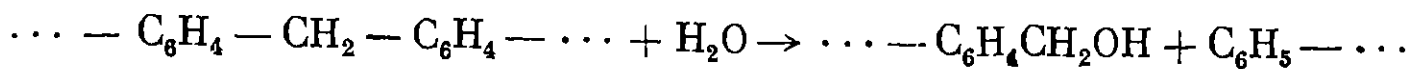


Вопрос о наличии аномальных группировок в макромолекулах природных высокомолекулярных веществ нашел дальнейшее развитие в других работах. Так, при исследовании гидролиза целлюлозы было найдено, что цепи, содержащие 500 глюкозных остатков, получались весьма быстро.¹⁰⁴ Для объяснения этого явления было высказано предположение, что в цепи целлюлозы на каждые 500 глюкозных остатков имеется один остаток ксиланозы, связи которого гидролизуются значительно легче. Было предположено также, что и в коллагене на каждые 1200 единиц имеются особые, более легко разрываемые связи.¹⁰⁵

Следует отметить, что подобные взгляды еще не имеют достаточно убедительных доказательств, и кажется весьма вероятным, что наблюдения, послужившие основой для них, могут быть истолкованы совершенно иначе и не менее убедительно.

Тищенко¹⁰⁶ впервые показал способность полиоксиметилена к разрушению под действием галоидоводородных кислот и изучил этот процесс. Недавно была изучена также кинетика гидролиза поликапролактама в 40%-ной серной кислоте.¹⁰⁷

Петров¹⁰⁸ показал, что при нагревании резитов (фенолформальдегидная смола в стадии С) с водным раствором щелочи под давлением до 150—200° происходит деструкция и образуется растворимая фенолформальдегидная смола. Этот случай интересен тем, что здесь имеет место гидролитическое расщепление углерод-углеродной связи, вероятно, по схеме



Зелинский¹⁰⁹ наблюдал гидролитическое расщепление полисульфидных связей у тиокола при действии водных растворов полисульфидов.

Процесс гидролиза высокополимеров в количественном виде был рассмотрен Куном.¹¹⁰

Если в исходном материале находятся цепи, имеющие в составе $n+1$ членов, тогда число первичных связей равно n , которое мы в дальнейших рассуждениях всегда будем принимать как бесконечно большое. При этом, если из этих n связей S связей под влиянием каких-то причин расщеплены, тогда оставшийся препарат имеет степень деструкции

$$\alpha = \frac{S}{n}. \quad (6)$$

Если все связи равноценны, то вероятность W того, что некоторые из них, например k -тые, будут расщеплены, равна

$$W_k = \frac{S}{n} = \alpha, \quad (7)$$

и в то же время обратная вероятность, что они не будут расщеплены, равна

$$W_k^i = \frac{n-S}{n} = 1 - \alpha. \quad (8)$$

Вычислим, какова вероятность того, что из первоначальной цепи будет отщеплен кусок между $(r+1)$ -тым и $(r+i)$ -тым членом, как сложный i -членный отрезок. Для этого, очевидно, необходимо, чтобы была разорвана r -тая связь, за ней следующие i -связи оставлены и $(r+i)$ -тая снова разорвана. Эта вероятность дается из того, что

$$W_i = \alpha^2 (1 - \alpha)^{i-1}. \quad (9)$$

Если r —ряд 0, 1, 2, ..., $n - i$, то узнаем всевозможности, на основе которых возникают главным образом обломки с i -членами. Число обломков тогда равно сумме этих вероятностей, т. е., так как n очень велико, то

$$nW_i = n\alpha^2 (1 - \alpha)^{i-1} = Z_i. \quad (10)$$

Тогда число сегментов, которые остаются связанными в i -членном отрезке, равно

$$iZ_i = ni\alpha^2 (1 - \alpha)^{i-1}, \quad (11)$$

или максимальный выход, измеренный по i -членным обломкам, возможен тогда, когда вся цепь осторожно порезана на совершенно одинаковые отрезки.

К этому нужно еще добавить, что сумма всех 1, 2, 3 и т. д. членных обрезков должна быть равна их числу или вообще числу находившихся в начале исходных частиц.

В ходе деструкции будут сначала преобладать большие обрывки, и только постепенно меньшие будут выступать на первое место. Число обрывков, которые содержат 5 или 6 отдельных молекул, сначала возрастет

и лишь позднее, когда деструкция продвинется, снизится и к концу реакции станет равным нулю. Число находящихся тогда в смеси *i*-членных отрезков должно достигнуть максимума: степень расщепления, при которой достигается этот максимум определенных отрезков (одной величины), достигается при

$$\alpha_{\max} = \frac{2}{i + 1} ; \tag{12}$$

выход *i*-членных обломков при оптимуме равен

$$\varphi_{\max} = i \left(\frac{2}{i + 1} \right)^2 \left(\frac{i - 1}{i + 1} \right) . \tag{13}$$

В табл. 30 приведены вычисленные для некоторых значений *i* оптимальная степень расщепления и соответствующий выход. Когда, например, при гидролизе целлюлозы хотят получить целлотриозу с максимальным выходом, то нужно прервать расщепление при общем превращении 50%, и тогда можно ожидать выхода 18.7%; общее число молекул целлотриозы, которые возникают при полном расщеплении, достигает 50%. Исходным моментом при этом является полная равноценность всех расщепляемых связей и бесконечная длина цепей.

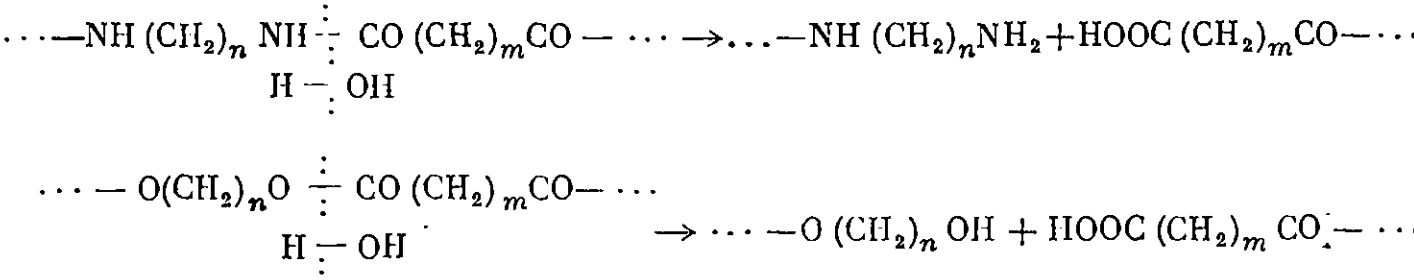
Т а б л и ц а 30

Оптимальная степень расщепления для получения частиц определенной длины

<i>i</i>	α	φ	<i>M</i>	Обозначения
2	2/3	0.248	0.667	<i>i</i> — длина цепи; α — оптимальная степень расщепления, при которой достигается максимум выхода соответствующей фракции; φ — максимальный выход обломков; <i>M</i> — общее количество обломков длиной <i>i</i> .
3	1/2	0.187	0.500	
4	2/5	0.138	0.400	
5	1/3	0.110	0.333	
6	2/7	0.091	0.286	
7	1/4	0.078	0.250	
10	2/11	0.064	1.282	
100	2/101	0.0054	0.0198	
200	2/201	0.0027	0.0099	

б) А ц и д о л и з

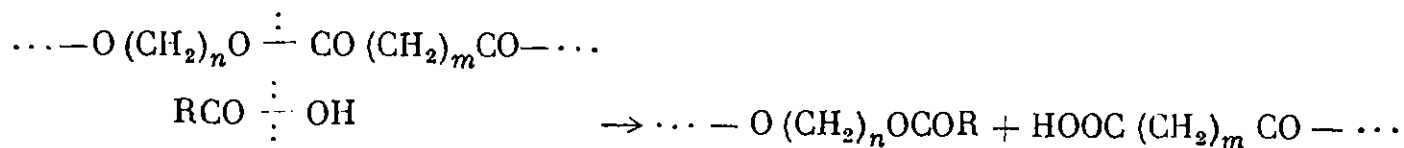
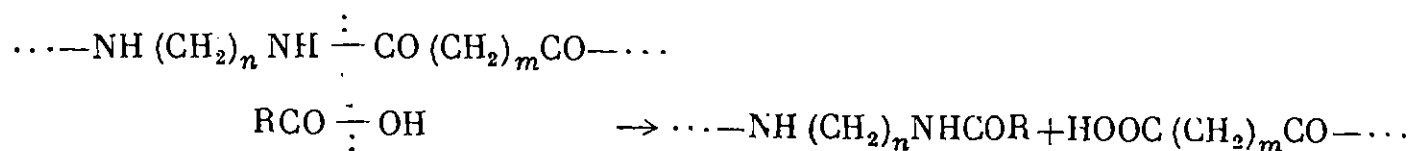
Реакция гидролиза, рассмотренная ранее, представляет процесс, могущий быть изображенным в случае полиамида и полиэфира следующей схемой.



Известно, что такие соединения, как карбоновые кислоты и спирты, нередко с чисто формальной точки зрения рассматривают как продукты замещения водородного атома воды на ацильную или алкильную группу



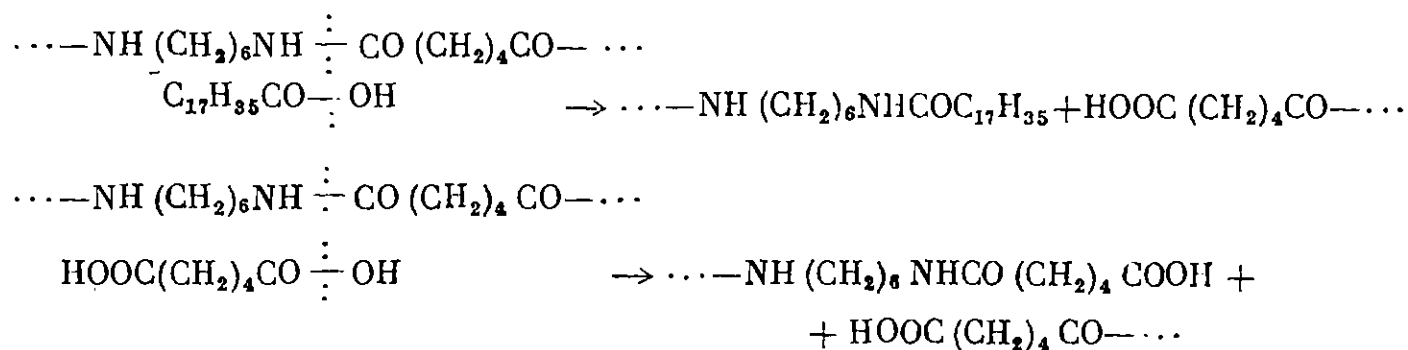
Тогда приведенные выше реакции при замене воды карбоновой кислотой будут изображаться следующим образом:



Это и будет реакция ацидолиза полиамида, впервые обнаруженная автором совместно с Рафиковым и Пинкиной.^{111, 112} Ацидолиз полиэфиров был обнаружен автором совместно с Голубевым.¹¹³

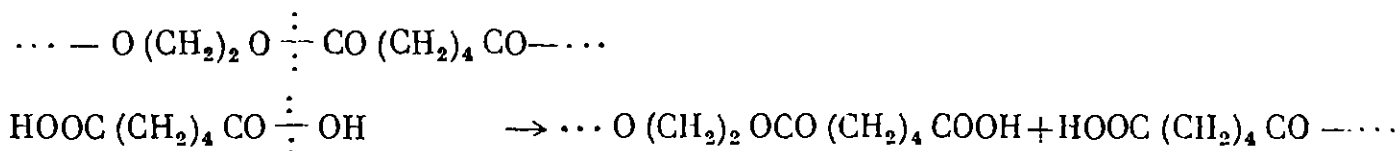
Если вместо карбоновой кислоты применить гликоль или диамин, то в первом случае будем иметь реакцию гликолиза¹¹³ (частный случай реакции алкоголиза), а во втором случае — реакцию аминолиза;⁹³ оба эти случая будут рассмотрены отдельно.

Реакция ацидолиза была изучена автором совместно с Замятиной⁹³ на примере действия стеариновой или адипиновой кислоты на полиамид и протекает по следующему уравнению:



Следует отметить, что по своему механизму, связанному с переходом гидроксильной группы, эти реакции представляют новые примеры реакции «переамидирования», наблюдавшейся Коршаком и Пахомовым¹¹⁴ при нагревании диамида адипиновой кислоты с уксусной кислотой.

Коршак и Голубев¹¹³ изучили ацидолиз полиэфиров под влиянием адипиновой кислоты, протекающий по следующему уравнению:



Оказалось, что закономерности процесса ацидолиза одинаковы во всех изученных случаях. Особенно интересно, что степень деструкции продуктов, подвергавшихся ацидолизу, оказалась прямо пропорциональной количеству взятой для реакции карбоновой кислоты. На этом основании оказалось возможным вычислить молекулярный вес продуктов деструкции при помощи следующей формулы:¹

$$M = \frac{S \cdot 100}{q} + M_{\text{K}}, \quad (14)$$

где M — молекулярный вес продуктов ацидолиза;

S — вес сегмента;

q — количество карбоновой кислоты, примененное для ацидолиза, в молярных процентах.

M_n — молекулярный вес взятой для ацидолиза карбоновой кислоты.

На рис. 77 и 78 приведены полученные нами кривые изменения молекулярного веса в зависимости от количества деструктирующей карбоновой кислоты. По оси ординат отложены молекулярные веса, по оси абсцисс — молярные проценты карбоновой кислоты по отношению к взятому полиамиду.

В заключение следует подчеркнуть, что реакция ацидолиза показывает, каким небезразличным в отношении деструкции является нагревание гетероцепных высокомолекулярных соединений с веществами, им химически родственными. Примером этого, помимо ацидолиза, а также ниже

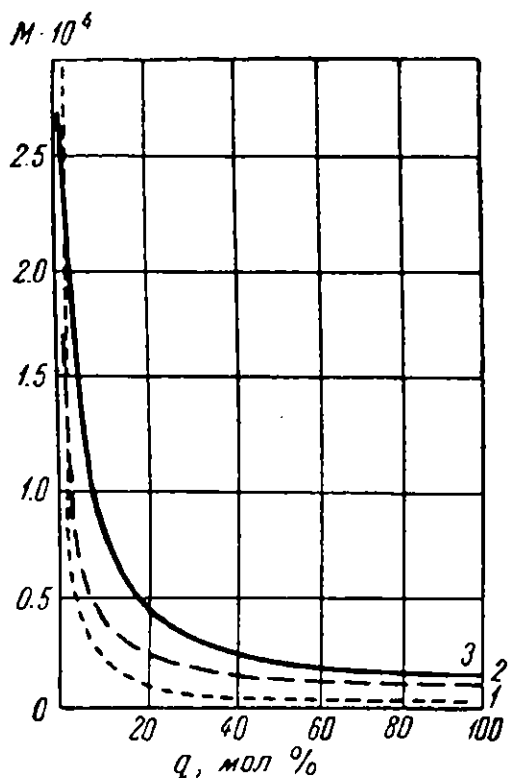


Рис. 77. Ацидолиз полиамидов адипиновой кислотой.⁹³
1 — мол. вес, вычисленный по формуле $M = \frac{22\,600}{q} + 146$; 2 — мол. вес, найденный по вязкости; 3 — мол. вес, найденный по концевым группам

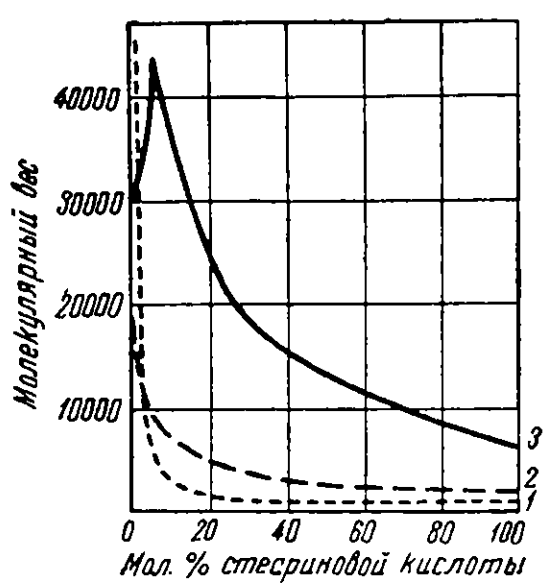
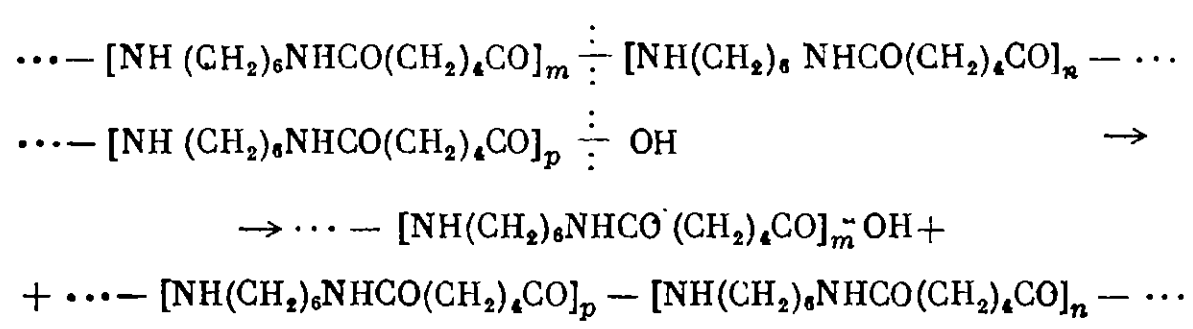


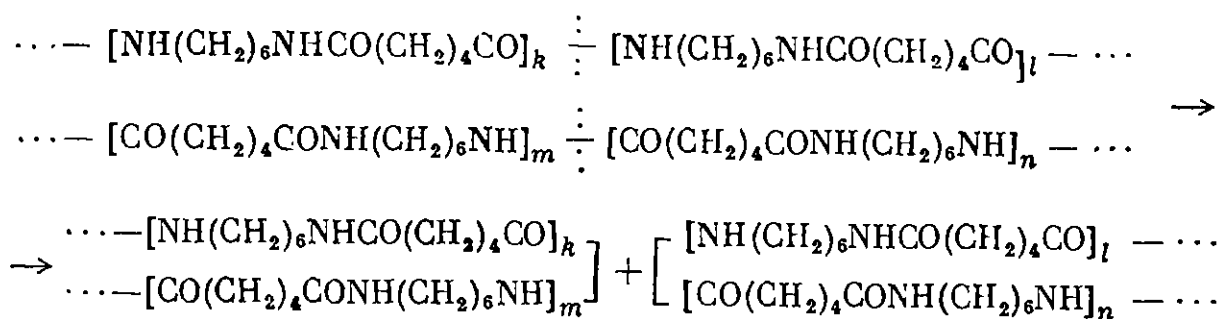
Рис. 78. Ацидолиз полиамидов стеариновой кислотой.⁹³
1 — мол. вес, вычисленный по формуле $M = \frac{22\,600}{q} + 284$; 2 — мол. вес, найденный по вязкости; 3 — мол. вес, найденный по концевым группам

описываемых реакций аминолита и гликолиза, служит реакция обмена цепей.¹¹⁵ В этой реакции деструкция полиамидов происходит при нагревании их с аналогичными полиамидами, имеющими лишь более низкий молекулярный вес. Реакция обмена цепей протекает по следующим уравнениям:

а) за счет концевых групп:



б) за счет переамидирования средними звеньями цепей:



Особенностью реакции ацидолиза является неодинаковая подверженность ей молекул различной длины.

Как показали Коршак и Замятина,¹¹⁵ а также Рафиков, Коршак и Челнокова,¹¹⁶ самые длинные макромолекулы особенно подвержены ацидолизу, вследствие чего происходит в первую очередь деструкция наиболее длинных молекул. Это приводит к тому, что продукты ацидолиза являются сравнительно гомогенными и почти не содержат молекул, значительно отличающихся по своему молекулярному весу от среднего значения, свойственного данному образцу полиамида или полиэфира.¹¹⁷

Чтобы теоретически выяснить причину этого явления, мы модифицировали¹¹³ предложенную ранее формулу⁹³ для вычисления молекулярного веса полиамидов в зависимости от количества деструктирующего агента.¹¹⁸

В условиях, когда обеспечено достижение полного равновесия в процессе деструкции, степень деструкции C_d будет пропорциональна количеству деструктирующего агента. Тогда коэффициент полимеризации после деструкции X будет функцией, зависящей от исходного коэффициента полимеризации X_0 и от количества деструктирующего агента q (выраженного в молярных процентах), т. е.

$$X = f(X_0, q); \quad (15)$$

$$C_d = q/100. \quad (16)$$

Если учесть, что число связей, способных деструктироваться, равно $x - 1$, то число разрываемых связей будет

$$(X_0 - 1)C_d = \frac{(X_0 - 1)q}{100}. \quad (17)$$

Тогда число вновь образующихся молекул будет

$$\frac{(X_0 - 1)q}{100} + 1 = \frac{(X_0 - 1)q + 100}{100}, \quad (18)$$

а коэффициент полимеризации этих молекул

$$X = X_0 \frac{100}{(X_0 - 1)q + 100}, \quad (19)$$

или

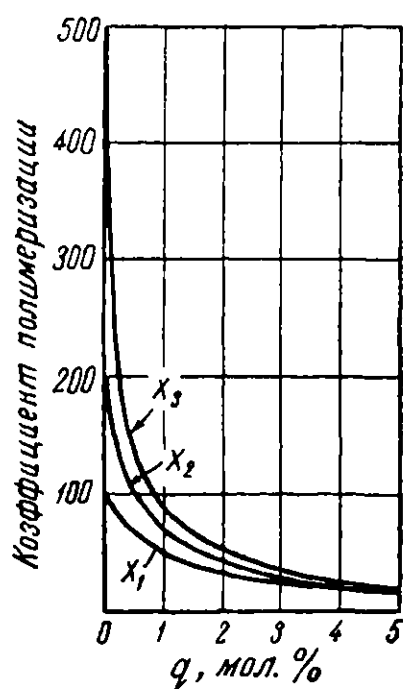
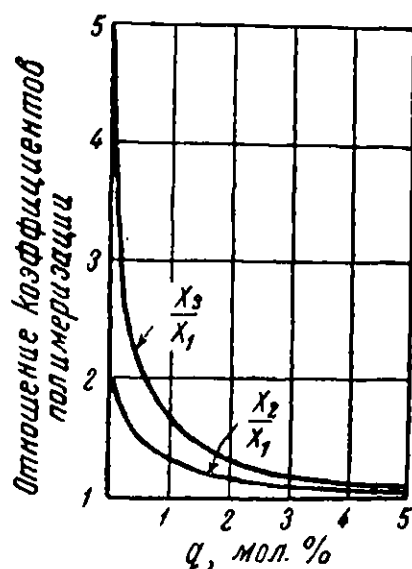
$$X = \frac{X_0}{(X_0 - 1)C_d + 1}. \quad (20)$$

В табл. 31 показано изменение коэффициента полимеризации для трех высокополимеров, имевших вначале коэффициенты полимеризации 100, 200 и 500.

Изменение коэффициента полимеризации при деструкции различных полимеров¹¹⁸

Количество деструктирующего агента, мол. % q	X_1	X_2	X_3	Отношение коэффициентов полимеризации	
				$\frac{X_2}{X_1}$	$\frac{X_3}{X_1}$
1	2	3	4	5	6
0.0	100.0	200.0	500.0	2.0	5.0
0.05	95.3	181.9	400.1	1.9	4.2
0.1	90.9	166.8	333.5	1.8	3.6
0.5	66.9	100.2	143.1	1.5	2.1
1.0	50.2	66.8	83.4	1.3	1.6
2.0	33.5	40.2	45.5	1.2	1.3
5.0	16.8	18.2	19.2	1.08	1.1

По этим данным составлены кривые, изображенные на рис. 79. Как видно, имеется очень резкое падение коэффициентов полимеризации от

Рис. 79. Изменение коэффициента полимеризации при химической деструкции¹¹⁸Рис. 80. Изменение отношения коэффициентов полимеризации в процессе химической деструкции¹¹⁸

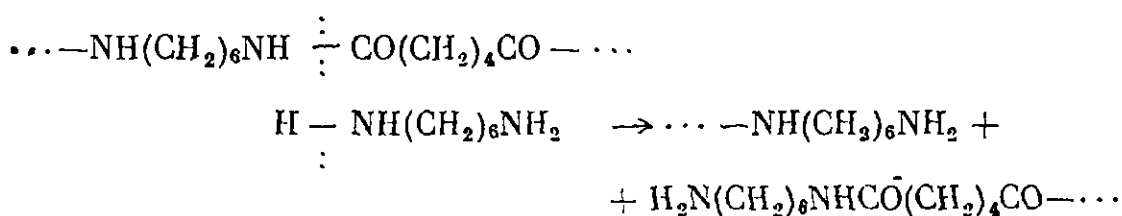
первых ничтожных количеств деструктирующего агента и сравнительно медленное падение от следующих больших количеств. Наряду с этим нужно отметить еще один момент, показывающий, как изменяются относительно друг друга коэффициенты полимеризации различных образцов при действии одинаковых количеств деструктирующего агента. Здесь бросается в глаза то, что более высокомолекулярный продукт сильнее деструктируется, чем продукт с меньшим молекулярным весом, причем разница

в молекулярных весах становится все меньше и меньше, как это можно увидеть в графах 5 и 6 табл. 31, где приведено отношение $\frac{X_2}{X_1}$ и $\frac{X_3}{X_1}$. Это отношение стремится к единице, а при $q = 5\%$ практически $X_1 = X_2 = X_3$, как это отчетливо видно на рис. 80, где показано изменение отношения $\frac{X_2}{X_1}$ и $\frac{X_3}{X_1}$ в зависимости от q . Отсюда следует, что если смесь веществ с различными молекулярными весами подвергнется деструкции, то в результате ее может получиться продукт, в составе которого все молекулы будут иметь близкие размеры и, следовательно, одинаковый молекулярный вес.¹¹⁸

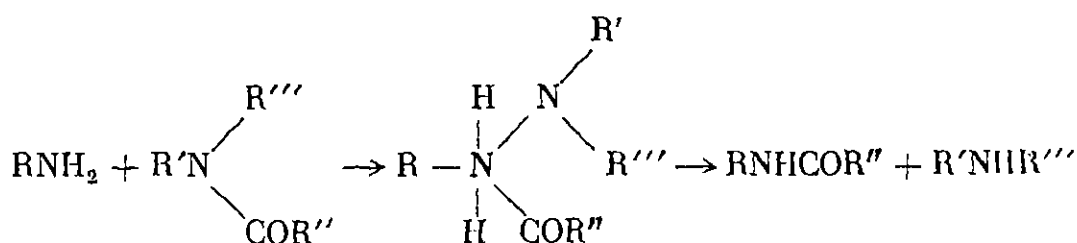
в) Аминолиз

Реакция аминолиза полиамидов была впервые обнаружена и изучена Коршаком и Замятиной.⁹³ Оказалось, что полиамиды при нагревании с гексаметилендиаминном подвергаются деструкции. Степень деструкции прямо пропорциональна количеству примененного диамина. На рис. 81 изображена кривая, полученная при нагревании полиамида с различными количествами гексаметилендиамина. По оси ординат отложены молекулярные веса, по оси абсцисс — молярные проценты гексаметилендиамина по отношению ко взятому полиамиду.

Реакция, протекающая в этом случае, выражается следующим уравнением:



Как видно из уравнения, эта реакция представляет также процесс переамидирования; Порай-Кошиц¹¹⁹ считает, что механизм реакции переамидирования может быть изображен такой схемой:



Продукты реакции аминолиза полиамидов, так же как и в случае ацидолиза, являются весьма однородными по длине цепи, так как самые длинные цепи подвергаются деструкции в первую очередь.¹¹⁷ Аминолиз

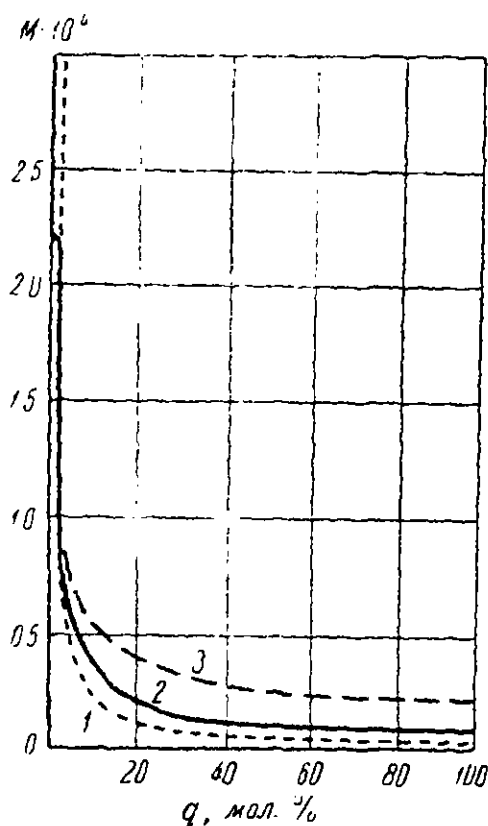
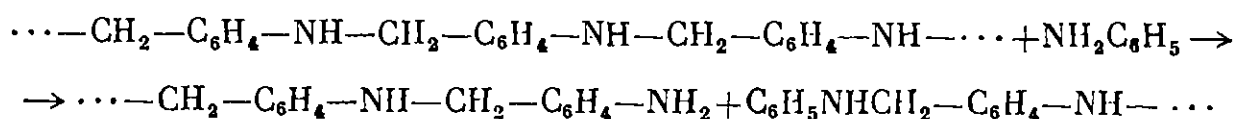


Рис. 81. Аминолиз полиамидов гексаметилендиаминном.⁹³

1 — мол. вес, вычисленный по формуле $M = \frac{22\,600}{q} + 116$; 2 — мол. вес, найденный по вязкости; 3 — мол. вес, найденный по концевым группам

также протекает при действии анилина на анилиноформальдегидную смолу.¹²⁰ Особенно энергично эта деструкция происходит в присутствии кислот. Схема реакции следующая:

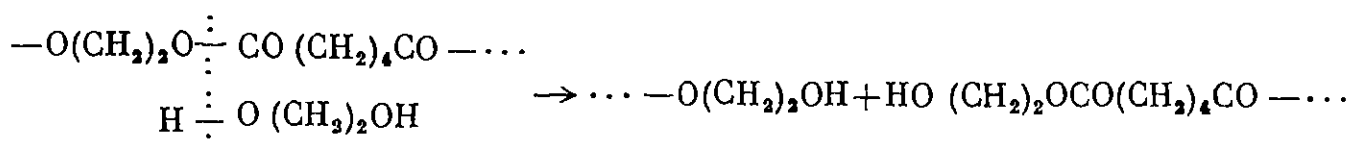


г) А л к о г о л и з

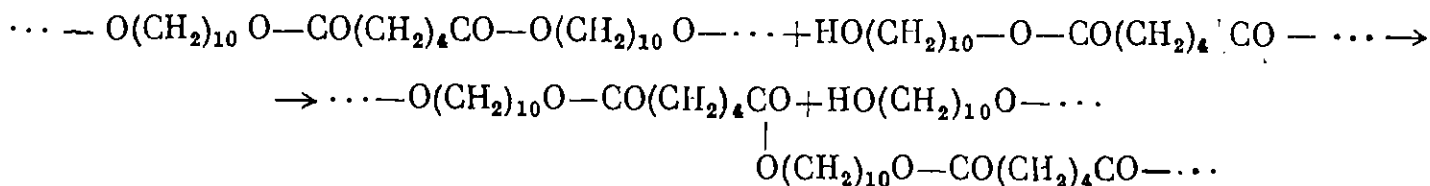
Кинетика алкоголиза полиэфира из декаметиленгликоля и адипиновой кислоты была исследована Флори.¹²¹ Он нашел, что алкоголиз этого полиэфира под действием небольших количеств спиртов или гликолей протекает, как реакция первого порядка.

Гликолиз полиэфира из адипиновой кислоты и этиленгликоля был изучен Коршаком и Голубевым.¹¹³ При этом оказалось, что степень деструкции полиэфира прямо пропорциональна количеству взятого в реакцию гликоля.

Реакция, протекающая при этом, представляет переэтерификацию



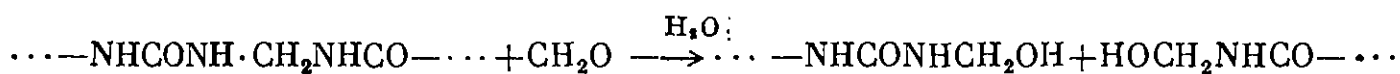
Флори¹²² указал на возможность обменной реакции этого же типа между различными молекулами полиэфиров. На примере двух образцов полидекаметиленадипината, с различным молекулярным весом, было найдено, что при их совместном нагревании происходит падение вязкости, вначале быстро и под конец медленно, до некоторого постоянного значения, соответствующего равновесию. При этом длинные молекулы исчезали вследствие следующей реакции обмена цепей:



Образовавшийся после обменной реакции полиэфир имел цепи, весьма близкие по величине, так же как в ранее рассмотренных случаях ацидолиза и аминолиза.

д) Ф о р м о л и з

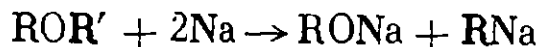
Петров¹²³ нашел, что мочевиноформальдегидная смола при нагревании до 90—95° с формалином подвергалась процессу деструкции и переходила в растворимое состояние. Вероятно, причина этого явления лежит в деструктивном процессе формолиза, протекающего по такой схеме:



Поскольку можно допустить, что активным является гидрат формальдегида, т. е. метиленгликоль $\text{CH}_2(\text{OH})_2$, то этот процесс можно рассматривать также и как частный случай реакции алкоголиза.

Деструкция под влиянием остальных агентов

Шорыгина ¹²⁴ показала, что лигнин легко расщепляется по методу академика Шорыгина ¹²⁵ при действии раствора металлического натрия в жидком аммиаке. Как известно, академик Шорыгин установил, что в этих условиях происходит расщепление простых эфиров с образованием фенолята или алкоголята и натрийорганического соединения



При расщеплении лигнина металлическим натрием Шорыгина ¹²⁶ получила гидрированный конифериловый спирт и метоксифенилпропиловый спирт и на этом основании сделала вывод, что лигнин построен из остатков кониферилового или гидрокониферилового спирта, связанных с углеводами; возможно, что он представляет собой конденсированный и отчасти полимеризованный кониферин.

Зелинский и Козлов ¹²⁷ нашли, что как природный, так и синтетический каучук, смешанный с хлористым алюминием, при слабом нагревании претерпевает полное расщепление, бурно разлагается в экзотермическом, подобном взрыву, процессе и превращается в низкомолекулярные насыщенные углеводороды, содержащие ароматику, в отличие от продуктов термической деполимеризации каучука, состоящих из изопрена и дипентена. Если это разложение проводить в атмосфере водорода в присутствии хлористого алюминия или сульфида молибдена, то, как показали Зелинский и Раппопорт, ²⁵ образуются исключительно циклические соединения.

Было показано, что каучук может деструктироваться под влиянием хлоруксусной кислоты, хлористого водорода и других веществ.⁶⁰ Было найдено также, что при прибавлении к растворам каучука фенилгидразина происходит значительное падение вязкости растворов.¹²⁸

Коршак, Лебедев и Циперштейн ¹²⁹ нашли, что продукт поликонденсации хлористого бензила при действии хлористого водорода в присутствии хлорного железа или хлористого алюминия претерпевает значительную деструкцию. В некоторых работах упоминается о деструкции поливинилхлорида и полистирола под влиянием хлористого алюминия и хлористого цинка.³⁶

В заключение приведем интересный случай деструкции углерод-углеродных связей, происходящий при нагревании резитов (неплавкой и нерастворимой фенолформальдегидной смолы) с избытком фенола, крезола или нафтола, при этом происходит превращение ее в плавкое и растворимое состояние.¹⁰⁸

Закономерности этих процессов деструкции еще мало исследованы, поэтому мы ограничимся лишь кратким упоминанием о них.

Рассмотренный выше материал по вопросу деструкции различных видов высокомолекулярных соединений под влиянием различных физических и химических агентов показывает, что процессы деструкции являются весьма важным разделом химии высокомолекулярных соединений и подлежат изучению в такой же степени, как и процессы полимеризации и поликонденсации, ибо без их знания невозможно обеспечить правильное использование различных высокомолекулярных соединений на практике в наиболее оптимальных для каждого из них условиях. Без изучения процессов деструкции невозможно также обеспечить правильное направление в области изыскания новых высокомолекулярных веществ с оптимальными качествами.

Процессы деструкции подчиняются определенным закономерностям, определяемым природой действующего агента, природой высокомолеку-

лярного соединения, подвергающегося деструкции, и условиями, в которых этот процесс протекает. В качестве выводов следует отметить, что деструкцию могут вызывать как физические (механические, тепловые, звуковые и световые) влияния, так и химические (окисление, гидролиз и др.), а также и те и другие совместно.

Большая или меньшая склонность различных высокомолекулярных соединений к деструкции зависит от их строения и в большинстве случаев может быть с достаточной степенью точности предугадана.

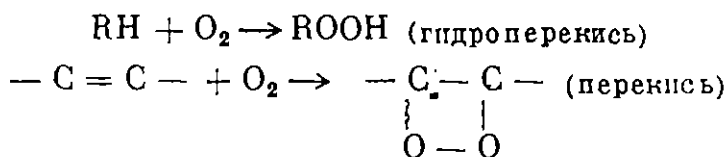
Деструкция вещества, находящегося в растворе, под влиянием одного и того же агента, как правило, всегда происходит во много раз энергичнее, чем в твердом состоянии. Твердые продукты обычно весьма медленно поддаются деструкции.

В процессах химической деструкции гетероцепных высокомолекулярных соединений весьма большое значение имеют обменные реакции (ацидолиз, аминализ, алкоголиз и т. п.). Общая особенность процессов деструкции — то, что им подвержены в наибольшей степени самые большие молекулы, и с уменьшением длины молекул склонность к деструкции уменьшается. Эта зависимость является общей для всех видов деструкции.

5. СТАРЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

В процессе эксплуатации полимеров имеет место их старение. Этим термином обозначают обычно целый комплекс изменений физических свойств полимера: увеличение жесткости, появление хрупкости, уменьшение прочности, размягчение полимера и появление липкости и т. п. Все эти изменения происходят под влиянием длительного воздействия на полимер тепла, света, кислорода воздуха и других факторов, в результате действия которых происходят различные химические превращения в массе полимера, приводящие к существенному изменению его физико-химических свойств. Эти химические превращения в основном сводятся к двум процессам: сшиванию и деструкции цепей макромолекул полимеров. В результате первого процесса происходит сшивание отдельных цепей, приводящее к их разветвлению, а также к образованию циклов, вследствие чего возникают трехмерные структуры, и полимер становится жестким, хрупким, теряет эластичность и т. п. Второй процесс — деструкция — приводит к разрыву цепей макромолекул, к уменьшению длины цепей и к понижению молекулярного веса полимера. В результате этого полимер становится мягким, липким и теряет механическую прочность.

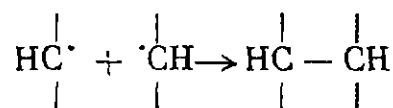
Механизм процессов старения полимеров, повидимому, имеет своим первоначальным этапом образование свободного радикала, инициирующего ряд дальнейших превращений молекул полимера.¹³⁰ Свободный радикал возникает чаще всего в результате распада перекисей и гидроперекисей, являющихся первым этапом реакции низкотемпературного окисления углеводородов, как это было показано Бахом⁶⁵ в его знаменитой «перекисной» теории



Однако свободный радикал может иметь своим источником также и действие света или тепла, которые, как известно, весьма сильно ускоряют окисление полимеров. Образовавшийся тем или иным способом свободный радикал начинает цепь превращений, приводящих как к сшиванию цепей, так и к их деструкции.

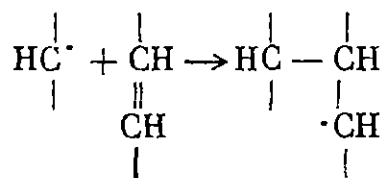
Сшивание цепей происходит в результате следующих реакций:

1) Соединения двух свободных радикалов

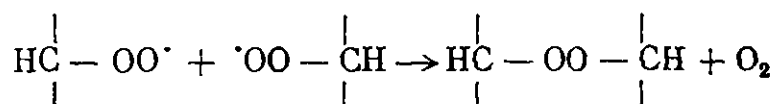
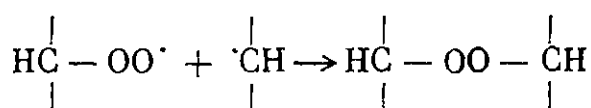
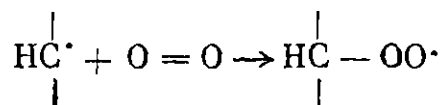


где точка обозначает свободную валентность.

2) Присоединения свободного радикала к двойной связи в цепи полимера

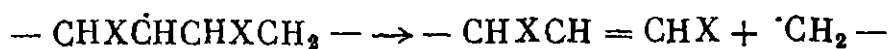
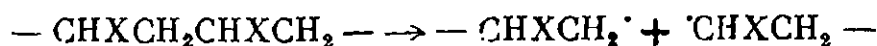


3) Соединения двух свободных радикалов через цепь из двух атомов кислорода

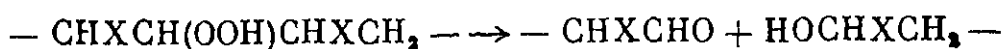


Деструкция полимера происходит следующим образом:

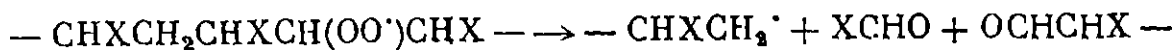
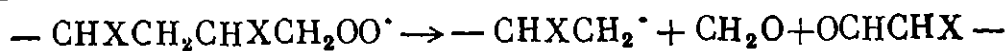
1) Путем разрыва цепи под влиянием световых, термических, механических и тому подобных воздействий



2) При разложении гидроперекисей

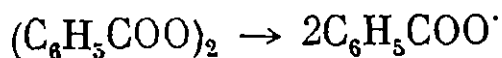


3) При разложении продуктов присоединения кислорода к свободным радикалам



Процесс старения полимеров не может быть достаточно полно охарактеризован каким-либо одним методом испытаний — для этого требуется определение по возможности всего комплекса свойств полимера.

Наличие свободных радикалов и их большую роль в процессе деструкции полимеров можно видеть из того, что перекись бензоила, широко употребляемая в качестве инициатора полимеризации, является весьма активной и в качестве деструктирующего агента.¹³⁰ Поскольку она является источником свободных радикалов, образующихся при ее термическом разложении по следующей схеме:



и именно этим объясняется ее активность в процессе полимеризации, то, очевидно, лишь как результат действия этих же свободных радикалов может быть объяснен и процесс деструкции, происходящий под влиянием перекиси бензоила.

Так, исследование процесса деструкции полистирола в присутствии перекиси бензоила в течение 600 час. показало, что степень деструкции пропорциональна количеству перекиси бензоила и времени воздействия последней на раствор полистирола, ¹³⁰ как это видно на рис. 82. На этом

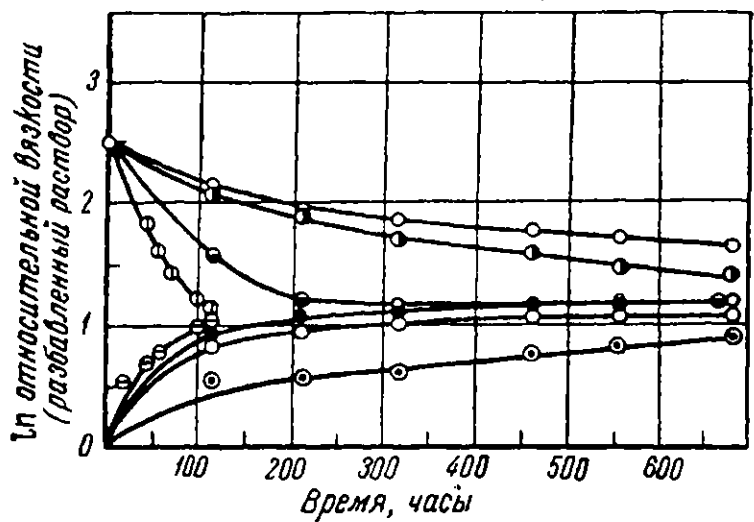


Рис. 82. Изменение вязкости полимера и мономера в ходе опыта с различным содержанием перекиси бензоила¹³⁰

Количество катализатора (τ), добавляемого каждые

24 часа	1 час
● 0.005	⊖ 0.005
○ 0.05	⊕ 0.005
⊙ 0.05	
● 0.05	
⊙ 0.5	
● 0.5	

же рисунке приведена кривая изменения вязкости мономерного стирола под влиянием такого же количества перекиси бензоила (нижние кривые), которая постепенно возрастает и постепенно сближается с кривой изменения вязкости полистирола.

Интересно, что подобная же картина наблюдалась и при воздействии света. В этом случае также наблюдается сильное падение вязкости раствора полистирола при его освещении искусственным солнечным светом в течение 500 час. при 100°. И в этом случае вязкость раствора, сильно отличавшаяся вначале, в конце опыта изменялась (у некоторых растворов повышалась, у других понижалась), пока не достигала одной и той же величины, ¹³⁰ как это показано на рис. 83.

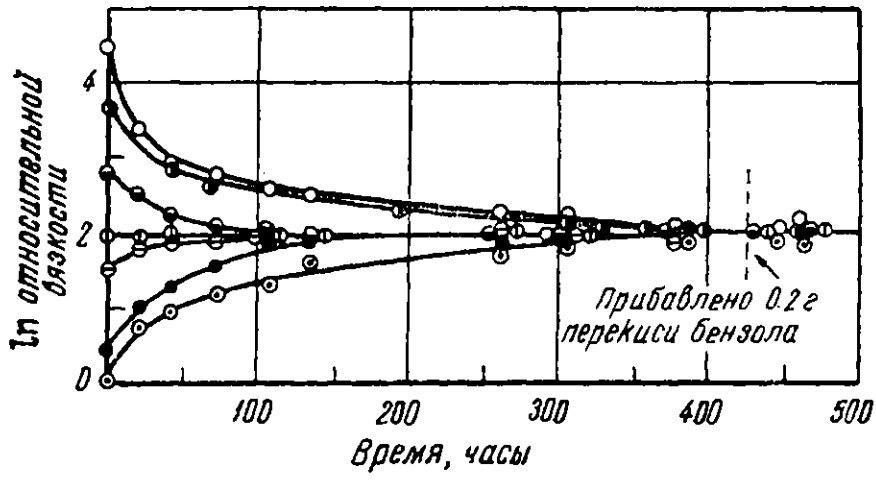


Рис. 83. Изменение вязкости в ходе опыта у мономера и полимера под воздействием света при 100°¹³⁰

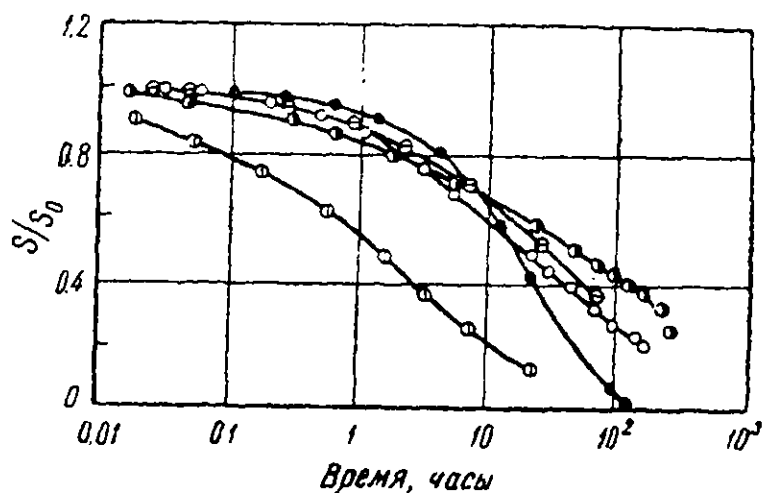
○ 9 час.	⊕ 1 час.	⊙ 5 мин.
● 5 »	⊖ 45 мин.	
● 3 »	● 20 »	

Старение полимеров отражается и на таком их свойстве, как напряжение релаксации, ¹³⁰ которое падает при изменении механических свойств полимера, происходящем при их окислении под действием воздуха при 100°, как это видно на рис. 84. Интересно, что при действии света эффект старения усиливается, и это отражается и на скорости релаксации.

Первым этапом окислительных процессов при старении полимеров является абсорбция кислорода. На рис. 85 и 86 приведены кривые абсорбции кислорода различными полимерами. ¹³⁰ Как видно из этих рисунков, наибольшее количество кислорода поглощается полимерами, содержащими двойные связи в главной цепи макромолекулы. Присутствие метильной группы у атома углерода, связанного двойной связью, повышает способность к поглощению кислорода в значительно большей степени, чем атом хлора, фенильная, карбоксильная или циангруппа. Следует

Рис. 84. Релаксация напряжения резиновых смесей с различными каучуками при постоянном удлинении (50%) при 100° .

- натуральный каучук
- бутадиен-стирольный каучук
- ⊖ бутадиен-акрилонитрильный каучук
- ⊕ полихлоропрен
- бутилкаучук



отметить, что приведенные на рис. 85 и 86 кривые были получены при абсорбции в статических условиях, когда выделяющиеся газообразные продукты (окись и двуокись углерода, вода, формальдегид, а также и другие альдегиды и органические кислоты) затрудняют определение истинной

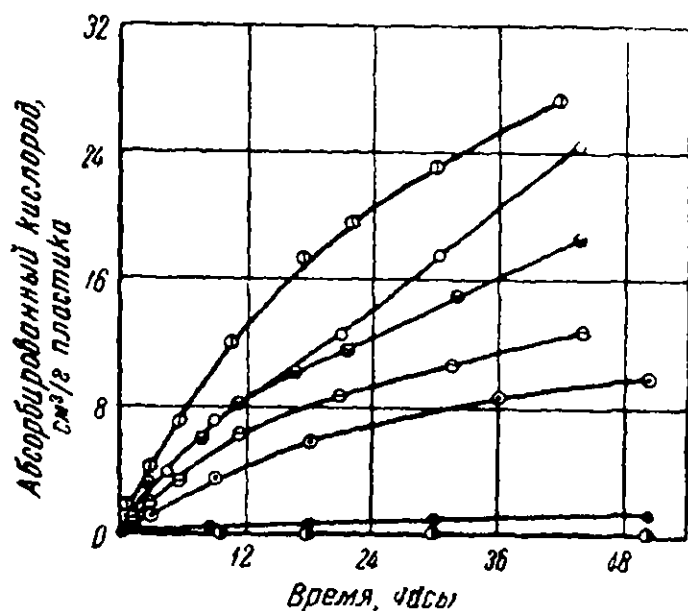


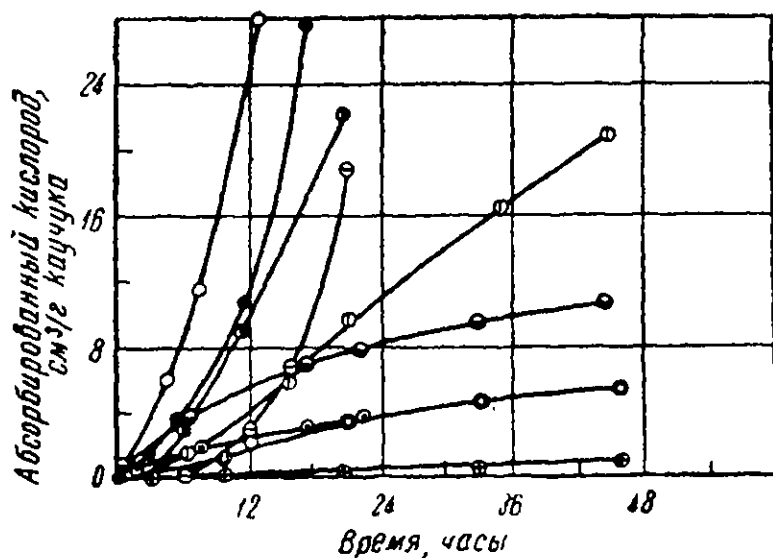
Рис. 85. Абсорбция кислорода различными пластиками при 130° (статическая система)¹³⁰

- полигексаметиленсебацямид
- ⊖ полигексаметиленадипамид
- ⊙ полигексаметиленадипамид закаленный
- поливиниловый спирт
- поливинилхлорид
- полиметилметакрилат
- ⊙ полистирол

скорости абсорбции кислорода. При измерении абсорбции кислорода в проточной системе, когда продукты окисления отводятся, оказалось, что количество поглощаемого кислорода повышается для всех полимеров.

Рис. 86. Абсорбция кислорода различными каучуками и полимерами при 130° (статическая система)¹³⁰

- натуральный каучук
- полиизобутилен
- бутадиен-стирольный каучук
- бутилкаучук
- ⊕ гидроксид натурального каучука
- ⊖ полиэтилен
- ⊙ тиокол
- ⊕ полиэфир
- ⊙ полиакрилат



Повышение температуры ускоряет абсорбцию кислорода, так же как и свет с длиной волны около $2800-3000 \text{ \AA}$ ускоряет процесс старения, так как является инициатором процессов образования свободных радикалов, начинающих целные реакции сшивания и деструкции.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. Р. Раффиков. Введение к изучению высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, М., 1946, стр. 15.
2. В. Коршак. В сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 90.
3. Ю. С. Залькинд. Природа № 11, 50 (1947).
4. А. И. Лазарев, М. Ф. Сорокин. Химическая промышл. № 5, 20 (1947).
5. К. А. Андрианов. Кремнийорганические полимерные соединения. Госэнергоиздат, М.—Л., 1946.
6. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская. Усп. хим. 14, 404 (1945).
7. И. И. Жуков, В. А. Комаров, Е. И. Грибова, Н. И. Селиванова. Синтетический каучук 5, № 4, 4 (1936).
8. Г. Штаудингер. Высокомолекулярные органические соединения. М., 1935, стр. 398.
9. Б. Н. Рutowский. Усп. хим. 9, 1395 (1940).
10. H. Staudinger, E. Dreher. Ber. 69, 1091 (1936).
11. P. Waentig. Koll. Z. 41, 152 (1927).
12. E. Steurer. Z. phys. Chem. B. 47, 127 (1940).
13. L. H. Lampitt, C. H. F. Fuller, N. Goldenberg. J. Soc. Chem. Ind. 60, 1 (1941).
14. Н. И. Никитин, Н. И. Кленкова. В сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 138.
15. G. Schmidt, E. Beuttenmüller. Z. Elektrochem. 49, 325 (1943); 50, 202 (1944).
16. Б. Б. Кудрявцев. Усп. хим. 17, 158 (1948).
17. С. С. Уразовский, И. Г. Полоцкий. Усп. хим. 9, 885 (1940).
18. С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянский. ЖРФХО 61, 2175 (1929); Ber 63, 103, 1432 (1930).
19. Г. Штаудингер. Высокомолекулярные органические соединения. М., 1935, стр. 237.
20. Е. Н. Полозкин, С. И. Апевалкин, Л. В. Готовкина. Журн. резин. пром. 12, 829 (1935).
21. Б. Я. Осиповский. Синтетический каучук № 4, 22 (1936).
22. Б. Догадкин, Д. Сандомирский, П. Шаркевич. Колл. журн. 6, 199 (1940).
23. Г. А. Блок, А. Д. Зайончковский. Каучук и резина № 4, 7 (1941).
24. А. Д. Зайончковский, А. Н. Зайончковская, А. П. Писаренко, В. А. Астафьев. Каучук и резина № 4—5, 26 (1940).
25. Н. Д. Зелинский, И. Б. Раппопорт. Изв. АН СССР, ОХН 1940, 681.
26. А. М. Бутлеров. Ann. Chem. Pharm. 111, 242 (1859).
27. И. Кнунянц, З. Роговин, Ю. Рымашевская, Э. Хайт. ЖОХ 17, 987 (1947).
28. З. Роговин, Э. Хайт, И. Кнунянц, Ю. Рымашевская. ЖОХ 17, 1316 (1947).
29. П. П. Шорыгин, Е. К. Смольянинова. Синтезы душистых веществ. Пищепромиздат, 1938, стр. 178.
30. A. V. Tobolsky, R. Mesobrian. J. Am. Chem. Soc. 67, 785 (1945).
31. А. Ватинов, П. Кобеко, Ф. Марей. ЖФХ 16, 106 (1942).
32. W. T. Miller, A. L. Dittman, R. L. Ehrenfeld, M. Prober. Ind. Eng. Chem. 39, 333 (1947).
33. Г. Штаудингер. Высокомолекулярные органические соединения. М., 1935, стр. 293.
34. I. B. Prettyman. Ind. Eng. Chem. 34, 1294 (1942).
35. А. А. Берлин, И. Ф. Богданов. ЖОХ 17, 1698 (1947).
36. G. B. Bachman, H. Hellman, K. R. Robinson, B. W. Finholt, L. F. Filar, L. V. Heisly, L. L. Lewis, D. D. Micucci. J. Org. Chem. 12, 108 (1947).
37. Th. Midgley, A. L. Henne, H. M. Leicester. J. Am. Chem. Soc. 58, 1961 (1936).
38. H. Staudinger, A. Steinhöfer. Ann. 517, 30 (1935).
39. E. W. Spanagel, W. H. Carothers. J. Am. Chem. Soc. 57, 929, 935 (1935).
40. Б. Догадкин, Г. Панченков. ЖОХ 6, 492 (1933); Koll. Z. 65, 350 (1933).

41. И. И. Жуков, В. А. Комаров, Г. А. Сибирякова. Колл. журн. 1, 9 (1935).
42. А. Я. Павлушина. Каучук и резина 3, № 3, 57 (1939).
43. L. Bateman. J. Polymer. Science 2, 1 (1947).
44. R. L. Tischenor. J. Polymer. Science 1, 217 (1946).
45. Б. Догадкин, М. Виноградова. Колл. журн. 3, 129 (1937).
46. В. Б. Маргаритов. Физико-химия каучука и резины. М.—Л., 1941, стр. 272.
47. Г. Штаудингер. Высокомолекулярные органические соединения. М., 1935, стр. 420.
48. G. Fromandi. Koll. B. 27, 190 (1928).
49. H. Staudinger. Ber. 58, 1088 (1925).
50. Г. Штаудингер. Высокомолекулярные органические соединения. М., 1935, стр. 212, 214, 218, 222.
51. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, А. В. Харчевникова. ДАН СССР 56, 170 (1947).
52. С. В. Лебедев. ЖРФХО 41, 1818 (1909); 42, 726 (1910); 43, 1124 (1911).
53. K. Harries. Ber. 37, 2708 (1904); 38, 1195 (1905); 48, 863 (1915); Ann. 406, 173 (1914).
54. А. Я. Якубчик, В. М. Жабина, А. Е. Мальцева. Синтетический каучук 4, № 6, 50 (1935).
55. R. Hill, J. R. Lewis, J. L. Simonsen. Trans. Far. Soc. 35, 1067 (1939).
56. А. Л. Клебанский, В. Г. Васильева. Ж. пр. хим. 9, 251 (1936).
57. В. Каган, Н. Сухарева. Журн. резин. пром. 11, 46 (1934).
58. G. Fromandi. Rub. Age 28, 25 (1925).
59. R. Pummerer, W. Gündel. Ber. 61, 1597 (1928).
60. Б. А. Догадкин. Химия и физика каучука. Госхимиздат, М.—Л., 1947, стр. 111—149, 298.
61. Л. С. Кофман, А. М. Перминов. Синтетический каучук 4, 84, 1935.
62. И. И. Жуков, В. А. Комаров, С. Ф. Вальтер, Е. И. Грибова. Синтетический каучук 5, № 2, 9 (1936).
63. Б. А. Догадкин. ЖОХ 15, 177 (1945).
64. Б. А. Догадкин. В сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 105.
65. А. Н. Бах. Усп. хим. 3, 177 (1934).
66. E. N. Farmer, A. Sundalingam. J. Chem. Soc. 1942, 121, 139.
67. Б. А. Догадкин. Усп. хим. 5, 499 (1936).
68. Д. Сандомирский, Б. Догадкин. Колл. журн. 6, 215 (1940).
69. Б. Догадкин, З. Тарасова, А. Пасынский. ДАН СССР 56, 711 (1947).
70. Б. Догадкин, Б. Кармин, И. Гольдберг. ЖОХ 17, 1070 (1947); ДАН СССР 53, 331 (1946).
71. П. П. Шорыгин. Химия целлюлозы. М., 1936, стр. 167—176.
72. А. М. Настюков. Ber. 33, 2237 (1900); 34, 719, 3589 (1901); 60, 2591 (1927).
73. С. М. Липатов, Е. Я. Ванецкая. Ж. пр. хим. 3, 1097 (1930).
74. Г. Штаудингер. Высокомолекулярные органические соединения М., 1935, стр. 480.
75. О. П. Голова. ДАН СССР 47, 32 (1945).
76. О. П. Голова, В. И. Иванов. Изв. АН СССР, ОХН 1945, 280.
77. В. И. Иванов. Усп. хим. 15, 575 (1946).
78. В. И. Иванов, О. П. Голова. Изв. АН СССР, ОХН 1945, 385.
79. В. И. Иванов, Е. Д. Каверзнева. Изв. АН СССР, ОХН 1945, 492.
80. В. И. Иванов, Е. Д. Каверзнева. Усп. хим. 13, 281 (1944).
81. В. И. Иванов, Е. Д. Каверзнева. ДАН СССР 48, 430 (1945).
82. Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов. Изв. АН СССР, ОХН 1945, 6.
83. Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов. Изв. АН СССР, ОХН 1945, 603.
84. З. А. Роговин, М. Г. Трейвас, А. Г. Яшунская. В сб. «Труды четвертой конференции по высокомолекулярным соединениям». Изд. АН СССР, М.—Л., 1948, стр. 45.
85. В. И. Иванов, Е. Д. Каверзнева. ДАН СССР 48, 6 (1945).
86. С. Н. Данилов, Е. Чилина. Ж. пр. хим. 11, 1522 (1938); 13, 11, 1667 (1940).
87. О. П. Голова, В. И. Иванов, И. И. Николаева. ДАН СССР 58, 599 (1947).
88. В. В. Коршак, В. А. Замятина. Изв. АН СССР, ОХН 1946, 196.
89. C. S. Marvel, C. E. Denoon. J. Am. Chem. Soc. 60, 1045 (1938).
90. H. Staudinger, A. Schwalbach. Ann. 488, 8 (1931).

91. В. В. Коршак, В. А. Замятина. ЖОХ 15, 950 (1945).
92. В. В. Коршак, В. А. Замятина. Ж. пр. хим. 14, 809 (1941).
93. В. В. Коршак, В. А. Замятина. Изв. АН СССР, ОХН 1945, 609.
94. И. П. Лосев, Ф. Е. Тростянская. ЖОХ 17, 125 (1947).
95. P. I. Flory. J. Polymer Science 2, 37 (1947).
96. Г. Штаудингер. Высокомолекулярные органические соединения. М., 1935, стр. 500.
97. О. П. Голова, В. И. Иванов, З. И. Эммануилова. В сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 155.
98. П. П. Шорыгин, В. В. Коршак. Маслобойно-жировое дело 9, 275 (1935); Бер. 63, 839 (1935).
99. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. ЖОХ 13, 978 (1944).
100. K. Freudenberg, W. Kuhn, W. Dügg, F. Bolz, G. Steinhbrunn. Ber. 63, 1510 (1930); F. Freudenberg, G. Blomquist. Ber. 68, 2070 (1935).
101. G. F. Davidson. J. Text. Inst. 31, 81 (1940).
102. E. L. Jackson, C. S. Hudson. J. Am. Chem. Soc. 60, 989 (1938).
103. H. Staudinger, A. W. Sohn. J. prakt. Chem. 155, 179 (1940).
104. G. V. Schulz, E. Huseman, H. J. Löhman. Z. phys. Chem. B. 52, 23 (1942).
105. G. Scatchard, J. L. Oncley, J. N. Williams, J. Brown. J. Am. Chem. Soc. 66, 1980 (1944).
106. В. Тищенко. ЖРФХО 15, 381 (1883).
107. A. Matthes. J. prakt. Chem. 162, 245 (1943).
108. Г. С. Петров, Б. Н. Рutowский, И. П. Лосев. Технология синтетических смол и пластических масс. Госхимиздат, М.—Л., 1946, стр. 19, 67.
109. Н. Д. Зелинский, Я. И. Денисенко, М. С. Эвентова, С. И. Хромов. Ж. резин. пром. 10, 111 (1934).
110. W. Kuhn. Ber. 63, 1503 (1930).
111. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. ДАН СССР 48, 38 (1945).
112. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Л. Н. Пинкина. ЖОХ 14, 1003 (1944).
113. В. В. Коршак, В. В. Голубев. Изв. АН СССР, ОХН 1948, 379.
114. В. В. Коршак, И. И. Пахомов. Ж. пр. хим. 14, 633 (1941).
115. В. В. Коршак, В. А. Замятина. ДАН СССР 59, 909 (1948).
116. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова. ДАН СССР 57, 357 (1947).
117. В. В. Коршак, В. В. Голубев. Изв. АН СССР, ОХН 1946, 190.
118. В. В. Коршак. ДАН СССР, 64, 525 (1949).
119. Б. А. Порай-Кошиц. ЖОХ 7, 611 (1937).
120. И. П. Лосев, Н. И. Антропова. Труды третьей конференции по высокомолекулярным соединениям. Изд. АН СССР, М.—Л., 1948, стр. 155.
121. P. I. Flory. J. Am. Chem. Soc. 62, 2255 (1940).
122. P. I. Flory. J. Am. Chem. Soc. 64, 2205 (1942).
123. Г. С. Петров. Карбамидные смолы и прессовочные композиции. Изд. МХТИ, М., 1940, стр. 26, 41.
124. Н. Н. Шорыгина. В сб. «Труды первой и второй конференций по высокомолекулярным соединениям». Изд. АН СССР, М., 1945, стр. 30.
125. П. П. Шорыгин. Ber. 56, 176 (1923); 57, 1627 (1924).
126. Н. Н. Шорыгина. Тезисы докладов четвертой конференции по высокомолекулярным соединениям. Изд. АН СССР, М., 1946, стр. 21—22.
127. Н. Д. Зелинский, Н. С. Козлов. Ж. пр. хим. 6, 36 (1933).
128. J. W. Williams, C. Smith. Ind. Eng. Chem. 27, 1317 (1933).
129. В. В. Коршак, Н. Н. Лебедев, М. А. Циперштейн. ЖОХ 19, 683 (1948).
130. В. В. Mesrobian, A. V. Tobolsky. J. Polymer Science 2, 463 (1947).

Глава VI

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Исследование высокомолекулярных соединений ставит своей целью установление состава и строения молекулы и определения химических и физических свойств данного соединения. Для этого необходимо определить химический состав, установить наличие и природу боковых цепей и функциональных групп, природу концевых групп, молекулярный вес и коэффициент полимеризации, т. е. размер молекулы. Все эти данные позволяют составить достаточно ясное представление об исследуемом веществе. Однако их еще недостаточно для установления формы и структуры цепи.

Для этого необходимо применение физических методов и прежде всего изучение вещества посредством спектральных методов: инфракрасной, ультрафиолетовой спектроскопии, спектров комбинационного рассеяния, рентгеноструктурного анализа и т. п. Только на основе всей суммы сведений о веществе, которую может дать всестороннее химическое и физическое исследование с применением современных химических и физических методов исследования, можно составить себе достаточно полное представление о строении и свойствах данного соединения. Поэтому необходимо рассмотреть те методы, при помощи которых может быть произведено исследование высокомолекулярных соединений.

Методы исследования высокомолекулярных соединений включают как чисто химическое исследование, так и применение физических методов. Среди последних очень важно определение молекулярного веса, которое было уже описано в главе I. Здесь мы рассмотрим, не касаясь экспериментальных деталей, те принципы, на которых основано определение химического строения, т. е. качественный и количественный элементарный анализ, строение цепи макромолекулы, порядок сочетания основных звеньев и другие химические детали строения высокомолекулярных соединений, которые могут быть установлены при помощи химических методов. Далее будет изложено, какие физические методы и для каких целей могут быть использованы при исследовании высокомолекулярных соединений. Мы не будем здесь касаться тех выводов, которые были сделаны в отношении каждого соединения, исследованного при помощи этих методов, так как все эти детали в основном уже изложены в главах II и III и будут изложены в третьей части при описании отдельных представителей высокомолекулярных соединений. Лишь в виде исключения для иллюстрации эффективности того или иного метода придется указывать на результаты, полученные при его помощи.

Таблица 32

Поведение вещества в пламени

Отношение к нагреванию	Цвет пламени	Запах	Возможное вещество
Не горит и сохраняет свою форму при нагревании	—	Пахнет формальдегидом и аммиаком	Мочевиноформальдегидная смола
То же	—	Сильный запах рыбы	Меламинформальдегидная смола
»	—	Запах фенола и формальдегида	Фенолформальдегидная смола
Не горит, но разлагается при нагревании	—	Резкий запах	Полимер тетрафторэтилена
Вещество горит, но при удалении из пламени гаснет	Зеленая зона у основания пламени	» »	Полихлоропрен
То же	То же	Резкий запах хлористого водорода	Поливинилхлорид
»	»	Сладковатый запах, много черной золы	Поливинилиденхлорид
»	»	Запах пригорелого молока	Казеин
При горении плавится	Желто-зеленая кайма и искры в пламени	Запах уксусной кислоты	Ацетилцеллюлоза
Вещество горит после удаления из пламени	Яркое белое пламя и быстрое горение	Запах камфоры; запах окислов азота	Целлулоид; нитроцеллюлоза
То же	Пламя голубое, иногда с небольшой белой верхушкой	Очень сильный цветочно-плодовый запах, запах прелых овощей	Полиметакрилат; нейлон
»	То же	Слабый, чуть сладковатый запах формальдегида	Поливинилформаль
»	»	Запах прогорклого масла или сыра	Поливинилбутираль
»	Пламя окружено широкой зеленой каймой	Запах жженой резины	Резина, эбонит
»	Пламя окружено пурпурной каймой, искры	Запах уксусной кислоты	Поливинилацетат
»	Горит с искрами, пламя яркое, желто-белое	Запах масляной кислоты	Ацетобутират целлюлозы

Таблица 32 (продолжение)

Отношение к нагреванию	Цвет пламени	Запах	Возможное вещество
Вещество горит после удаления из пламени	Пламя яркое, коптящее	Сладковатый цветочный запах мономера	Полистирол
То же	То же	Запах жженой бумаги	Целлюлоза
»	Пламя окружено желто-зеленой каймой	Сладковатый запах	Этилцеллюлоза

1. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Для характеристики всякого химического соединения необходимо установить его состав и строение цепи.

Первым этапом в этом направлении является качественная характеристика вещества. Хотя качественный анализ органических высокомолекулярных соединений находится пока лишь в начальной стадии своего развития и известно очень мало реакций, специфических для отдельных соединений, но все же, комбинируя ряд простых характеристик, можно довольно точно определить природу вещества.

Для правильного качественного определения природы исследуемого вещества необходимо получить его в достаточно чистом состоянии и затем определить перечисленные ниже физические и химические характеристики этого вещества, после чего по табл. 32 и следующим возможно установить природу исследуемого соединения.

Предварительное испытание

Во многих случаях существенные данные для суждения о природе вещества может дать предварительное испытание посредством нагревания вещества на газовой горелке. Исследуемое вещество в виде палочки или полоски вносят на короткое время в пламя бунзеновской горелки и наблюдают поведение вещества — горит оно или нет, какой цвет пламени и т. д., затем вынимают образец из огня и наблюдают — гаснет ли пламя или нет, какой запах имеют выделяющиеся пары и т. п. В зависимости от результатов можно ориентировочно, пользуясь табл. 32, определить природу исследуемого вещества.

Выяснив поведение исследуемого вещества в пламени горелки и получив в результате этого некоторое представление о природе вещества, следует посмотреть, как ведет себя вещество при сухой перегонке. Для этого в обыкновенную пробирку помещают 0.5—1 г вещества и закрывают ее пробкой с согнутой газоотводной трубкой, конец которой погружают в воду (1—2 см³), находящуюся в другой пробирке.

После этого пробирку с испытуемым образцом постепенно нагревают на газовой горелке; при этом следят, как изменяется вещество. На основании этих наблюдений по табл. 33 можно получить новые данные о природе вещества.

Т а б л и ц а 33

Поведение вещества при сухой перегонке

Поведение образца	Исследуемое вещество
Образец остается бесцветным и выделяет летучий мономер. Конденсирующаяся жидкость видна на стенках пробирки. При дальнейшем нагревании образец желтеет	Полистирол (характерный запах мономерного стирола), полиизобутилен, полиэтилен, полиакриловый (или метакриловый) эфир (характерный кислый запах выделяющегося мономера). Поливиниловый сложный эфир (кислый запах продуктов разложения)
Образец разлагается постепенно без перегонки, но выделяет дым. Твердый остаток желтеет и темнеет	Производится определение выделяющихся газов по табл. 34
Образец сублимируется, осаждаясь на холодных частях в виде белых кристаллических игл	Продукты конденсации фталевой кислоты
Образец выделяет сероводород	Алкилполисульфиды, фактис
Образец вспыхивает	Нитроцеллюлоза с высоким содержанием азота

Газообразные продукты, уловленные водой во второй пробирке, подвергают изучению, как это указано в табл. 34.

Т а б л и ц а 34

Исследование газов, выделяющихся при сухой перегонке высокомолекулярных веществ

Реакция выделяющихся газов и дыма	Испытуемое вещество
К и с л о т а	
С AgNO_3 образуется осадок или помутнение	Поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, хлорированный или гидрохлорированный каучук, полихлоропрен
С BaCl_2 образуется осадок или муть	Полисульфоны, вулканизированный каучук, тиokol, фактис
С нитроном образуется осадок	Нитроцеллюлоза
Присутствует уксусная кислота	Поливинилацетат, ацетат целлюлозы
Присутствуют другие летучие органические кислоты	Сложные эфиры целлюлозы или поливинилового спирта
Щ е л о ч н а я	
Аммиак или амины	Конденсационные смолы из альдегидов с мочевиной, меламинам, анилином или белками. Полиамиды

Результаты предварительного испытания в случае обычных высокомолекулярных соединений могут дать возможность прийти к определенному заключению о природе исследуемого вещества. В тех же случаях, когда имеют дело с новым веществом или с различными неизвестными еще сополимерами, данных предварительного исследования, конечно, слишком мало для уверенного заключения о природе исследуемого вещества. В этих случаях проводится более подробное исследование вещества для выяснения всего комплекса физических и химических свойств соединения. Экспериментальная методика этих определений здесь не приводится, так как это изложено подробно в соответствующих руководствах.¹

Физические характеристики

Из физических характеристик важными являются: удельный вес (табл. 35, 36), коэффициент преломления света (табл. 36), флюоресценция (табл. 37) и рентгенограмма (табл. 45, см. стр. 168).

В табл. 35 приведены группы важнейших высокомолекулярных соединений в порядке возрастания их удельного веса. Эта таблица может быть полезна для общей ориентировки. Более точные данные приведены в табл. 36.

Проще всего определять удельный вес по объему воды, занимаемой навеской вещества. Удельный вес можно определять также подбором жидкости, в которой данный образец не будет ни тонуть, ни всплывать. Для этого можно использовать водные растворы минеральных солей различного удельного веса.

Многие природные и синтетические продукты при освещении их ультрафиолетовыми лучами флюоресцируют. В табл. 37 указаны характерные окраски для ряда веществ.

Таблица 35

Ориентировочные удельные веса важнейших высокомолекулярных соединений

Удельный вес	Вещество
Около 1.0	Полимеры углеводородов (каучук, полистирол, полиизобутилен, полибутадиев, полиэтилен и др.)
» 1.1	Простые эфиры целлюлозы, нейлон
» 1.2	Полиакриловые или поливиниловые эфиры, ацетобутират целлюлозы
» 1.3	Ацетат целлюлозы, сополимер винилацетата и хлористого винила, фенолформальдегидные или мочециноформальдегидные смолы
» 1.4	Нитроцеллюлоза, сополимер винилацетата и хлористого винила (с большим содержанием последнего)
» 1.5	Целлюлоза, тиокот
Свыше 1.5	Хлорированный каучук, поливинилхлорид, поливинилиденхлорид
» 2	Политетрафторэтилен

Исследование флюоресценции производят, освещая ультрафиолетовыми лучами порошки, помещенные в пробирку. Существенное влияние оказывают размер частиц, а также наличие растворителей и пластификаторов. Ввиду этого флюоресценция может играть только вспомогательную роль, подтверждая данные, полученные другими методами.

Таблица 36

Удельные веса и коэффициенты преломления различных высокомолекулярных соединений и смол

Название вещества	Удельный вес при 20°	Коэффициент преломления
Полиизобутилен	0.91	—
Полиэтилен	0.92—0.95	1.52
Канадский бальзам	1.00	1.530
Каури	1.043	1.540—1.565
Конго	1.059	1.545
Изомеризованный каучук	1.06	—
Полистирол	1.05	1.60
Даммар	1.062	1.515
Сандарак	1.078	1.545
Копал	1.072	1.544
Натуральный каучук	—	1.535
Канифоль	—	1.548
Кумароноинденовая смола	1.16	1.645
Шеллак	1.11	1.534
Полиамид (найлон)	1.14	—
Фенолформальдегидная смола:		
растворимая	1.27	1.47—1.70
прессованная	1.3—2.0	—
Полиметилметакрилат	1.18	1.50
Ацетобутират целлюлозы	1.14	1.47
Твердый каучук	1.12—1.80	—
Этилцеллюлоза	1.14	1.47
Поливинилацетат	1.15	1.473
Циклогексанонформальдегидная смола	1.207	1.544
Бензилцеллюлоза	1.22	1.52
Анилиноформальдегидная смола	1.25	—
Гидрат целлюлозы	1.25	—
Адетат целлюлозы	1.27—1.37	1.47—1.50
Толуолсульфамидо-формальдегидная смола	1.21—1.35	1.596
Казеинформальдегидная смола	1.35	—
Этиленгликольфталатная смола	1.352	1.570
Глифталевая смола	1.389	1.575
Пентаэритритфталевая смола	1.390	1.584
Сополимер хлористого винила и винилацетата	1.36	1.53
Нитрат целлюлозы	1.35—1.60	1.50
Лигнин	1.45	—
Мочевинформальдегидная смола	1.45—1.50	1.54—1.90
Тиомочевинформальдегидная смола	1.477	1.66
Поливинилхлорид	1.6—1.2	—
Хлорированный дифенил	1.80—1.157	1.61—1.70
Хлорированный каучук	1.64	1.56
Поливинилиденхлорид	1.6—1.75	1.80—1.63
Политетрафторэтилен	2.1—2.3	—

Рентгенографическое исследование часто может помочь в решении вопроса о строении исследуемого вещества. В табл. 45 на стр. 168 приведены величины периода идентичности, определяемые по рентгенограммам ориентированных образцов.

Т а б л и ц а 37

Флюоресценция под влиянием ультрафиолетового облучения

Цвет	Интенсивность	Вещество
Фиолетово-голубой	Сильная, яркая	Смола из абиединовой кислоты
	Сильная, яркая	Глицеринный эфир абиединовой кислоты
	Очень сильная, яркая	Смола из абиединовой кислоты, фенола и формальдегида
	Сильная, яркая, похожа на флюоресценцию канифоли, но сильнее	Фенол(крезол)формальдегидная смола
	Сильная, отчетливо фиолетовая	Полимеры бутадиена и его сополимеры
	Сильная, с голубым оттенком	Полистирол, полиинден, поливинилкарбазол
	Сильная, темнофиолетовая	Кумароновые смолы
Голубой	Сильная, яркая светлоголубая	Поливинилацетат и формиат
	Голубовато-белая	Мочевинно- или меламинаформальдегидные смолы
	Голубовато-белая, очень слабая	Ацетат целлюлозы
	Яркая с красноватым оттенком	Полиакриловая кислота
	Тусклая голубовато-белая	Полиметилакрилат
	Слабая, голубоватая	Этилцеллюлоза
	Слабая, яркоголубая	Хлорированный каучук
	Слабая, зеленовато-голубая	Поливинилхлорид
	Голубовато-серая	Хлорированный поливинилхлорид
	Серо-голубая	Полиэфиры абиединовой или малеиновой кислоты
	Серо-голубая	Глифталы
Желтый	Сильная, яркая	Сульфонамидоальдегидная смола
	Коричневатая	Полимер нитрила акриловой кислоты
	Тусклая	Нитроцеллюлоза
	Слабая, зеленоватая	Полиметилвиниловый эфир
Белый	Яркая	Циклогексанонформальдегидная смола
	Блестящая	Целлюлоза (природная и регенерированная), поливиниловый спирт
	Очень слабая	Канифоль
		Сополимер винилхлорида и метилакрилата

Следует отметить, что ряд высокомолекулярных соединений непосредственно в своем натуральном состоянии дает четкую рентгенограмму, указывающую на определенную ориентацию в волокне. К этой группе относятся: целлюлоза, хитин, шелк, полиэтилен, поливинилиденхлорид, политетрафторэтилен, многие полиэфиры и полиамиды.

Другие вещества дают рентгенограммы, соответствующие аморфному состоянию; к ним принадлежат: крахмал, каучук, различные искусственные смолы, а также белок. Однако если такие вещества подвергнуть растяжению, то они, подобно первым, также дают ориентированную рентгенограмму. В табл. 45 приведены данные, полученные таким путем (см. стр. 168).

Очень полезно для установления природы вещества определение его растворимости в различных растворителях. Посредством попеременного применения различных растворителей можно не только очень точно определить природу вещества, но также разделить и установить природу двух и большего числа компонентов, если они смешаны вместе. Разделение и идентификацию компонентов смеси из нескольких высокомолекулярных веществ можно произвести, воспользовавшись схемой разделения, приведенной в табл. 38 (стр. 143).

В принципе, вероятно, возможно также проводить разделение и идентификацию высокомолекулярных соединений посредством осаждения их из растворов различными осадителями, подобно тому как это делают в качественном неорганическом анализе. Однако этот способ в применении к высокомолекулярным соединениям еще не разработан настолько, чтобы его можно было рекомендовать для всеобщего употребления.

Следует отметить, что все методы, основанные на различной растворимости высокомолекулярных соединений, обладают существенным недостатком, зависящим от особенностей этой группы веществ. Одна из этих особенностей заключается в том, что растворимость высокомолекулярных веществ зависит не только от структуры основной единицы, из которой построена вся цепь, но и от числа этих звеньев в цепи, т. е. от молекулярного веса продукта. Так, например, высоковязкая этилцеллюлоза очень малорастворима в ацетоне, в то время как обычно ее считают хорошо растворимой в этом растворителе.

Другим примером является поливинилхлорид, растворимость которого сильно зависит от молекулярного веса. Очень высокомолекулярный продукт практически нерастворим в большинстве растворителей, в то время как низкомолекулярный поливинилхлорид с молекулярным весом до 15 000 растворим в толуоле. Приведенные примеры показывают, что определение растворимости без учета этого фактора может привести к большим ошибкам.

Химическое испытание вещества

Для получения полной химической характеристики исследуемого вещества необходимо помимо сухой перегонки (см. табл. 33) произвести определение наличия в составе вещества таких элементов, как хлор, азот, сера, фосфор, кремний и другие. В случае их присутствия по табл. 39 можно вывести то или иное заключение о природе исследуемого вещества.

Для определения присутствия хлора, фтора, азота, серы, фосфора, кремния и других сплавляют пробу вещества с металлическим натрием или, еще лучше, с калием и растворяют остаток в воде. Присутствие вышеуказанных элементов в полученном растворе определяют обычными способами.

Если в исследуемом соединении хлор, азот, сера и другие элементы отсутствуют, то необходимо определить число омыления и воспользоваться табл. 40. Число омыления определяют нагреванием навески вещества с 0.5 *N* спиртовым раствором щелочи, избыток которой после нагревания оттитровывается кислотой. В случае веществ, трудно омыляемых, необходимо применять раствор едкого кали в этиленгликоле. В зависимости от величины числа омыления по табл. 40 определяют исследуемое вещество.

Схема количественного анализа смеси высокомолекулярных соединений на основе их растворимости

Твердый продукт, по возможности тонкоизмельченный, кипятят с большим количеством толуола

Нерастворимый остаток		Раствор	
Отгоняют на водяной бане толуол от остатка и кипятят его с метилформиатом	Нерастворимый остаток	Раствор	
		Отгоняют толуол на водяной бане, затем кипятят остаток с метанолом	
		Нерастворимый остаток	
		Кипятят с эфиром	
		Нерастворимый остаток	
Может содержать: фенольные, казеиновые, мочевиновые, глифталевые смолы, гидратцеллюлозу, поливинилхлорид, наполнители и красители. Определяют при помощи качественных реакций по табл. 33 и 34.	Нерастворимый остаток	Нерастворимый остаток	Раствор
		Прибавляют метилформиат и кипятят	Отгоняют эфир
		Нерастворимый остаток	Раствор
		Хлорированный каучук. Сополимеры винилхлорида. Испытывают на присутствие хлора. Битумы определяют по темнокоричневому цвету	Бензилцеллюлоза и частично сополимеры. Идентификация по табл. 40
		Нитрат целлюлозы. После отгонки растворителя проба на горючесть и др. по табл. 33, 34 и 39	Поллестирол. Сополимеры. Кумароноловые смолы. Идентификация по табл. 40
Прибавляют избыток нейтрального эфира		Осадок	Раствор
		Этилцеллюлоза. Проводят определение этоксильной группы и другие испытания по табл. 40	Пластификаторы. После отгонки растворителя можно установить природу пластификатора

Т а б л и ц а 39

Определение веществ, содержащих хлор, фтор, азот, серу, фосфор и кремний

Вещество содержит	Предполагаемое вещество	Идентификация вещества
Только хлор	Хлорированный или гидро-хлорированный каучук	Отличается от поливинилхлорида и хлоропрена своей рентгенограммой и более низким содержанием хлора
	Хлоропрен	Характерны рентгенограмма и содержание хлора (около 40%)
	Поливинилхлорид	Характерны рентгенограмма и высокое содержание хлора (для чистого поливинилхлорида 53—55% Cl; для хлорированного 64—66% Cl; для сополимера с винилацетатом и акриловыми эфирами 43—47% Cl)
	Поливинилиденхлорид	Характерна рентгенограмма; содержание хлора достигает до 70%
	Полихлорстирол или хлорированный полистирол	При нагревании деполимеризуется, образуя мономер
Только фтор	Политетрафторэтилен	Высокое содержание фтора (76%). При нагревании выше 400° превращается в газообразный мономер
Только азот	Нитроцеллюлоза	Рентгенограмма и флюоресценция. Денитрация сернистым натрием дает целлюлозу. Омыление и определение азотной кислоты с дифениламином. Характерна растворимость нитроцеллюлозы с различным содержанием азота в спиртоэфирной смеси, бутилацетате и ацетоне
	Мочевино- или метиламиноформальдегидные смолы	Нагревание с 25%-ной серной кислотой приводит к образованию формальдегида, идентифицируемого фуксинсернистой кислотой
	Полимерный нитрил акриловой кислоты и его сополимеры	Полиакрилонитрил при нагревании до 300° деполимеризуется и дает синильную кислоту
	Анилиноформальдегидные смолы	При нагревании с 20%-ной серной кислотой образуется анилин, который определяют посредством диазотирования раствора и сочетания с К-кислотой; при этом появляется яркая красная окраска

Таблица 39 (продолжение)

Вещество содержит	Предполагаемое вещество	Идентификация вещества
Только азот	Поливинилкарбазол	Деполимеризуется при нагревании до 320°; характерный запах
	Полиамиды (найлон)	Растворимы в крепкой соляной и серной кислоте. При гидролизе образуют дикарбоновые кислоты и диамины (превращаются в бензоильные производные с хлористым бензоилом) или аминокарбоновые кислоты (легко превращаются в летучие циклические лактамы)
Только серу	Вулканизированный каучук, полибутадиен или полиизобутилен	Определяется по периоду идентичности на рентгенограмме; по набуханию в различных растворителях
	Алкилполисульфиды	При нагревании выделяют сероводород; дают характерную рентгенограмму
Азот и серу	Тиомочевиноформальдегидные смолы	Дают очень чувствительную и специфическую реакцию с медными солями и железосинеродистым калием
	Сульфамидоформальдегидные смолы	Омыление приводит к образованию сульфоновых кислот, которые определяются обычными методами
Азот, серу, фосфор	Белковоформальдегидные смолы (казеин)	Сухая перегонка дает характерный запах. Экстрагируют образец серной кислотой и полученную вытяжку титруют перманганатом. Эфиры фосфорной кислоты часто употребляются как пластификаторы, и в таком случае содержание фосфора зависит от степени пластификации
Азот, фосфор и хлор	Полифосфонитрилхлорид	Характерная рентгенограмма
Только кремний	Кремнийорганические соединения	Характерно образование при прокаливании большого количества кремнезема, полностью растворимого в плавиковой кислоте

Таблица 40

Группа смол	Вещество	Способы идентификации
Число омыления ниже 20		
Полимерные углеводороды	Каучук, полибутадиен, гуттаперча	Присоединяют бром, образуя труднорастворимые продукты. Характерная рентгенограмма
	Полиизобутилен и сополимеры с бутадиеном	Насыщенный характер; при деполимеризации дают ненасыщенные низкокипящие вещества. Характерная рентгенограмма
	Полистирол	Деполимеризуется при 300° в мономер (характерный запах), который с бромом дает дибромстирол (т. пл. 74°), а с азотной кислотой — бензойную кислоту
Полигидроксилированные соединения	Поливиниловый спирт	Растворим в воде. Из водного раствора высаживается спиртом. При действии иода в водном кислом растворе дает характерное синее окрашивание
	Целлюлоза (природная или регенерированная)	Растворима в реактиве Швейцера. Определение медного или иодного числа. Характерная рентгенограмма
	Фенолформальдегидные смолы	При нагревании со спиртовой щелочью освобождается фенол, обнаруживаемый по красному окрашиванию при действии диазотированного наранитранилина. В А- и В-стадиях растворимы и содержат много гидроксильных групп; в С-стадии не растворимы и с трудом набухают
Полиалкилированные соединения	Простые эфиры целлюлозы	Метилцеллюлоза: растворима в холодной воде, выпадает в осадок при нагревании
		Этилцеллюлоза: нерастворима в воде, растворима в органических растворителях
		Бензилцеллюлоза: при нагревании с уксусным ангидридом и серной кислотой образуется бензилацетат, который определяется окислением до бензойной кислоты

Таблица 40 (продолжение)

Группа смол	Вещество	Способы идентификации
Полиалкилированные соединения	Простые поливиниловые эфиры	Дают типичное окрашивание (от голубого до зеленого) с уксусным ангидридом и серной кислотой
	Кумароновые смолы	Деполимеризуются при 300° до кумарона, который обнаруживается в виде бромида (т. пл. 88—89°) или пикрата (т. пл. 102—103°)
Полимерные ацетали	Поливинилацетали	При нагревании с 25%-ной серной кислотой отщепляют альдегид, обнаруживаемый по реакции с фуксинсернистой кислотой. Поливиниловый спирт обнаруживается, как описано ранее. Альдегид можно определить количественно при помощи гидроксиламина
	Продукты конденсации циклогексанона и формальдегида	Дают реакцию на канифоль; к слабому раствору смолы в уксусном ангидриде приливают несколько капель серной кислоты; при этом образуется быстро исчезающее интенсивное фиолетовое окрашивание
Группа смол		Способы идентификации

Число омыления от 20 до 200

Продукты конденсации фенола, формальдегида и канифоли	Омыляются с трудом (необходимо нагревание свыше 24 час.), числа омыления лежат между 140 и 160. Фенол можно определить сочетанием с diaзониевой солью
Продукты конденсации фенола, формальдегида, канифоли и глицерина	После омыления дают реакции на фенол и на глицерин
Эфиры канифоли и глицерина	Дают реакцию на глицерин

Число омыления свыше 200

Ацетат, пропионат, бутират и смешанные эфиры целлюлозы	После омыления фосфорной кислотой или спиртовой щелочью выделившуюся кислоту отгоняют и идентифицируют титрованием или цветными реакциями. Регенерированная целлюлоза определяется по растворимости в реактиве Швейцера и по рентгенограмме

Таблица 40 (окончание)

Группа смол	Способы идентификации
Поливинилацетат, пропионат и бутират	Дают зеленую или голубую окраску с ацетангидридом и серной кислотой. Кислоту определяют так же, как и у эфиров целлюлозы, а поливиниловый спирт — по растворимости в воде и осаждению спиртом
Полиакриловые эфиры (метилловый, этиловый, пропиловый и бутиловый)	Деполимеризуются при 290° с образованием мономера (характерный запах). После омыления определяют природу спирта, входившего в состав эфира
Полиметакриловые эфиры (метилловый, этиловый)	Деполимеризуются при 300° (см. пред.). При восстановлении метакриловой кислоты натриевой амальгамой или цинковой пылью получается изомасляная кислота (характерный запах)
Глифталевые смолы	При нагревании образуют белый субли- мат фталевого ангидрида, определяе- мого в виде флюоресцеина (нагревание с резорцином и серной кислотой) или титрованием. Эфиры фталевой кислоты употребляются как пластификаторы; поэтому необходима предварительная экстракция пробы эфиром. Глицерин определяется отдельно
Смолы глицерина с фталевой кисло- той и жирными кислотами	После омыления экстрагируют жирную кислоту бензолом и идентифицируют по кислотному и иодному числу. Фта- левую кислоту и глицерин определяют, как описано ранее
Эфиры глицерина с абиетиновой и малеиновой кислотами	Реакция на глицерин

Определение химического состава

Определение химического состава высокомолекулярного соединения производится известными методами и существенной разницы по сравнению с обычным элементарным анализом органических соединений не представляет.

Подготовка образца для анализа очень затруднительна, особенно в случае природных веществ или продуктов, подвергавшихся обработке солями или щелочами. При этом необходима предварительная тщательная очистка от минеральных примесей, для чего применяется длительная промывка водой или диализ через полупроницаемую мембрану.

В случае синтетических полимеров, обычно не содержащих минеральных загрязнений, возникает необходимость освобождения от примесей мономера и низших полимеров, а также остатков катализатора, в среде которого проводилась полимеризация.

Для этих целей часто применяемыми методами являются отгонка с водяным паром всех низкомолекулярных примесей или растворение полиме-

ра и промывка раствора водой или другими реагентами. Из профильтрованного раствора полимер выделяют отгонкой растворителя или прибавлением другого растворителя, в котором данный полимер нерастворим, вследствие чего он выпадает в осадок. Очищенный тем или иным способом полимер тщательно сушат в сушильном шкафу или в вакуум-эксикаторе и затем анализируют обычным методом.

Определение функциональных групп

Количественное определение функциональных групп (ОН, СООН, Сl и т. п.) в составе макромолекулы, если иметь в виду группы, не принимающие участия в построении самой цепи, представляет задачу, трудность которой сильно изменяется от соединения к соединению.

Сравнительно легко определяются группы, имеющиеся в большом количестве. Для этого пригодны большей частью обычные классические методы органической химии, достаточно полно изложенные в книге Мейера² и других руководствах.

Значительно большие трудности представляет определение тех функциональных групп, которые встречаются в небольшом количестве. К ним относятся прежде всего концевые группы макромолекул, а также группы, образовавшиеся за счет изменения основных функциональных групп.

В ряде случаев о количественном определении концевых групп в настоящее время ничего нельзя сказать. Причина этого заключается в том, что они составляют крайне ничтожный процент по отношению к весу молекулы и поэтому с трудом определяются, так как существующие аналитические методы не всегда обладают необходимой степенью чувствительности. Все же в отдельных случаях удается провести количественное определение концевых групп довольно точно, и такие данные представляют ценный материал для суждения о величине молекулярного веса, а также о строении вещества, и особенно важны для уяснения механизма его образования.

В случае целлюлозы было предложено определять свободные концевые альдегидные группы титрованием 0.1 *N* раствором иода³ (метод иодных чисел).

Для изучения полиамидов, получаемых поликонденсацией диаминов с дикарбоновыми кислотами, а также поликонденсацией аминокислот, Замятина и Коршак⁴ с успехом применили титрование концевых амино- и карбоксильных групп 0.01 *N* растворами кислот и щелочей.

Штаудингером,⁵ Хеуорзом,⁶ Карозерсом⁷ и другими описан ряд случаев, когда в исследуемое соединение вводились различные концевые группы, последующее определение которых давало возможность установить молекулярный вес этих продуктов.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ ОСНОВНОЙ ЦЕПИ МАКРОМОЛЕКУЛЫ

Определение строения основной цепи макромолекулы является важнейшим вопросом, стоящим перед исследователем, работающим в области химии высокомолекулярных соединений. В случае природных высокомолекулярных веществ трудность разрешения этой задачи столь велика, что для решения ее потребовалось несколько десятков лет работы ряда химиков.

У некоторых природных веществ, как целлюлоза и каучук, строение цепи в основном выяснено, и задача дальнейшей работы — уточнение

более тонких деталей строения, например, наличие ненормальных звеньев, причины их появления и т. п. У других природных веществ, например у белка и лигнина, пока только намечаются пути подхода к разрешению этой проблемы.

Строение цепи синтетических высокомолекулярных веществ известно также далеко не во всех случаях, и установление его является важной задачей, решение которой, к счастью, облегчается тем, что обычно заранее уже известно строение исходного низкомолекулярного вещества, из молекулы которого построена цепь высокополимера.

Для выяснения строения главной цепи макромолекулы в случае высокополимеров, т. е. веществ, строение которых можно изобразить общей формулой $(R)_x$, где R — остаток молекулы исходного вещества, основным путем является установление строения основных структурных единиц, из которых строится макромолекула, и порядка их сочетания.

Для выяснения строения этих структурных единиц единственным путем является расщепление макромолекулы на ее элементарные составляющие, что достигается различными способами в зависимости от индивидуальности исследуемого вещества и в первую очередь от характера связи между сегментами. Все органические высокомолекулярные соединения по своему строению и химическим свойствам можно разделить на две резко отличающиеся друг от друга группы:

- 1) гетероцепные соединения;
- 2) карбоцепные соединения.

Гетероцепные соединения содержат в своей цепи отдельные структурные единицы, связанные друг с другом такими связями, как эфирная кислородная связь, ацетальная кислородная, амидная, сложноэфирная кислородная; цепь макромолекулы, содержащая такие связи, часто разрушается при гидролизе, и получаются низкомолекулярные вещества, являвшиеся структурными единицами цепи макромолекулы.

Карбоцепные соединения не содержат в цепи гетероатомов, поэтому они устойчивы к гидролизу и этим резко отличаются от гетероцепных соединений. Многие карбоцепные соединения разрушаются при действии высокой температуры, образуя исходный мономер. Обычно этот процесс называют деполимеризацией.

Другой путь для разрушения цепи карбоцепных соединений, пригодный, однако, и в случае многих гетероцепных соединений, — это глубокое деструктивное расщепление при помощи сильных окислителей и им подобных реагентов.

В этой последовательности мы и рассмотрим перечисленные методы.

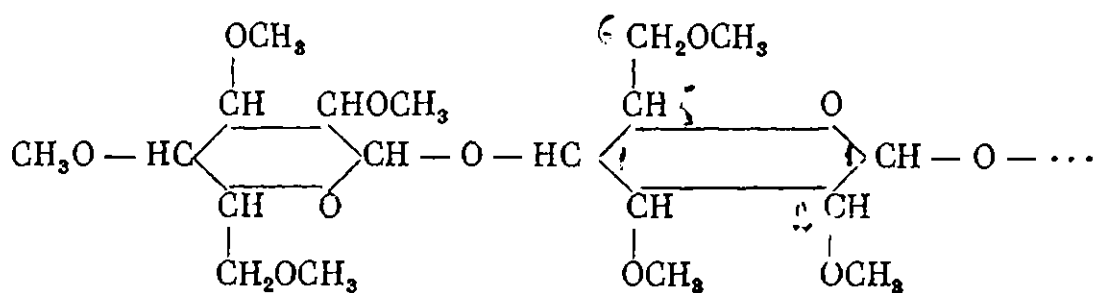
Гидролитическое расщепление макромолекулы

Этот способ был с успехом применен к целлюлозе, крахмалу, полипептидам и тому подобным гетероцепным веществам, и благодаря этому было установлено, что целлюлоза и крахмал построены из остатков α -глюкозы,⁴ а белки — из остатков аминокислот.³

В качестве гидролизующих агентов обычно употребляются водные растворы серной, соляной и других кислот различной концентрации.

В некоторых случаях метод гидролиза дает возможность выяснить порядок сочетания структурных единиц в цепи макромолекулы. При гидролизе вещества, в котором все функциональные группы замещены, образуется низкомолекулярное вещество, содержащее свободные незамещенные группы, положение которых в молекуле дает указание о порядке сочетания структурных единиц в макромолекуле. Этот метод был с успехом

применен Хеуорзом⁶ для изучения целлюлозы и крахмала. Гидролизу подвергалась метилированная целлюлоза.



Остаток 2, 3, 4, 6-тетрамethylглюкозы
(концевая группа)

Остаток 2, 3, 6-тримethylглюкозы

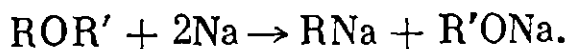
После гидролиза получалась главным образом 2, 3, 6-тримethylглюкоза и лишь немного 2, 3, 4, 6-тетрамethylглюкозы, откуда следует, что связь остатков глюкозы друг с другом в молекуле целлюлозы происходит за счет гидроксильных групп, находящихся в положении 1,4.

Гидролиз можно остановить иногда на промежуточном этапе димера. Обычно в таком случае удается получить очень важные сведения о порядке сочетания звеньев в цепи. Примером подобной реакции является ацетилирование целлюлозы до октаацетата целлобиозы,⁸ выяснение строения которой впоследствии привело к установлению структуры цепи целлюлозы.

Работами Зелинского и Садикова⁹ было установлено, что процесс гидролиза белка в автоклаве приводит к образованию продуктов, среди которых имеются циклические продукты — дикетопиперазины. Этот факт можно рассматривать как веский довод в пользу того, что цепь белковой молекулы включает подобные циклические образования. Этот вывод подтверждается данными рентгеновского структурного анализа.

Однако метод гидролиза пригоден для выяснения порядка сочетания структурных единиц лишь в случае макромолекул, построенных из остатков одного какого-либо соединения. Если в состав цепи входят остатки нескольких различных соединений, то, получив смесь их, нельзя сказать, в какой последовательности сочетались они в цепи макромолекулы. Такой случай наблюдается у белков, где при помощи гидролиза легко узнать, остатки каких аминокислот входят в состав молекулы белка, но ничего нельзя сказать об их взаимном расположении в цепи. Ввиду этого выяснение строения белка является проблемой, требующей разработки специфической методики исследования, намечающегося в использовании избирательной способности природных энзимов к гидролизу лишь определенных связей. Этот метод получает в последнее время все большее развитие.¹⁰

Наряду с гидролизом для эфирных кислородных связей очень специфичной является реакция Шорыгина — расщепление под действием металлического натрия.¹¹ Эта реакция заключается в расщеплении простых эфирных связей под действием металлического натрия, растворенного в жидком аммиаке, по схеме



Шорыгина¹² с успехом применила реакцию Шорыгина для изучения целлюлозы и лигнина.

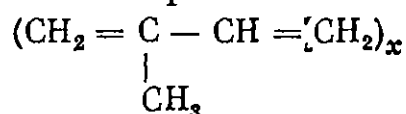
Нужно отметить, что простая эфирная связь чувствительна к действию галоидоводородных кислот. Поэтому полимер окиси этилена,¹³ довольно устойчивый к гидролизу, может быть легко разрушен под действием крепкой соляной или иодистоводородной кислоты при нагревании.

Деполимеризация

Несколько сложнее обстоит дело в случае высокомолекулярных веществ, имеющих цепь только из атомов углерода, как каучук и многие синтетические смолы: полистирол, полиакрилаты и др. Эти карбоцепные соединения не имеют в цепи омыляемых связей и потому устойчивы к гидролизу.

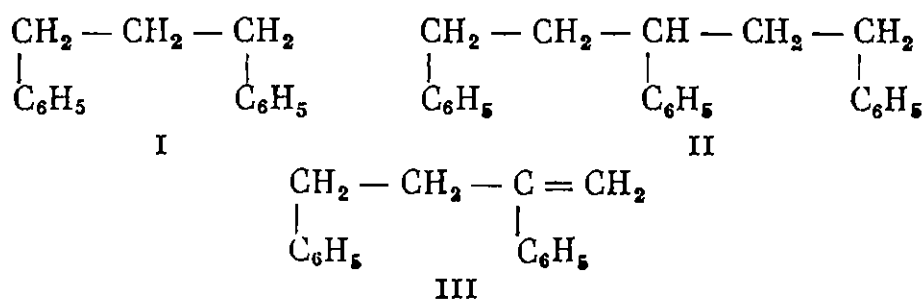
Для этой группы соединений применяются другие способы превращения их в низкомолекулярные вещества. Эти способы сводятся к разрушению цепи макромолекулы под влиянием высокой температуры (сухая перегонка).

Сухая перегонка натурального каучука приводит к получению изопрена (2-метилбутадиена), и это явилось основанием для заключения, что каучук является полимером изопрена

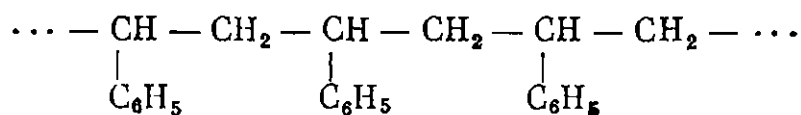


Установление порядка сочетания молекул изопрена потребовало применения других методов.

Полистирол при сухой перегонке легко превращается в мономерный стирол. Так же ведет себя полиметилметакрилат. Штаудингер и Штейнгофер¹⁴ при термической деструкции полистирола наряду с мономерным стиролом выделили 1,3-дифенилпропан (I), 1, 3, 5-трифенилпентан (II), 1, 3-дифенилбутен-3 (III) и другие соединения



Эти наблюдения были подтверждены Мидглеем.¹⁵ На этом основании был сделан вывод о том, что полистирол имеет строение, отвечающее следующей формуле:



В табл. 41 приведен перечень тех высокополимеров, которые деполмеризуются при нагревании, образуя мономер. Как видно из таблицы, имеются и гетероцепные соединения, способные деполмеризоваться.

Однако подавляющее большинство гетероцепных и карбоцепных соединений не способно деполмеризоваться при нагревании. Обычно эти соединения имеют подвижные атомы (Cl, Br и т. п.) или группы (OR, OH, COOH и т. п.), которые начинают отщепляться в виде HX, H₂O, CO₂ и тому подобных соединений уже при сравнительно невысоких температурах (часто до 200°). Поэтому в результате пиролиза этих веществ получается сложная смесь продуктов разложения. По этим продуктам лишь очень редко можно сделать какой-либо вывод о строении исходного высокомолекулярного соединения. К числу таких веществ относятся: целлюлоза, крахмал, белки, поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, полиамиды, полиэферы, полимерные простые виниловые эфиры, эфиры целлюлозы, лигнин, поливиниловый спирт и др.

Таблица 41

Высокополимеры, способные к термической деполимеризации

№ по пор.	Название соединения	Формула	Продукт деполимеризации	Ссылка на литературу
1	Полиэтилен . .	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_x$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	16
2	Полиизобутилен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (-\text{CH}_2-\text{C}-)_x \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	17
3	Полистирол . . .	$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2-\text{CH}-)_x \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	18
4	Полиметилакрилат	$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2-\text{CH}-)_x \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$	19
5	Полиметилметакрилат	$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3)_x \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	18
6	Полибутадиен . .	$(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_x$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	20
7	Каучук	$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_x \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	21
8	Полихлоропрен.	$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_x \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	21
9	Политетрафторэтилен	$(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_x$	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	22
10	Политрифторхлорэтилен . .	$(-\text{CF}_2-\text{CFCl}-)_x$	$\text{CF}_2=\text{CFCl}$	23
11	Полиоксиметилен	$(-\text{OCH}_2-)_x$	CH_2O	24
12	Поликапролактam	$[-\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CO}-]_x$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \diagup \text{CH}_2 \\ \text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2 \end{array}$	25
13	Полициклопентадиен	$\text{CH}_2 \left(\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \quad \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \right)_x \text{CH}_2$	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \quad \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$	26

Окислительная деструкция

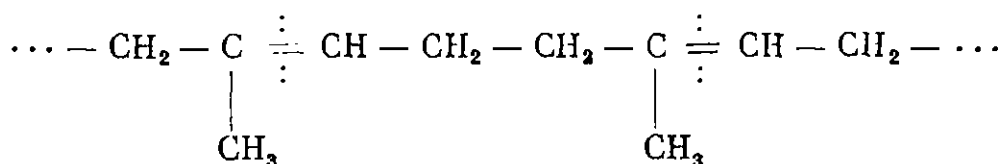
Окисление высокомолекулярных соединений — один из важнейших и широкоупотребляемых способов, при помощи которого было выяснено и уточнено строение ряда веществ.

Большим достоинством этого метода является то, что разрушение цепи макромолекулы при действии окислителей дает возможность установить не только строение, но также и порядок сочетания структурных единиц друг с другом.

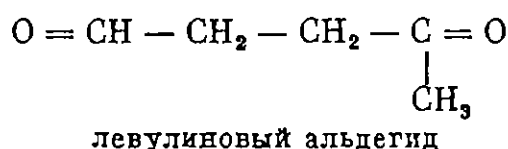
В качестве окислителей применяются такие вещества, как озон, азотная кислота, хромовая смесь, перекись водорода и др.

Озон широко употребляется для окисления соединений, содержащих двойные связи в цепи макромолекулы, как, например, различные виды каучуков. Озон очень легко присоединяется к двойным связям, образуя озониды, которые при разложении водой распадаются на отрезки молекул, находящихся между двойными связями; на концах помещаются обычно альдегидные или карбоксильные группы.

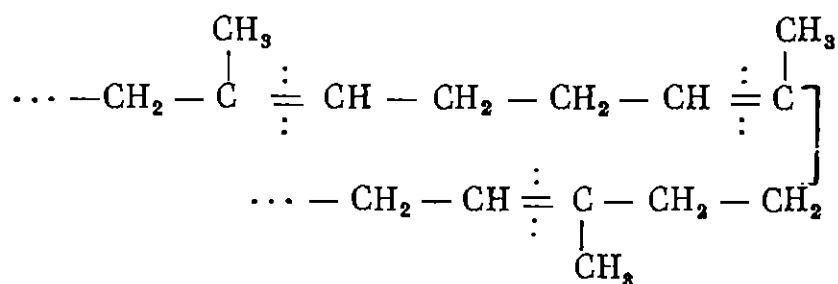
Гарриес²⁷ в результате озонирования природного каучука получил левулиновый альдегид и левулиновую кислоту. Эти продукты с несомненностью свидетельствуют о следующем строении цепи природного каучука:



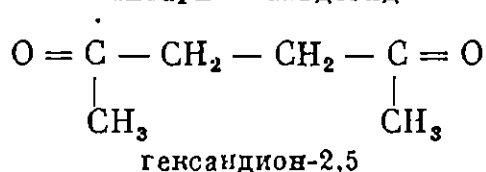
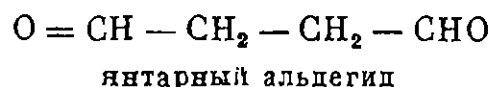
так как только в этом случае возможно образование левулинового альдегида (или кислоты) за счет разрыва двойных связей



Если бы сочетание структурных единиц было иное, например

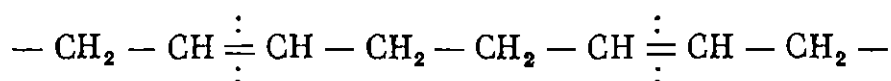


то после озонирования должны были получиться иные продукты, а именно



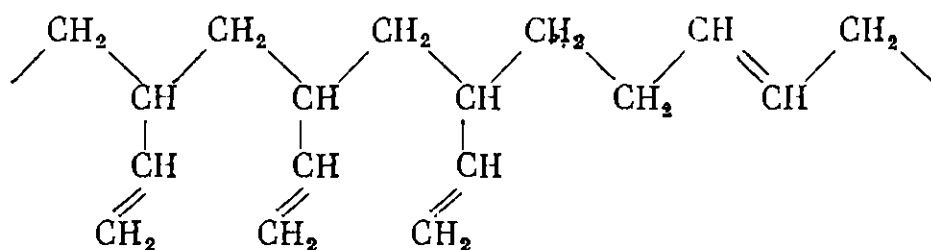
Гарриес также нашел, что термополимеры изопрена после расщепления озонидов давали, так же как и натуральный каучук, левулиновый альдегид и левулиновую кислоту и лишь очень немного янтарного альдегида и янтарной кислоты.

Лебедев²⁸ из продуктов озонирования полибутадиена (термополимер) выделил только янтарный альдегид и янтарную кислоту, чем было доказано наличие сочетания молекул бутадиена только в положении 1,4:



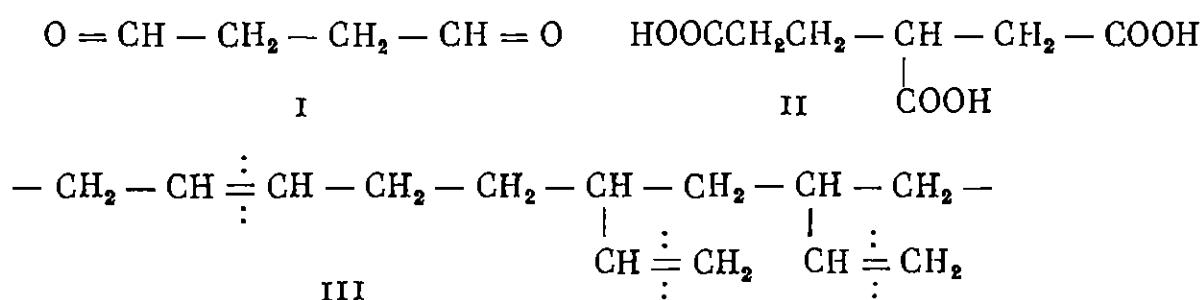
Полимер бутадиена, полученный при помощи натрия, был подвергнут озонированию Якубчик, Жабиной и Мальцевой.²⁹ В результате были выделены лишь небольшие количества янтарной кислоты и альдегида,

затем формальдегид и карбоновые кислоты неизвестного строения. Такие же результаты получили другие авторы.³⁰ Отсюда следует заключить, что в этом полимере преобладающими являются остатки бутадиена, соединенные в положении 1,2, и лишь немного остатков связано в положении 1,4, в соответствии со следующей формулой:



Точно так же полимер изопрена, полученный с натрием, содержит очень мало структур, связанных в положении 1,4, как это установлено при помощи озонирования.³¹ Исследование инфракрасных спектров полимера подтверждает, что 1,4-сочетание встречается довольно редко.

Эмульсионный полимер бутадиена также был подвергнут озонированию.³² Из продуктов озонирования удалось выделить янтарную кислоту и альдегид (I), бутан-1, 2, 4-трикарбоновую кислоту (II), высшие нейтральные эфиры формальдегид, муравьиную кислоту и окись углерода. На этом основании сделан вывод, что 1,4-присоединение составляет свыше 40%, остальное приходится на 1,2-присоединение:

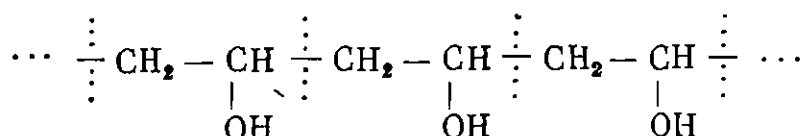


В формуле III пунктиром показано расщепление этого полимера.

Таким образом, полимер этот содержит значительно больше остатков, связанных в положении 1,4, чем натриевый полимер, являющийся почти исключительно продуктом 1,2-сочетания.

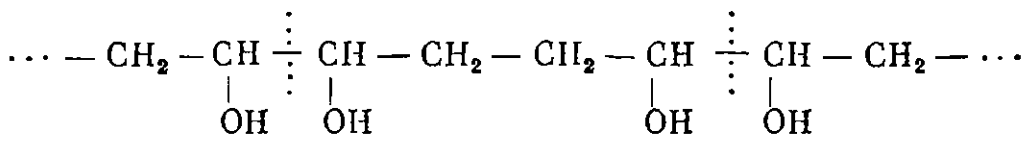
При озонировании полихлоропрена Клебаский и Васильева³³ получили янтарную кислоту с выходом свыше 90%, что показывает, что не менее 95% всех структурных единиц связано в 1,4-положении. Это подтверждается и результатами окисления.³⁴

Окисление азотной кислотой часто применяется в случае гидроксилсодержащих веществ. Этот метод был с успехом применен для установления порядка сочетания структурных единиц в поливинилацетате. Штаудингер³⁵ окислял азотной кислотой поливиниловый спирт, полученный омылением поливинилацетата, и выделил щавелевую кислоту, что служило доказательством сочетания структурных единиц в положении 1,2 (голова к хвосту)



Углеродная цепь разрывается в местах, обозначенных пунктиром.

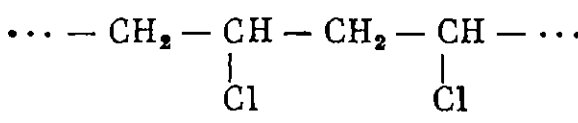
При ином расположении структурных единиц (голова к голове) следовало ожидать нового порядка разрывов цепи и образования янтарной кислоты при окислении



Такие же результаты при окислении поливинилового спирта разбавленной азотной кислотой получили Марвель и Лосев,³⁶ а также Коршак и Замятина.³⁷

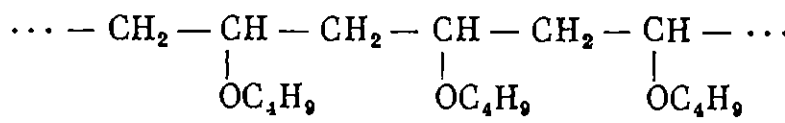
Последние авторы с успехом применили этот метод для установления строения поливинилхлорида. Окисляя азотной кислотой продукт омыления последнего, они получили щавелевую кислоту, подтвердив этим правильный порядок сочетания остатков хлористого винила в молекуле поливинилхлорида.

Строение поливинилхлорида изучалось Штаудингером,³⁸ а также Марвелем;³⁹ оба пришли к заключению, что строение поливинилхлорида выражается формулой



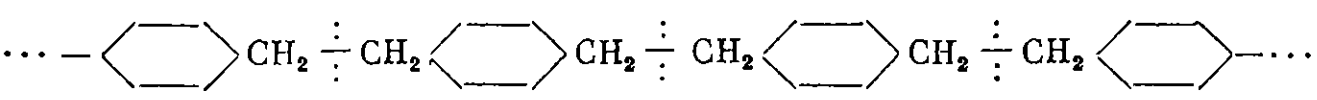
Окисление азотной кислотой полимеров простых виниловых эфиров неоднократно использовалось для установления их строения. Так, Чалмерс окислял поливинилэтиловый эфир,⁴⁰ а Коршак и Замятина⁴¹ окисляли поливинилбутиловый эфир.

В обоих случаях была выделена щавелевая кислота наряду с соответствующей алкильному радикалу монокарбоновой кислотой. На этом основании был сделан вывод, что простые поливинилалкиловые эфиры, подобно поливинилацетату, являются производными 1,3-гликоля



Хромовая смесь как окислитель применяется для соединений, содержащих бензольные ядра, где азотная кислота часто бывает непригодна.

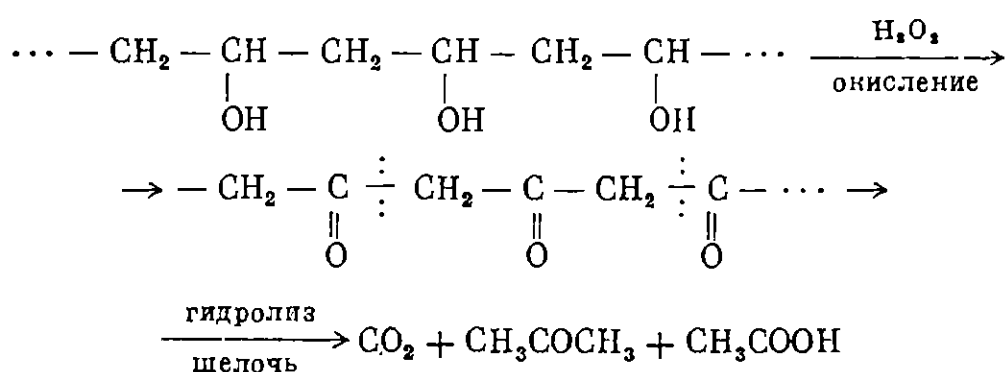
Коршак, Колесников и Харчевникова⁴² с успехом применили окисление хромовой смесью «полифениленэтила» (продукта конденсации бензола с дихлорэтаном). В результате реакции была получена терефталевая кислота, что свидетельствует о следующем строении полифениленэтила:



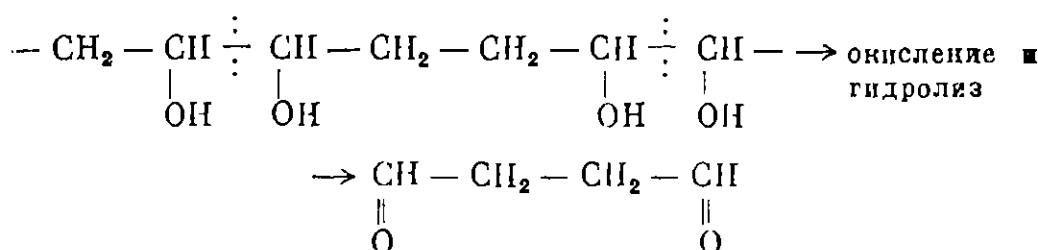
Перекись водорода является очень мягким окислителем, почти не затрагивающим цепь макромолекулы и в то же время энергично окисляющим гидроксильные группы.

Коршак и Замятина, а также другие авторы⁴³ применили метод окисления перекисью водорода к поливиниловому спирту. После щелочного гидролиза продуктов окисления ими был получен ацетон, изолированный в виде 2,4-динитрофенилгидразона.

Схема реакции, вероятно, следующая:



Этот результат также подтверждает строение поливинилового спирта как 1,3-гликоля, так как для 1,2-, соответственно, 1,4-гликоля нужно ожидать образования янтарного альдегида по схеме



Каган и Сухарева⁴¹ окисляли перекисью водорода синтетический и натуральный каучук для выяснения их строения.

Определение взаимного расположения заместителей в цепи макромолекулы

Для определения взаимного расположения заместителей в цепи молекулы высокомолекулярного соединения могут быть использованы реакции окисления, уже описанные нами в предыдущем разделе. Обычно при окислении цепи, имеющей двойные связи или гидроксильные группы, окисление происходит прежде всего по этому месту. По образовавшимся осколкам можно установить, как были расположены взаимно двойные связи или гидроксильные группы. Примером этих реакций может служить установление строения каучука и поливинилового спирта, описанное ранее.

Иногда для этой цели может быть использована деполимеризация. По строению димера и тримера, выделенного в результате деполимеризации, нетрудно восстановить структуру всей цепи. Примерами этого рода являются полистирол и целлюлоза, описанные в предыдущем разделе. Однако в последнее время для установления взаимного расположения различных групп в цепи макромолекулы все более широкое применение получают различные физические и химические способы, не требующие разрушения основной цепи.

Все чаще применяют для этого такой чисто физический способ, как изучение спектров поглощения в ультрафиолетовой области. Сравнивая затем этот спектр со спектром поглощения низкомолекулярных соединений известной структуры, получают представление, какое из низкомолекулярных веществ дает такой же спектр поглощения, что, конечно, полезно для окончательного решения вопроса о структуре исследуемого вещества (см. стр. 161). Однако и в этом случае, как и во всех других, физические способы не могут являться единственными и решающими, как показывает опыт. Такой односторонний подход неизбежно связан с риском больших

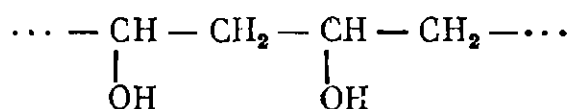
ошибок, если не будет принят во внимание результат чисто химического исследования, данные которого всегда должны быть основными при обсуждении вопросов строения химических соединений. Данные физического исследования могут являться лишь подсобными, подтверждая результаты химического исследования.

Химические методы изучения взаимного расположения заместителей в макромолекуле основаны на применении таких реакций, которые дают различный результат в зависимости от того, находятся ли реагирующие группы рядом, т. е. в положении 1,2, или разделены друг от друга одним или двумя атомами, т. е. находятся в положении 1,3 или 1,4.

Таковыми реагентами являются иодная кислота, иодистый калий и металлический цинк. Наряду с этим имеется немало попыток превращения заместителей в такие функциональные группы, которые по-разному реагируют друг с другом в зависимости от их взаимного расположения.

Иодная кислота применяется в случае многоатомных спиртов для определения взаимного расположения гидроксильных групп. При этом используется ее способность легко реагировать с 1,2-гликолями, выделяя иод, и почти не изменяться при действии 1,3-гликолей.⁴⁵

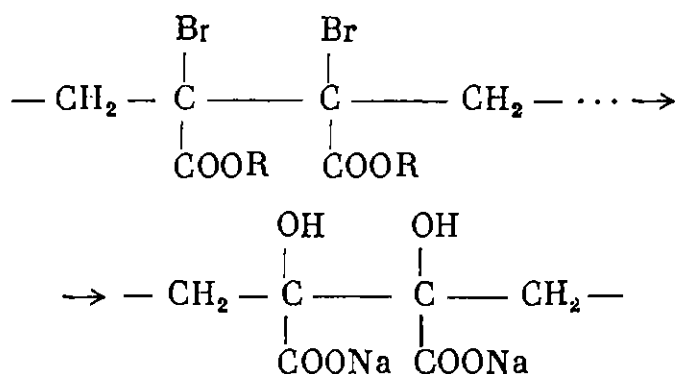
Марвель и Денун³⁶ с успехом применили эту реакцию при изучении поливинилового спирта. Оказалось, что поливиниловый спирт, так же как и взятый для сравнения 2,4-пентандиол, не выделяет иода при действии иодной кислоты. В то же время при аналогичной обработке крахмала, а также 2, 3-бутандиола происходит выделение иода. Отсюда авторами был сделан вывод, что поливиниловый спирт имеет строение 1,3-гликоля



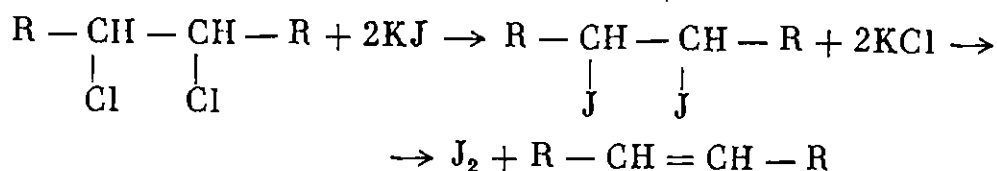
Они нашли, однако, что в цепи поливинилового спирта имеется не более 2% остатков, связанных в 1,2-положении.

Эти данные подтверждаются Лейтнером и Флори,⁴⁶ которые нашли, что при воздействии иодной кислоты, ее солей или тетраацетата свинца происходит падение вязкости водных растворов поливинилового спирта. Измерение вязкости⁴⁷ указывает, что конечный коэффициент полимеризации равен 100. Следовательно, только 1% остатков связывается ненормально.

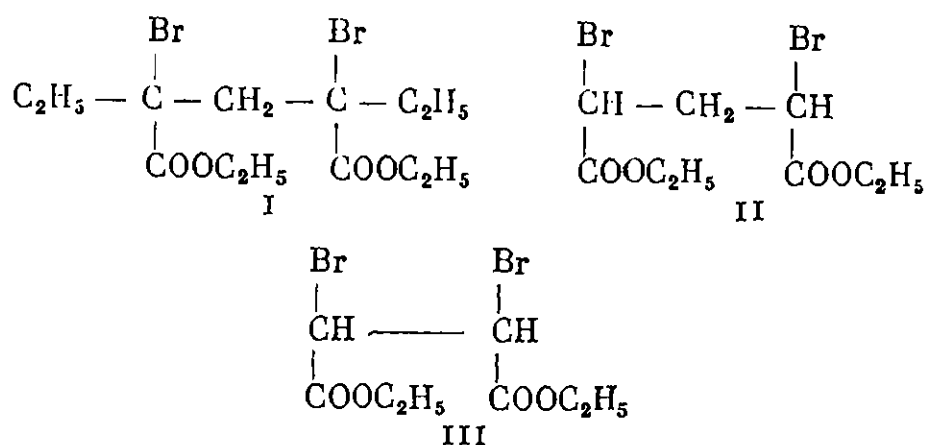
Действие иодной кислоты было успешно применено Марвелем⁴⁸ для выяснения взаимного расположения атомов галоида у полимеров α -галоидакрилового эфира. После омыления полимера полученная оксикислота обрабатывалась иодной кислотой; при этом происходило выделение иода и полное восстановление иодной кислоты, что характерно для 1,2-гликолей. Отсюда авторы сделали заключение о строении полимера α -галоидакрилата как 1,2-производного в соответствии с формулой



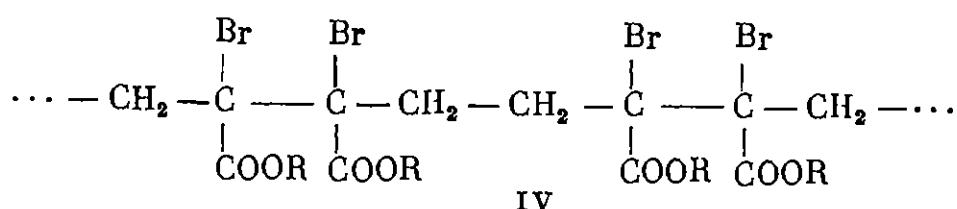
Иодистый калий применяется для определения взаимного расположения атомов брома или хлора в цепи. У 1,2-дигалоидозамещенных происходит обмен обоих галоидных атомов на атомы иода. Но 1,2-диодзамещенные отличаются, как известно, крайней неустойчивостью и отщепляют иод, образуя непредельное соединение по схеме



Марвель ⁴⁹ показал справедливость этого вывода на ряде примеров и установил резкое различие между дигалоидозамещенными. Так, в ацетоновых растворах этиловых эфиров $\alpha\alpha'$ -диэтил- $\alpha\alpha'$ -дибромглутаровой (I) и $\alpha\alpha'$ -дибромглутаровой кислоты (II) при действии иодистого калия за 24 часа при 65° происходило небольшое выделение иода, в то время как этиловый эфир $\alpha\alpha'$ -дибромянтарной кислоты (III) в этих же условиях выделил количество иода, в десять раз большее.

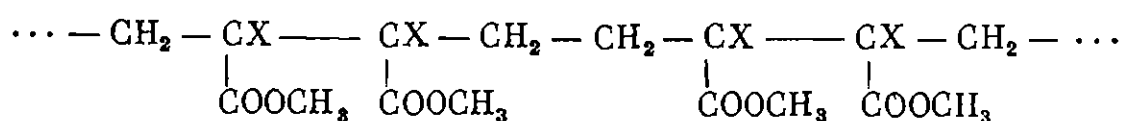


Такое же количество иода выделил полимер α -бромакрилового эфира (IV), что явилось одним из существенных доказательств в пользу того, что полимер α -бромакрилового эфира построен следующим образом: ⁴⁹

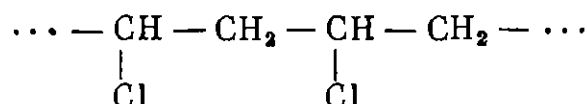


К этому же выводу Марвель пришел при изучении полимеров эфиров α -бром- и α -хлоракриловой кислоты. Было установлено, что при действии на эти полимеры иодистого калия происходит отщепление иода, как это обычно имеет место в случае 1,2-дигалоидозамещенных соединений.

Реакция отщепления иода при действии KJ имеет место и у полимерного метилакрилата, полученного полимеризацией хлорангидрида акриловой кислоты, последующим бромированием полученного полимера и действием метилового спирта. ⁵⁰ Таким образом, поскольку два полиакриловых продукта, полученных разными способами, давали эту реакцию, можно было заключить, что и остальные полимеры этого типа обладают таким же строением, т. е. являются 1,2-производными в отличие от большинства других полимеров, и имеют следующее строение:

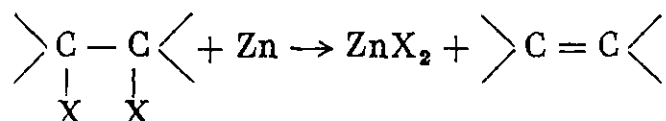


Этот же метод Марвель³⁹ применил для выяснения взаимного расположения атомов хлора в поливинилхлориде; он подверг поливинилхлорид действию раствора иодистого калия. Отсутствие выделения иода указывало, что атомы хлора находятся в положении 1,3, как это видно из следующей формулы:



Действие металлов (например, цинка) является другим возможным путем для различения 1,2- и 1,3-дигалоидопроизводных.

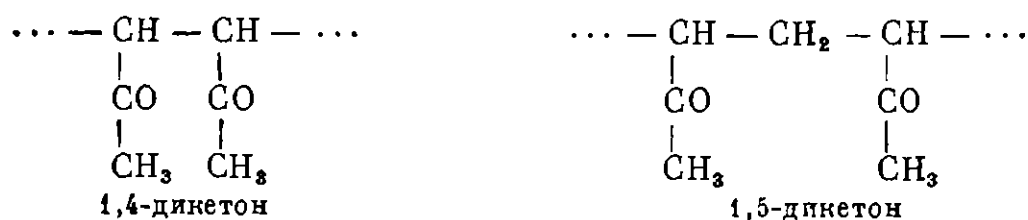
Как известно, атомы галоида, находящиеся в 1,2-положении, при действии металлов легко отщепляются, что приводит к образованию двойной связи



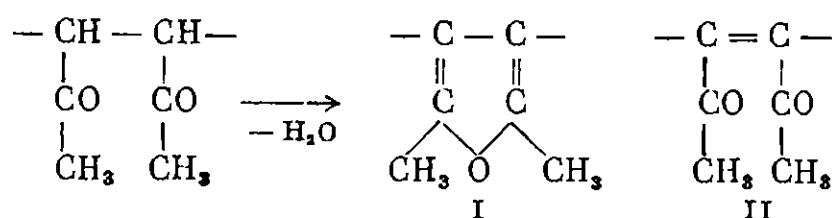
Этот путь впервые был применен Остромысленским⁵¹ при изучении поливинилбромида. Другие авторы^{39,52} применяли эту реакцию при изучении поливинилхлорида.

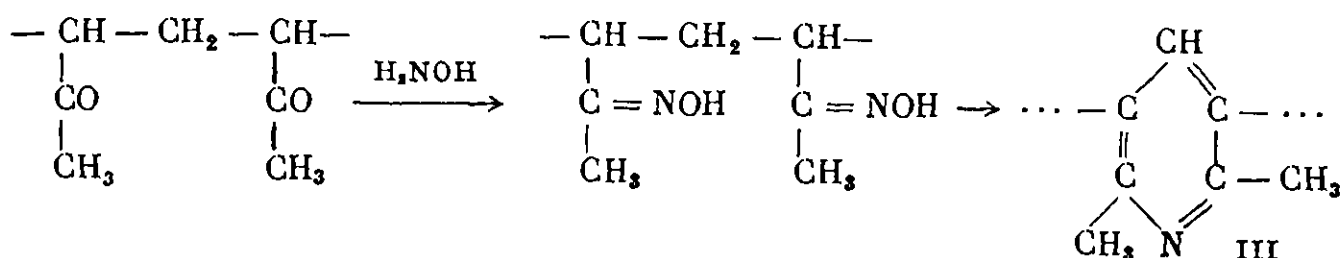
С этой же целью Коршак и Замятин³⁷ исследовали действие цинковой пыли и металлического натрия на поливинилхлорид, растворенный в диоксане. При этом оказалось, что чистые металлы, свободные от окислов, при условии применения совершенно чистого диоксана (безводного и свободного от ацетала, гликоля и других примесей, что достигается длительным кипячением с металлическим натрием и последующим фракционированием), не реагируют с поливинилхлоридом, как и могло быть только в случае 1,3-дигалоидопроизводного. Наоборот, атомы хлора легко замещаются на гидроксильные группы или отщепляются в виде галоидоводорода, образуя двойные связи, если применять окислы натрия и цинка или диоксан, содержащий примеси. В последнем случае удаляется значительная часть хлора.

Превращение заместителей в функциональные группы, по-разному реагирующие в зависимости от взаимного расположения, было использовано⁵³ для установления строения полиметилвинилкетона $(\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH} = \text{CH}_2)_x$. Пытались использовать ряд реакций, позволяющих различить 1,4- и 1,5-дикетоны

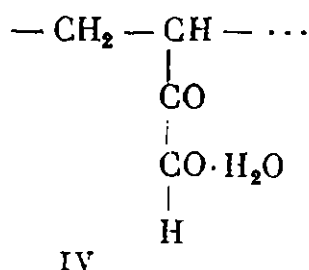


Для 1,4-дикетонов характерными реакциями являются образование пятичленного фуранового кольца (I) при действии водоотнимающих средств и превращение в диацетилен при окислении двуокисью селена (II). При нагревании оксимов 1,5-дикетонов со спиртовым раствором соляной кислоты следует ожидать образования полипиридинов (III).





В случае поливинилкетона не наблюдалось образования фурановых производных. Окисление двуокисью селена привело к образованию гидратированного глиоксаля (IV)



В то же время при нагревании кетоксимов со спиртовым раствором соляной кислоты были получены⁵⁰ полипиридины с выходом в 86.47%. На основании этих данных, а также результатов пиролиза был сделан вывод, что поливинилметилкетон является производным 1,5-дикетона.

В полисульфоне, полученном при действии сернистого ангидрида на пропилен, остатки молекул связаны симметрично относительно остатка SO_2 , что подтверждается строением продуктов расщепления полисульфона при действии щелочи.⁵⁴ Повидимому, все полисульфоны обладают таким строением.⁵⁵

Таким образом, имеющийся экспериментальный материал указывает, что при образовании высокомолекулярных соединений сочетание звеньев происходит различными способами («голова к хвосту» или «голова к голове»), причем независимо от условий реакции образуется полимер, обладающий каким-либо одним строением.

3. ПРИМЕНЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Физические методы исследования приобретают все большее применение при изучении высокомолекулярных соединений. О таких методах, как определение удельного веса и коэффициента преломления, широко используемых для идентификации и определения чистоты полимеров, мы уже говорили ранее. Однако эти методы не могут быть использованы для более глубокого изучения полимеров и, в частности, для установления их строения. Эти задачи могут успешно решаться при помощи методов, использующих различные излучения. Такими методами являются, с одной стороны, спектроскопические методы, использующие излучения с различной длиной волны, начиная от инфракрасных лучей до ультрафиолетовых, и, с другой стороны, использование отражения от кристаллической решетки полимера рентгеновских, электронных и иных лучей.⁵⁶

Спектроскопические методы, изучающие спектры поглощения инфракрасных или ультрафиолетовых лучей, а также спектры комбинационного рассеяния, дают возможность установить многие весьма тонкие детали строения цепи полимера (наличие даже весьма незначительного числа различных групп, обладающих сильным поглощением тех или иных лучей).

Исследование кристаллической решетки полимеров при помощи различных излучений с малой длиной волны, например рентгеновских или электронных лучей, дает возможность изучать структуру полимеров в твердом состоянии, позволяет узнать форму цепи, расположение атомов в главной цепи, а также взаимное расположение заместителей и изменение формы макромолекулы под влиянием таких физических воздействий, как внешние силы или повышенная температура. В последнее время возможности физического исследования высокомолекулярных соединений расширились благодаря возникновению методов, использующих ионные и протонные лучи.⁵⁶

Инфракрасные спектры

Исследование спектров поглощения инфракрасных лучей дает возможность установить наличие в молекуле полимера различных типов связей между отдельными атомами.⁵⁷ Для этого определяют интенсивности инфракрасного света (мономатического), падающего на исследуемый продукт, и сравнивают его с интенсивностью света, прошедшего через исследуемый материал.⁵⁸ Таким образом, устанавливают наличие поглощения для различных частот.

В первом приближении можно считать, что определенные связи и атомные группы обладают характеристическими частотами поглощения. По правилу Бэра, интенсивность прошедшего через поглощающую среду электромагнитного излучения выражается так:

$$I = I_0 e^{-kcx}, \quad (1)$$

где I — интенсивность прошедшего излучения;

I_0 — интенсивность падающего излучения;

k — удельный коэффициент поглощения, являющийся функцией частоты; характерен для каждого вида молекул;

c — концентрация (относительная);

x — толщина поглощающего слоя.

Если обозначить процент поглощения через

$$T = \frac{I}{I_0},$$

$$\ln \frac{1}{T} = kcx. \quad (2)$$

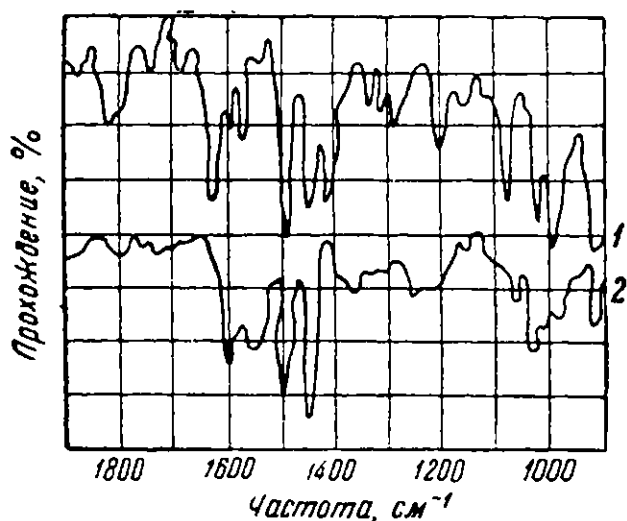


Рис. 87. Спектр поглощения стирола (1) и полистирола⁶⁰ (2)

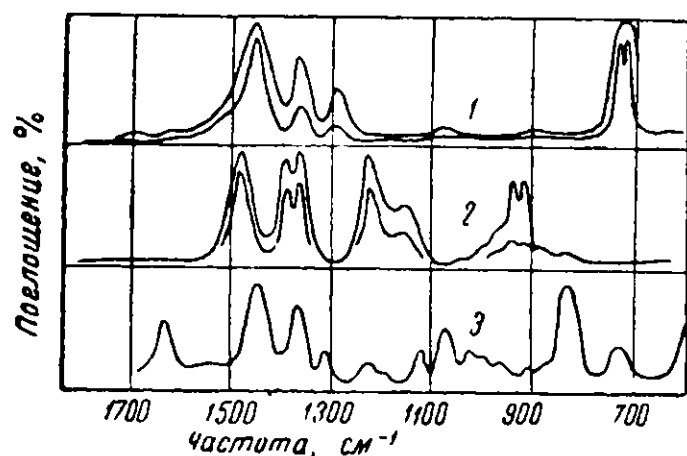


Рис. 88. Кривые поглощения в инфракрасной части спектра полимерными углеводородами.⁵⁹

Полоса при 1460 см⁻¹ — колебательная деформация групп СН₃; полоса при 1370—1400 см⁻¹ — колебательная деформация метильных групп; полоса при 725 см⁻¹ — колебательная деформация связи С — С; 1 — полиэтилен; 2 — полиизобутилен; 3 — каучук

Измеряя при помощи спектрографа процент поглощения T и зная толщину слоя x , по формуле (2) находят kc и k для вещества без растворителя ($c=1$).

Ниже приводится табл. 42 частот поглощения в инфракрасной области для важнейших химических связей.

Таблица 42

Характеристические частоты поглощения в инфракрасной области для важнейших химических связей

Тип связи	Частота	Соединение, для которого производилось определение	Тип связи	Частота	Соединение, для которого производилось определение
C—C	993	C ₂ H ₆	C≡C	1975	C ₂ H ₂
C—O	1034	CH ₃ OH	C≡O	2169	CO
C—N	1045	CH ₃ NH ₂	C≡N	2089	HCN
C=C	1623	C ₂ H ₄	C—H	2915	CH ₄
C=O	1744	HCOOH	N—H	3315	CH ₃ NH ₂
C=N	1653	CH ₃ CH=NOH			

Найденные характеристические частоты поглощения дают возможность установить присутствие тех или иных группировок и видов связей. Обычно получается кривая спектра поглощения различного вида в зависимости от строения исследуемого полимера. Так, на рис. 87 приведены спектры поглощения стирола и полистирола,⁶⁰ а на рис. 88 — спектры полиэтилена, полиизобутилена и каучука.⁵⁹ Инфракрасная спектроскопия была применена для исследования полимеризации стирола,⁶⁰ изучения полиизобутилена⁶³ и других видов синтетических каучуков.^{62,63} При ее помощи было установлено наличие кетонных групп в молекуле поливинилацетата, наличие связей в положении 1,4 и 1,2 у полимеров бутадиена и др.

Ультрафиолетовые спектры

Спектры поглощения в ультрафиолетовой области находят гораздо более частое применение для изучения строения различных полимеров. Это объясняется тем, что избирательное поглощение ультрафиолетовых лучей наблюдается у весьма большого числа полимерных молекул.^{64,65} Обычно сравнивают спектр поглощения изучаемого полимера со спектром низкомолекулярного вещества, строение которого точно известно. Одинаковый вид кривой поглощения служит указанием на то, что оба вещества имеют одинаковое расположение заместителей.

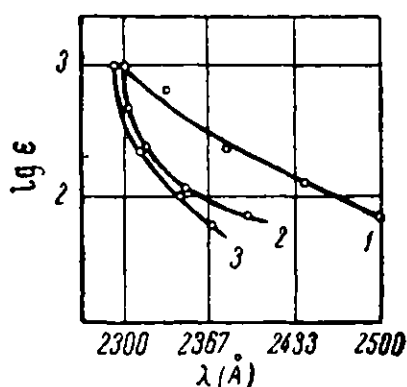


Рис. 89. Спектры поглощения 2,3-дихлорпентана (1); 2,4-дихлорпентана (2) и поливинилхлорида (3)⁶¹

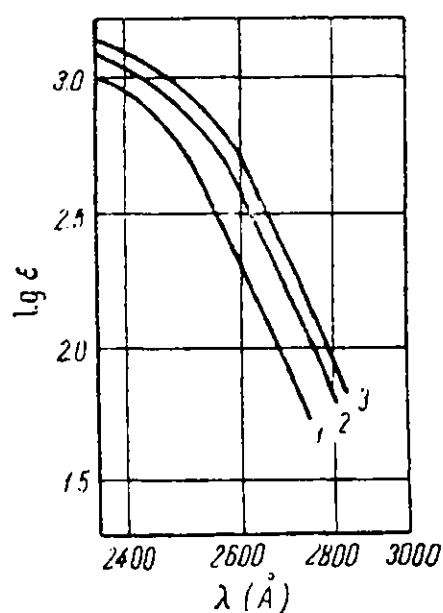


Рис. 90. Спектры поглощения α,α'-дибромдиэтилантарного эфира (1), полимерного метил-α-бромакрилового эфира (2) и α,α'-дибромдиэтилглютарового эфира (3)⁶⁷

При изучении поливинилхлорида оказалось, что его спектр поглощения в ультрафиолетовой части сходен со спектром 2,4-дихлорпентана и отличается от спектра 2,3-дихлорпентана ⁶⁶ (рис. 89).

Спектры поглощения были использованы также при изучении строения полибромакрилового эфира. ⁶⁷ Оказалось, что его спектр ближе к спектру α, α' -дибромдиэтилянтарного эфира, чем к α, α' -дибромдиэтилглутарового эфира (рис. 90).

Спектры комбинационного рассеяния

Спектры комбинационного рассеяния света представляют весьма тонкий метод исследования, позволяющий выяснить целый комплекс деталей строения молекулы, а также могущий служить для изучения процесса полимеризации. Обзор работ по применению этих спектров имеется в статье Путиловой.⁶⁸

Спектры комбинационного рассеяния возникают в результате рассеяния света молекулами исследуемого вещества, при этом частота рассеянного света обычно меньше, чем частота падающего. Разность между этими частотами зависит от строения рассеивающей молекулы. На опыте получают целый набор частот, каждая из которых определяет ту или иную деталь строения исследуемой молекулы и в большинстве случаев может быть приписана одной определенной связи. Такие частоты называются характеристическими. В табл. 43 приведены характеристические частоты для некоторых видов связей.

Следует, однако, оговориться, что наличие различных заместителей приводит к большему или меньшему смещению характеристических частот на вполне определенную величину, характерную для данного вида заместителей, как это видно из данных табл. 44.

При помощи спектров комбинационного рассеяния было подтверждено, что каучук и балата построены из остатков триметилэтилена, чередующихся в определенном порядке. Подтверждением этого были наличие в спектре каучука и балаты частоты 1670 см^{-1} , которая характерна для триметилэтилена, и отсутствие частоты 1640 см^{-1} , характерной для изопрена.⁶⁹

Сопряжение двойных связей также приводит к изменению частот, что было использовано Медведевым и Гантмахер ⁷⁰ для изучения процесса полимеризации хлоропрена. Они нашли, что с углублением протекания полимеризации интенсивность частоты 1630 см^{-1} убывает (хлоропрен)

Таблица 43

Характеристические частоты некоторых связей

Вид связи	Частота, * см^{-1}	Вид связи	Частота, * см^{-1}
S — H	2573	C — C	960
C $\equiv$ N	2245	C = C	1600
C — H	2800—3300	C $\equiv$ C	1960
N — H	3300	C = O	1650—1740
O — H	3450		

* Частота здесь выражена числом волн, укладывающихся в 1 см.
 $\nu = \frac{1}{\lambda}$, где ν — частота, λ — длина волны в см.

Таблица 44

Изменение характеристической частоты этиленовой связи в зависимости от заместителя

Вид связи	Частота, см^{-1}	Вид связи	Частота, см^{-1}
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	1620	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH}_2$	1640
$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}_2$	1647	$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$	1608
$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}_2$	1654	$\text{CH}_2 = \text{CHBr}$	1598
$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$	1674	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{N}$	1608

и появляется частота 1660 см^{-1} (изолированная связь), интенсивность которой непрерывно возрастает. Одновременно растет интенсивность частоты 1005 см^{-1} , отвечающая, повидимому, одинарным связям $\text{C} - \text{C}$, число которых растет при полимеризации.

Рентгенография и электронография

Как мы уже указывали, рентгенографический метод очень ценен при качественном анализе высокомолекулярных соединений. Еще более важные результаты дает применение этого метода для изучения структуры высокомолекулярных соединений в твердом состоянии, что было показано ранее (см. гл. II и III, стр. 38—77).

Следует, однако, помнить, что рентгенография является вспомогательным методом, который может служить лишь для подкрепления данных, полученных химическим путем. Поскольку рентгенография дает возможность получить представление только о структуре отдельных звеньев цепи, эти данные нельзя некритически переносить на всю цепь макромолекулы. В противном случае легко прийти к ошибочным выводам, как это в свое время сделали Мейер и Марк,⁷¹ когда они на основе одних рентгенограмм пришли к выводу о малом молекулярном весе каучука и целлюлозы и создали свою, теперь уже всеми отвергнутую, «мицеллярную теорию» строения высокомолекулярных соединений.

Рентгенография и электронография основаны на диффракции рентгеновских лучей или электронов вследствие отражения от плоскостей, образованных одинаковыми атомами или группами в кристаллической решетке полимера, как это схематически показано на рис. 91. Диффракция регистрируется на фотопленке, где получается изображение интерференционных пятен или колец в зависимости от применяемого метода. Для высокомолекулярных соединений применяется метод Дебая — Шерера, при котором снимок делается с порошка, содержащего большое число беспорядочно расположенных мелких кристаллов. При этом отраженные лучи

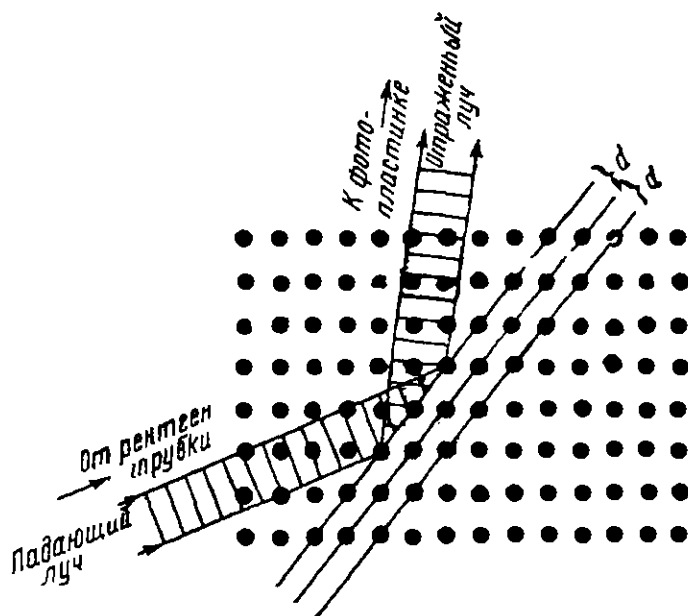


Рис. 91. Отражение рентгеновских лучей слоем молекул внутри кристалла

образуют систему конусов, ось которых совпадает с направлением первичного пучка лучей. Тогда на пластинке получается система концентрических колец, соответствующих спектрам различных порядков, интенсивность которых быстро убывает. Диаметр колец тем больше, чем меньше

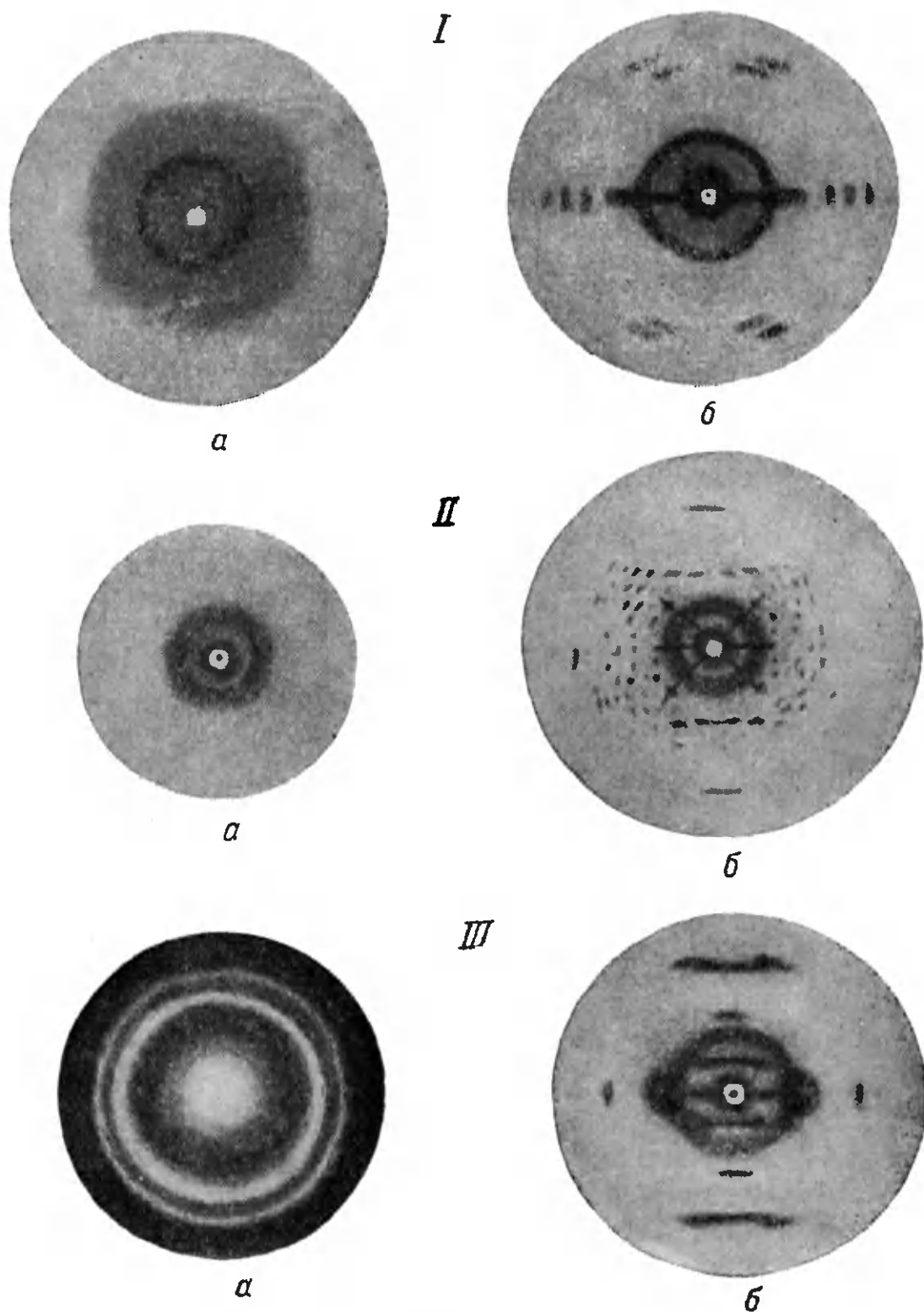


Рис. 92. Рентгенограммы полимеров.⁷⁶

<i>a</i> — неориентированные:	<i>б</i> — ориентированные:
<i>I</i> — полистирол,	<i>I</i> — волокно политена,
<i>II</i> — нерастянутый полиизобутилен,	<i>II</i> — растянутый (1400%) полиизобутилен,
<i>III</i> — полнамид	<i>III</i> — полнамид

период идентичности вещества. На рис. 92 приведены типичные рентгенограммы для микрокристаллического вещества.⁷²

Если структура вещества оказывается упорядоченной относительно одного направления, что мы имеем у ориентированных волокон, то все кольца превращаются в серпы или даже точки (диаграммы волокна, или

фазер-диаграммы), примером которых могут служить приведенные на рис. 92 рентгенограммы растянутых полимеров и волокна.⁷²

Диаграмма для жидкости сходна с рентгенограммой для кристаллического порошка, но имеет значительно более широкие кольца в небольшом числе, как это показано на рис. 93.

Следует отметить, что чем меньше размеры кристаллов, тем шире кольцо на рентгенограмме, поэтому для очень мелких кристаллов диаграмма может получиться такая же, как и для жидкости. В этом случае применение электронных лучей, которые вследствие их значительно меньшей длины по сравнению с рентгеновскими лучами дают четкую диаграмму. Каргин, Карпов и Пинскер⁷³ получили электронограммы целлюлозы и убедились, что при этом образуются такие же размытые широкие кольца, как и на рентгенограммах, чем была доказана

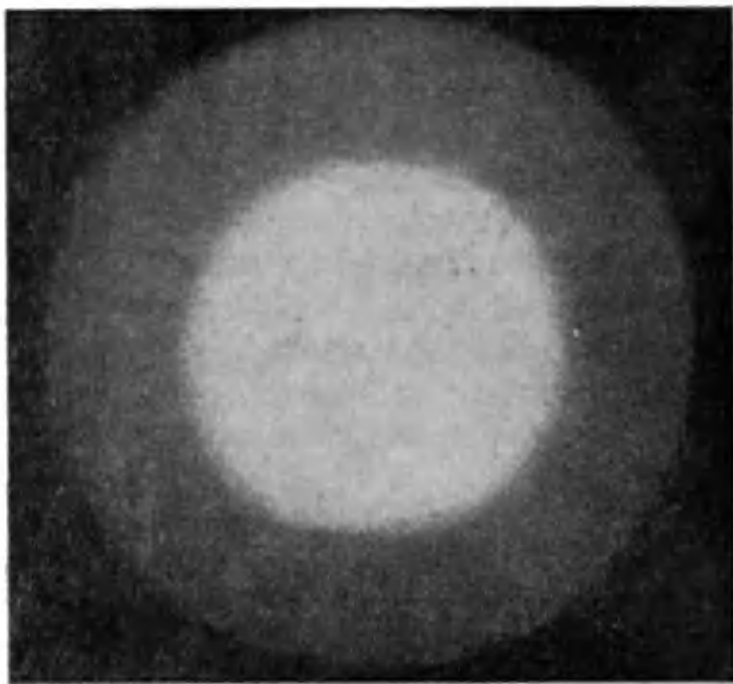


Рис. 93. Рентгенограмма аморфного вещества (жидкости)

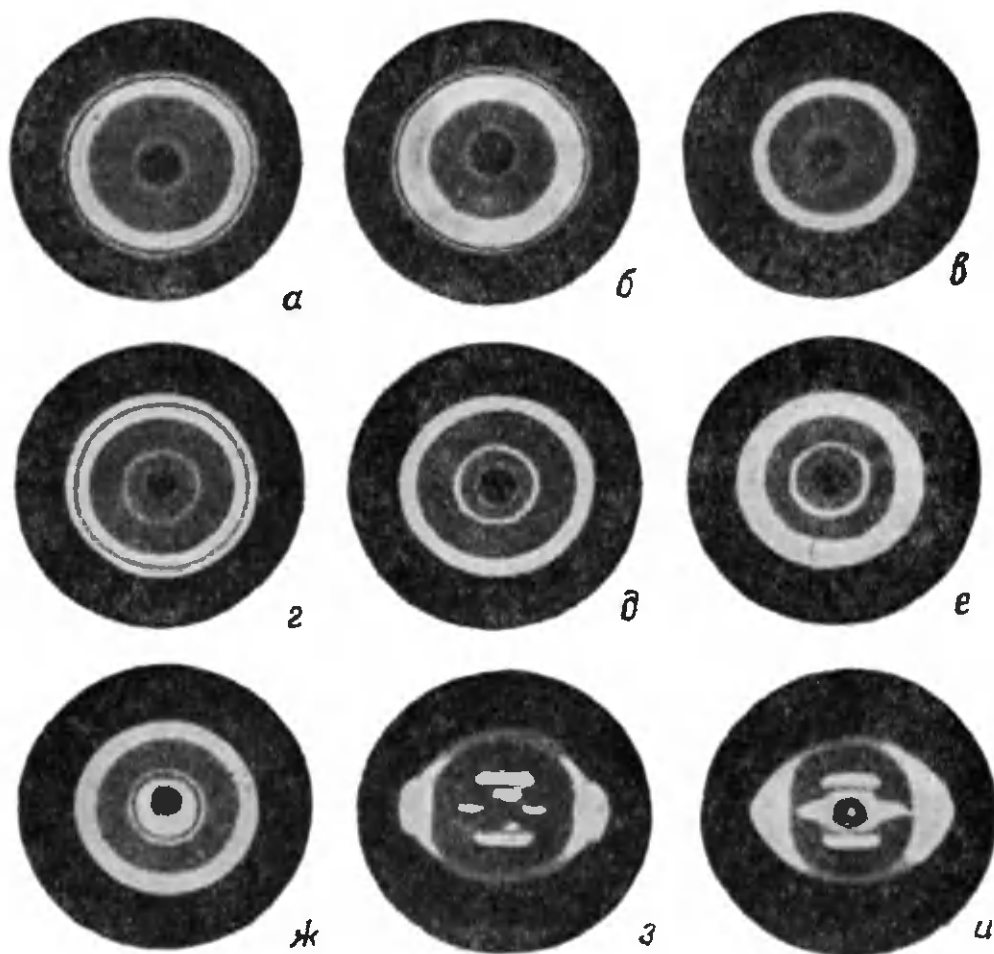


Рис. 94. Рентгенограммы, показывающие переходы в структуре линейных полимеров.⁷⁵

Полиэтилен: а — при 25°; б — при 100°; в — при 115°; расплав; полигексаметиленсебац-амид; г — при 25°; д — при 160°; е — при 175°; ж — при 196°; волокно: з — при 25°; и — при 196°

ошибочность прежних работ, приписывавших целлюлозе микрокристаллическую структуру. Эта жидкостная структура, как показали Каргин и Михайлов, ⁷⁴ соответствует равновесному состоянию целлюлозы.

Натуральный каучук и некоторые виды синтетических каучуков дают рентгенограммы, соответствующие жидкостной структуре, но стоит лишь их растянуть или заморозить, как получается кристаллическая рентгенограмма. Таким образом, при помощи одних лишь температурных изменений можно получить все виды структуры полимера, от кристаллической до совершенно аморфной, для расплавленного жидкого полимера, что отражается соответствующим образом на рентгенограммах, как это можно видеть на рис. 94, где приведены рентгенограммы полиэтилена и полиамида при разных температурах. Как видно, фазовые переходы находят резкое отражение на рентгенограммах.

В табл. 45 приведены периоды идентичности для ряда полимеров.

Таблица 45

Рентгенограммы

Период идентичности растянутого образца, Å	М а т е р и а л
2.52	Поливиниловый спирт
2.53	Полиэтилен
4.32	Полиэтиленететрасульфид
4.71	Поливинилиденхлорид
4.8	Полихлоропрен, гуттаперча
4.92	Полифосфонитрилхлорид
5.0	Поливинилхлорид
8.2	Каучук
8.32	Полиэфир из этиленгликоля и янтарной кислоты
8.8	Полиэтилендисульфид
10.3	NH ₃ -целлюлоза; N ₂ H ₄ -целлюлоза I и II; (CH ₂ NH ₂) ₂ -целлюлоза I и II; Li-целлюлоза I; Na-целлюлоза I и III; CuO — NH ₃ -целлюлоза I; HNO ₃ -целлюлоза; HClO ₄ -целлюлоза I; метилцеллюлоза, ацетат целлюлозы I и пропионат целлюлозы I
11.7	Полиэфир из этиленгликоля и адипиновой кислоты
15.4	NH ₃ -целлюлоза II; Na-целлюлоза II; CuO — NH ₃ -целлюлоза II; HClO ₄ -целлюлоза II
16.7	Полиэфир из этиленгликоля и себадиновой кислоты
17.0	Полиамид из гексаметилендиамина и адипиновой кислоты
17.4	Полиоксиметилен
18.5	Полиизобутилен
18.5	Полиоксизтилен
25.6	HNO ₃ -целлюлоза I; HNO ₃ -целлюлоза — ацетон I и II; камфоронитроцеллюлоза III и IV
31.2	Полиэфир из этиленгликоля и азелаиновой кислоты
38.8	Камфоронитроцеллюлоза I

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. Синтез и исследование высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 305—319.
2. Г. Мейер. Анализ и определение строения органических соединений. ОНТИ, 1937.
3. M. Bergmann, H. Macheuer. Ber. **63**, 316, 2304 (1930).
4. В. А. Замятина, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, ОХН **1945**, 480.
5. Г. Штаудингер. Высокомолекулярные органические соединения. ОНТИ, Л., 1935.

6. W. N. Haworth. Ber. **65**, 43 (1932); J. Chem. Soc. 2270 (1932).
7. W. H. Carothers, F. J. Van-Natta. J. Am. Chem. Soc. **55**, 4715 (1932).
8. Z. H. Skraup, J. König. Mon. **22**, 1011 (1901).
9. Н. Д. Зелинский, В. С. Садиков. Biochem. Z. **137**, 397, 401 (1923); **138**, 156 (1923); **141**, 97 (1923); **142**, 30 (1924).
10. C. L. A. Schmidt. The Chemistry of the Amino-Acids and Proteins, II Ed. 1945.
11. П. П. Шорыгин. Ber. **56**, 176 (1923); **57**, 1627 (1924).
12. Н. Н. Шорыгина. В сб. «Труды первой и второй конференций по высокомолекулярным соединениям», 1945, стр. 30.
13. E. Roithner, Mon. **15**, 679 (1894).
14. H. Staudinger, A. Steinhöfer. Ann. **517**, 30 (1935).
15. T. Midgley, A. A. Henne, H. M. Leicester. J. Am. Chem. Soc. **58**, 1961 (1945).
16. F. Hahn, M. Macht, O. Fletcher. Ind. Eng. Chem. **37**, 526 (1945).
17. E. W. Fawcett, R. O. Gibson. J. Chem. Soc. 386 (1934).
18. А. Ватинков, П. Кобеко, Ф. Марей. ЖФХ **16**, 106 (1942).
19. G. M. Kline. Mod. Plastics **24**, 11, 129 (1947).
20. Е. Н. Полозкин, С. И. Аневалкин, Л. В. Готовкина. Ж. резин. пром. **12**, 829 (1942).
21. I. B. Prettymann. Ind. Eng. Chem. **34**, 1294 (1942).
22. А. И. Лазарев, М. Ф. Сорокин. Хим. пром. № 5, 20 (1947).
23. W. T. Miller, A. L. Dittman, R. L. Ehrenfeld, M. Prober. Ind. Eng. Chem. **39**, 333 (1947).
24. Г. Штаудингер. Высокомолекулярные органические соединения. ОНТИ, Л., 1935, стр. 293.
25. И. Кнушниц, З. Рогович, Ю. Рымашевская, Э. Хаит. ЖОХ **17**, 987 (1947).
26. H. Staudinger, A. Reiner. Helv. Chim. Acta **7**, 26 (1924).
27. K. Harries. Ber. **37**, 2708 (1904); **38**, 1195 (1905); Ann. **406**, 173 (1914); Ber. **48**, 863 (1915).
28. С. В. Лебедев. ЖРФХО **41**, 1818 (1909); **42**, 726 (1910); **43**, 1124 (1911).
29. А. Я. Якубчик, В. М. Жабина, А. Е. Мальцева. Синтетический каучук **4**, 6, 50 (1935).
30. K. Ziegler, K. Bähr. Ann. **473**, 57 (1929); Ber. **61**, 253 (1928).
31. J. E. Field, D. E. Woodford, S. D. Gehman. J. Applied Phys. **17**, 386 (1946).
32. R. Hill, J. R. Lewis, J. L. Simonsen. Trans. Far. Soc. **35**, 1067 (1939).
33. А. Л. Клебанский, В. Г. Васильева. J. prakt. Chem. **144**, 251 (1936).
34. W. H. Carothers, J. Williams, A. M. Collins, J. E. Kirby. J. Am. Chem. Soc. **53**, 4203 (1931).
35. H. Staudinger, K. Frey, W. Stark. Ber. **60**, 1782 (1927); H. Staudinger, A. Schwalbach. Ann. **488**, 8 (1931).
36. C. S. Marvel, C. E. Denoon. J. Am. Chem. Soc. **60**, 1045 (1938); И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская. ЖОХ **17**, 122 (1947).
37. В. В. Коршак, В. А. Замятина. ЖПХ **14**, 809 (1941); Изв. АН СССР, ОХН **1946**, 107.
38. H. Staudinger, J. Schneiders. Ann. **541**, 151 (1939).
39. C. S. Marvel, J. N. Sampel, M. F. Roy. J. Am. Chem. Soc. **61**, 3241 (1939).
40. W. Chalmers. Canad. J. Res. **7**, 472 (1932).
41. В. В. Коршак, В. А. Замятина. ЖОХ **15**, 950 (1945).
42. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, А. В. Харчевникова. ДАН СССР **56**, 170 (1947); ЖОХ **18**, 189 (1948).
43. В. В. Коршак, В. А. Замятина. Изв. АН СССР, ОХН **1946**, 110.
44. Б. Каган, Н. Сухарева. Ж. резин. пром. **11**, 46 (1934).
45. E. L. Jackson, C. S. Hudson. J. Am. Chem. Soc. **59**, 2049 (1937).
46. F. S. Leutner, P. J. Flory. J. Polymer Science **2**, 37 (1947).
47. A. D. McLaren, R. J. Davis. J. Am. Chem. Soc. **68**, 1134 (1946).
48. C. S. Marvel, G. L. Levesque. J. Am. Chem. Soc. **60**, 280 (1938).
49. C. S. Marvel, J. C. Cowan. J. Am. Chem. Soc. **61**, 3156 (1939).
50. C. S. Marvel, C. L. Levesque. J. Am. Chem. Soc. **61**, 3234 (1939).
51. И. И. Остромысленский. ЖРФХО **44**, 204 (1912).
52. H. Staudinger, M. Brunner, N. Feist. Helv. Ch. Acta **13**, 805 (1930).

53. C. S. Marvel, C. L. Levesque. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 280 (1938).
54. M. Hunt, C. S. Marvel. *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1691 (1935).
55. F. J. Glavis, L. L. Ryden, C. S. Marvel. *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 707 (1937).
56. А. Г. Пасынский. В сб. «Высокомолекулярные соединения», Госхимиздат, 1949, вып. 8, стр. 14.
57. В. В. Коршак, С. Р. Раффиков. Введение к изучению высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, М.—Л., 1946.
58. В. Л. Карпов, Д. И. Лейпунская. В сб. «Высокомолекулярные соединения», вып. 6, 1946, стр. 3; А. Н. Теренин, Ярославский. Изв. АН СССР, сер. физич., № 9, 23 (1945).
59. H. W. Thompson, P. Torkington. *Trans. Far. Soc.* **41**, 246 (1945); *J. Chem. Soc.* 289 (1947).
60. R. B. Barnes, U. Liddel, V. Z. Williams. *Ind. Eng. Chem.* **15**, 83 (1943).
61. C. S. Marvel, J. N. Sampel, M. F. Roy. *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 3241 (1939).
62. R. B. Barnes, U. Liddel, V. Z. Williams. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **15**, 83 (1943).
63. H. W. Thompson. *Trans. Far. Soc.* **41**, 184, 246 (1945).
64. Ю. Я. Михайленко. *Усп. хим.* **16**, 443 (1947).
65. П. П. Шорыгин. *Усп. хим.* **13**, 90 (1944).
66. C. S. Marvel, J. N. Sampel, M. F. Roy. *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 3241 (1939).
67. C. S. Marvel, J. C. Cowan. *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 3156 (1939).
68. И. Н. Путилова. *Усп. хим.* **8**, 75 (1939).
69. S. Gehman, H. J. Osterhoff. *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1382 (1935); **58**, 215 (1936).
70. С. Медведев, А. Гантмахер. *Acta Physicochim.* **16**, 1 (1942).
71. K. H. Meyer, H. Mark. *Ber.* **61**, 593 (1928); **63**, 1936 (1930).
72. В. В. Коршак, С. Р. Раффиков, В. А. Замятна. *Acta Physicochim.* **21**, 723 (1946).
73. В. Каргин, В. Карпов, З. Пинскер. *Acta physicochim.* **8**, 646 (1937).
74. В. Каргин, Н. Михайлов. *ЖФХ* **14**, 195, 205 (1940).
75. В. Бекер. В сб. «Химия больших молекул» под ред. Б. А. Догадкина и А. Г. Пасынского. ИЛ. М., 1948, сборник 1, стр. 63.
76. C. E. H. Bawn. *The chemistry of High Polymers*, London, 1948, стр. 190.

Ч А С Т Ь В Т О Р А Я

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ

ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ О СПОСОБАХ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Природные высокомолекулярные соединения встречаются в различных растительных и животных материалах в уже готовом виде и нуждаются лишь в очистке, более или менее сложной в зависимости от источника получения и от свойств изолируемого вещества.

Процессы, применяемые для очистки природных продуктов, освещены в различных руководствах,¹ и мы не будем их здесь затрагивать.

Иначе обстоит дело в случае синтетических высокомолекулярных соединений, которые получают из низкомолекулярных веществ. В этом случае основной задачей является превращение исходного низкомолекулярного вещества в высокомолекулярное. Эта задача решается при помощи двух основных способов, а именно: при помощи реакции полимеризации и реакции поликонденсации.

П о л и м е р и з а ц и е й называют процесс соединения большого числа одинаковых или различных молекул низкомолекулярных веществ в одну большую молекулу высокомолекулярного вещества.

П о л и к о н д е н с а ц и е й мы будем называть процесс образования высокомолекулярного вещества в результате соединения друг с другом большого числа одинаковых или разных молекул низкомолекулярных веществ, происходящий с выделением воды, спирта, аммиака, галоидоводорода и тому подобных низкомолекулярных веществ.

Как видно из этих определений, элементарный состав вещества, полученного путем полимеризации, и исходных веществ, из которых он образовался, будет один и тот же; наоборот, элементарный состав продукта поликонденсации будет сильно отличаться от состава исходных веществ.

Глава VII

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Полимеризацией мы условились называть процесс образования нового высокомолекулярного вещества за счет соединения друг с другом при помощи главных валентностей целого числа молекул исходного низкомолекулярного вещества.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Определение «полимерии» было дано Берцелиусом в 1830 г. задолго до появления структурной теории органической химии. Берцелиус называл полимерными те соединения, формулы которых являются двукратными или вообще многократными по сравнению с формулами меньших молекул.² Это чисто формальное определение полимерии искусственно объединило в одну группу большое число соединений, не имеющих между собой никакой внутренней связи. Так, например, к формуле ацетальдегида C_2H_4O простыми кратными являются формулы $C_4H_8O_2$, $C_6H_{12}O_3$, $C_8H_{16}O_4$ и т. д. Согласно определению Берцелиуса, все эти соединения будут являться полимерами ацетальдегида. Сейчас известно не менее 19 веществ, имеющих формулу $C_4H_8O_2$, причем большинство из них не стоит ни в какой связи с ацетальдегидом, как это видно из следующих примеров:

Масляная кислота C_3H_7COOH

Метилвый эфир пропионовой кислоты $C_2H_5COOCH_3$

Этиловый эфир уксусной кислоты $CH_3COOC_2H_5$

Пропиловый эфир муравьиной кислоты $HCOOC_3H_7$

Диоксан $O(C_2H_4)_2O$

Ацетонин $CH_3COCH(OH)CH_3$ и др.

Для формулы $C_6H_{12}O_3$ возможно представить 78 известных в настоящее время соединений.

Из приведенных примеров ясно, что формальное определение полимерии, данное Берцелиусом, потеряло реальный смысл. Ввиду этого впоследствии понятие полимерии было значительно ограничено и применялось лишь в случаях, когда новое вещество образуется в результате соединения двух или нескольких одинаковых молекул и, таким образом, получающийся в результате этого полимер находится в прямой генетической связи с исходным веществом — «мономером». В этом смысле мы и будем употреблять это определение.

Но и это определение полимерии, равно как и процесса полимеризации, оказывается в настоящее время в некоторых случаях не способным передать особенности процесса. Причина этого заключается в том, что извест-

ные случаи полимеризации могут быть представлены реакциями нескольких типов.

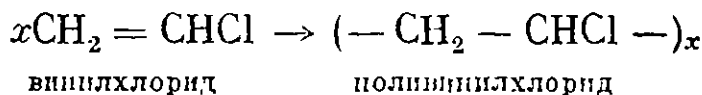
Прежде всего следует исключить случаи, в которых имеет место соединение одинаковых молекул при помощи сил побочных валентностей. Образование полимеров такого типа очень распространенный случай. Примерами этого типа являются карбоновые кислоты, обычно существующие в виде димеров, а также фтористый водород $\text{H}(\text{HF})_2$ и другие минеральные кислоты (H_2SO_4 , H_3PO_4), вода и тому подобные соединения. Такая полимеризация обыкновенно называется «ассоциацией» и не будет здесь рассматриваться.

Нами будет рассматриваться лишь такой случай полимеризации, который представляет соединение одинаковых молекул при помощи сил главных валентностей, и приводит к образованию новых больших молекул.

Полимеризация встречается в виде следующих разновидностей:

1) Соединение одинаковых молекул, причем не происходит перемещения атомов водорода или другого элемента; две или несколько двойных связей превращаются в простые путем взаимного насыщения.

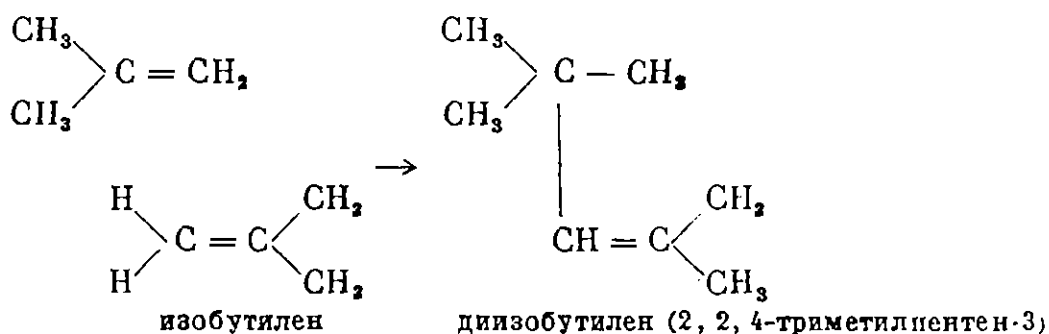
Примером подобного рода является полимеризация хлористого винила



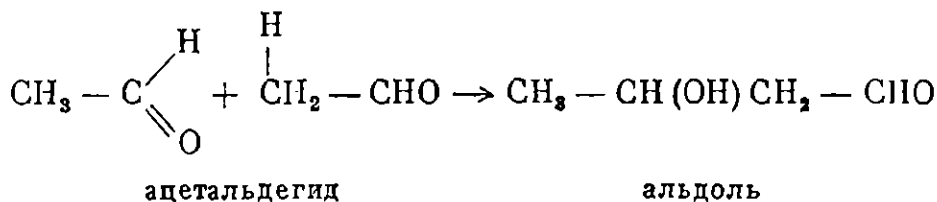
Подобные реакции полимеризации относятся к числу цепных реакций.³

2) Соединение одинаковых молекул, сопровождаемое перемещением атомов водорода или целых групп. Примерами подобного рода являются:

а) димеризация изобутилена



б) образование альдоля из ацетальдегида



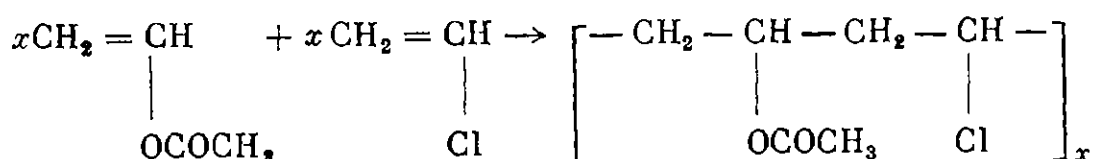
Как видно из этих примеров, реакции (1) и (2) несколько отличаются друг от друга; поэтому неоднократно делались попытки отразить это отличие в названии самого процесса. Штаудингер⁴ предложил называть реакцию (1) настоящей, или «истинной полимеризацией», а реакцию (2) — не настоящей полимеризацией. Было также предложено в соответствии с механизмом реакции называть эти два типа полимеризации как цепная «линейная» (1) и ступенчатая полимеризация (2).

Кроме этого, пытались вообще реакцию (2) обозначать как «конденсационная полимеризация» или даже как «конденсация», что явно нецелесообразно, так как приводит лишь к путанице.

Для реакции (2) целесообразно принять термин «ступенчатая полимеризация».

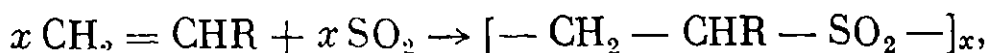
Следует отметить, что перечисленные нами важнейшие случаи еще не охватывают ряда разновидностей реакции полимеризации.

3) Кроме приведенных выше примеров «гомополимеризации», под которой понимается полимеризация одного какого-либо чистого вещества, могут встречаться такие, когда в реакцию вступает смесь двух или большего числа молекул различных веществ, способных к полимеризации (совместная полимеризация, или «гетерополимеризация»). Совместная полимеризация двух или большего числа полимеризующихся веществ обычно обозначается кратко как сополимеризация, а ее продукты — как сополимеры. Примером подобной реакции может служить совместная полимеризация винилацетата и винилхлорида

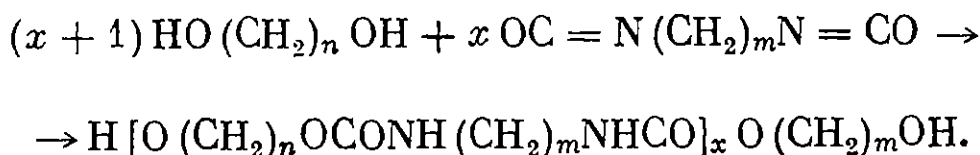


4) Кроме этих случаев, известны реакции, в которых новое соединение возникает благодаря специфической способности к взаимному присоединению определенных групп, принадлежащих различным соединениям, которые сами по себе вообще не способны к полимеризации.

Примером подобного типа реакций является присоединение олефинов к сернистому ангидриду, приводящее к образованию полисульфонов:

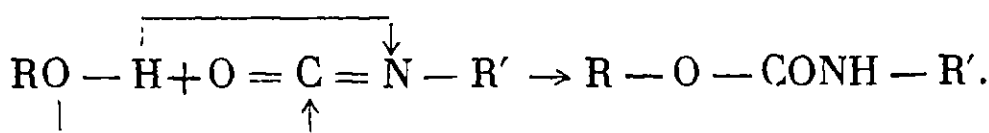


а также присоединение гликолей к диизоцианатам с образованием полиуретанов:



Каждый из компонентов последней реакции, взятый сам по себе, не способен ни к какой реакции, хотя бы отдаленно напоминающей полимеризацию. Взятые же вместе, они образуют продукт того же состава, что и смесь исходных компонентов.

В этой реакции также имеет место переход атома водорода от одной молекулы к другой и присоединение всего остатка ко второму атому молекулы, имеющей двойную связь



Следовательно, это также «ступенчатая совместная полимеризация». Разница лишь в том, что в этом случае имеет место взаимодействие двух различных молекул, а в реакции (2) взаимодействие происходило между одинаковыми молекулами.

Поэтому можно было бы для реакции (4) предложить обозначение «ступенчатая сополимеризация».

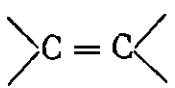
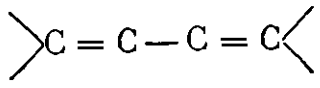
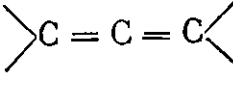
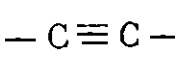
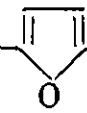
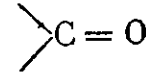
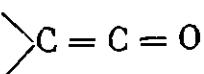
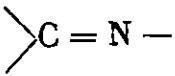
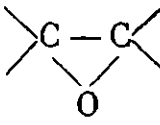
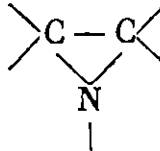
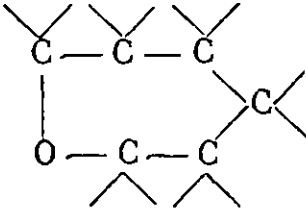
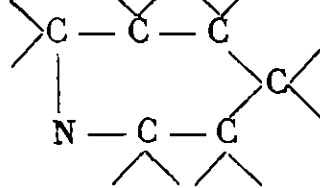
2. ГРУППИРОВКИ, СПОСОБНЫЕ ПОЛИМЕРИЗОВАТЬСЯ

Исходное низкомолекулярное вещество должно иметь в структуре своей молекулы группы, способные к присоединению. Такой группой чаще всего является группа из двух атомов углерода, связанных двойной или даже тройной связью, а также карбонильная группа; однако известно немало случаев, когда полимеризующиеся вещества содержат и другие группировки, в частности, гетероциклы, способные к размыканию (табл. 46).

Различные комбинации этих группировок и видов связи, например, сопряженная диеновая связь $C=C-C=C$, разделенная диеновая связь

Таблица 46

Основные типы групп, способных к полимеризации

Тип группы	Название группы	Примеры полимеризующихся соединений, в состав которых входят эти группы
	Двойная связь	Различные винильные соединения общей формулы $CH_2=CHX$ или $CH_2=CH_2$
	Диеновая группа	$CH_2=CH-CH=CH_2$ дивинил и другие диолефины
	Алленовая группа	$CH_2=C=CH_2$ аллен
	Ацетиленовая связь	$HC\equiv C$  фурилацетилен ⁶
	Карбонильная группа	CH_2O формальдегид ⁷ и другие альдегиды
	Кетеновая группа	$CH_2=C=O$ кетен ⁸
	Оксимная группа	$C_6H_5N=CH_2$ ангидроформальдегиданилин, ⁹ а также оксимы и гидразоны альдегидов и кетонов
	Оксидная группа	CH_2-CH_2 окись этилена ¹⁰
	Циклоиминная группа	CH_2-CH_2 этиленимин ¹¹
	Циклическая лактонная группа	$CH_2-CH_2-CH_2$ O-CO-CH ₂ ϵ -капролактон ¹²
	Циклическая лактамная группа	$CH_2-CH_2-CH_2$ NH-CO-CH ₂ ϵ -капролактам ¹³

$C=C - (CH_2)_n - C = C$, сопряженные двойная и карбонильная связи $C = C - C = O$, две сопряженные карбонильные связи $O = C - C = O$ и две разделенные карбонильные связи $O = C - (CH_2)_n - C = O$, встречаются в разнообразных, способных к полимеризации веществах. Важнейшими представителями соединений, содержащих диеновую группировку $>C = C - C = C<$, являются дивинил и изопрен, полимеры которых представляют различные виды каучука.

Рутовский, Берлин и Забырина³⁴⁵ открыли новый вид полимеризации, названный ими «таутомерная полимеризация», на примере бутанол-1-он-3 $CH_3COCH_2CH_2OH$, который должен предварительно изомеризоваться в энольную форму, и лишь после этого становится возможной полимеризация (см. стр. 374).

3. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ МОНОМЕРА НА СПОСОБНОСТЬ К ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Не все соединения, имеющие двойную связь, полимеризуются одинаково легко. На самом деле, имеется очень широкая градация активности таких веществ. Так, например, акролеин легко полимеризуется самопроизвольно и сохраняется в виде мономера лишь непродолжительное время. Наоборот, этилен для превращения в полимер требует применения высокого давления и катализаторов, а тетрафенилэтилен вообще не полимеризуется.

Причина различной активности двойной связи определяется природой и строением исходного вещества, а также количеством и взаимным расположением заместителей, находящихся у углеродных атомов, связанных двойной связью.

Вопрос о влиянии заместителей на способность замещенных этиленов к полимеризации с давних пор привлекает внимание исследователей. В изучении его принимали участие Бутлеров,¹⁴ Кондаков,¹⁵ Лебедев, Филоненко²⁰ и другие ученые.

Лебедев и Филоненко²⁰ впервые систематически исследовали способность к полимеризации под влиянием флорида нескольких десятков ненасыщенных соединений и при этом нашли, что соединения типа $RCH = CH_2$ и $R_2C = CR_2$ совсем не полимеризуются в этих условиях в противоположность соединениям типа $R_2C = CH_2$ и $R_2C = CHR$, которые полимеризовались, образуя в большинстве случаев димеры. Лишь в случае изобутилена, 3-метилбутена-1 и α -метилстирола Лебедеву удалось получить и более высокомолекулярные соединения.

Впоследствии был накоплен большой экспериментальный материал, на основании которого можно отметить, что в зависимости от числа и природы заместителей способность к полимеризации резко изменяется.¹⁶ Соединения типа $RCH = CH_2$ полимеризуются легче, чем сам этилен, причем склонность к полимеризации сильно меняется в зависимости от строения и природы заместителя. Соединения типа $R_2C = CH_2$ также в большинстве случаев полимеризуются легко, однако имеются и исключения.

Соединения типа $R_2C = CHR$ большей частью дают лишь димеры и только в отдельных случаях более высокомолекулярные соединения.

Соединения типа $R_2C = CR_2$, как правило, вообще не полимеризуются. Однако в каждом из перечисленных типов соединений имеются в большем или меньшем количестве вещества, которые в противоположность остальным ведут себя наоборот.

Поэтому мы рассмотрим в широком аспекте, как влияют на способность к полимеризации количество заместителей у атомов углерода, связанных двойной связью, и объем этих заместителей.

Уже давно было отмечено, что при введении заместителя в молекулу этилена способность к полимеризации резко возрастает, как это можно видеть на примере таких легко полимеризующихся соединений, как стирол, хлористый винил и др. Это объяснялось нарушением симметрии молекулы и ее поляризацией, хотя и наблюдались неоднократные исключения из этого правила. Например, 1,1-дифенилэтилен неожиданно и вопреки общему правилу оказывался соединением, не склонным к полимеризации. Трех- и четырехзамещенные соединения, как правило, совсем не способны к полимеризации, независимо от полярности заместителей.

Объяснить эти зависимости оказалось возможным лишь с учетом стереохимических факторов.¹⁷

В табл. 47 собран ряд замещенных этиленов и дана характеристика их способности к полимеризации.

Таблица 47

Способность замещенных этиленов к полимеризации¹⁷

№ по пор.	Заместитель	Полимеризующиеся соединения	Неполимеризующиеся соединения	Ссылка на литературу	Примечание
1	C_6H_5-	$C_6H_5CH=CH_2$	$(C_6H_5)_2C=CH_2$ $C_6H_5CH=CHC_6H_5$ $C_6H_5CH=C(C_6H_5)_2$ $(C_6H_5)_2C=C(C_6H_5)_2$	18 19 20 21 22	Дает только димер » » »
2	Br	$BrCH=CH_2$ $Br_2C=CH_2$	$BrCH=CHBr$ $BrCH=CBr_2$ $Br_2C=CBr_2$	23 24 25 26 27	
3	CH_3-	$CH_3CH=CH_2$ $(CH_3)_2C=CH_2$	$CH_3CH=CHCH_3$ $CH_3CH=C(CH_3)_2$ $(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$	28 14 29 29 29	Дает только димер
4	Cl	$ClCH=CH_2$ $Cl_2C=CH_2$	$ClCH=CHCl$ $ClCH=CCl_2$ $Cl_2C=CCl_2$	30 31 32 32 33	Дает только димер » » »
5	F	$FCH=CH_2$ $F_2C=CH_2$ $F_2C=CF_2$ $FCIC=CF_2$		34 34 35 36	

Поскольку сам этилен способен к полимеризации, введение заместителей может лишь усиливать склонность к полимеризации или уменьшать ее. И действительно, введение таких заместителей, как C_6H_5 , Cl , F , CH_3 , дает соединения, более склонные к полимеризации, чем этилен, хотя и отличающиеся в этом отношении друг от друга; степень этой склонности, очевидно, и определяется полярностью заместителей.

Таким образом, мы приходим к выводу, что в области полизамещенных этиленов должны действовать еще другие факторы, влиянию которых нужно приписать наличие или отсутствие способности к полимеризации. Эти факторы принадлежат к области стереохимии, и существенным с этой точки зрения является размер тех атомов и групп, которые замещают водороды этилена. В соответствии с этим находится их «экранирующий эффект».³⁷

Стереохимические влияния на первом этапе реакции полимеризации зависят от объема заместителей и их числа. Пропорционально этому проявляется экранирующий эффект заместителей, определяющий наличие больших или меньших затруднений для соприкосновения реагирующих молекул с теми атомами, между которыми образуется новая связь. Несомненно, что возможность соприкосновения этих атомов зависит от размеров заместителей и их числа.

В табл. 48 приведены радиусы заместителей³⁸ и характеристика способности соответствующих соединений к полимеризации (+ означает полимеризацию, — отсутствие последней).

Т а б л и ц а 48

Название заместителя	Радиус заместителя в Å	Способность к полимеризации при наличии у этилена:				
		1 заместителя	2 заместителей в положении 1,1	2 заместителей в положении 1,2	3 заместителей	4 заместителей
H	0.32					+
F	0.64	+	+	+	+	+
Cl	0.99	+	+	— (димер)	— (димер)	—
CH ₃	1.09	+	+	—	— (димер)	—
Br	1.14	+	+	—	— (димер)	—
J	1.33	+	—	—	—	—
C ₆ H ₅	2.32	+	— (димер)	— (димер)	—	—

Как видно из этой таблицы, действительно, с увеличением размеров заместителя имеет место возрастание пространственных затруднений при полимеризации. Вследствие этого в случае водорода и фтора, имеющих малые радиусы, продукты любой степени замещения способны к полимеризации. В случае хлора и брома полимеризуются только моно- и несимметричные дизамещенные.

Близкая по величине к атому хлора метильная группа также не отличается от него по своему влиянию. Фенильный радикал, превосходящий по своим размерам все остальные, дает способный к полимеризации только монозамещенный этилен — стирол.

Что в этом случае влияние заместителей чисто пространственного порядка, можно видеть на примере полифенилированных бутадиенов, у которых отрицательное влияние фенильной группы особенно сильно проявляется, если она находится в положении 1 и 4, т. е. у тех атомов углерода.

которые являются активными в процессе полимеризации. Если же фенильные группы находятся у 2-го и 3-го углеродных атомов, то они не препятствуют полимеризации, так как между этими атомами связь уже имеется. Примеры таких соединений приведены в табл. 49.

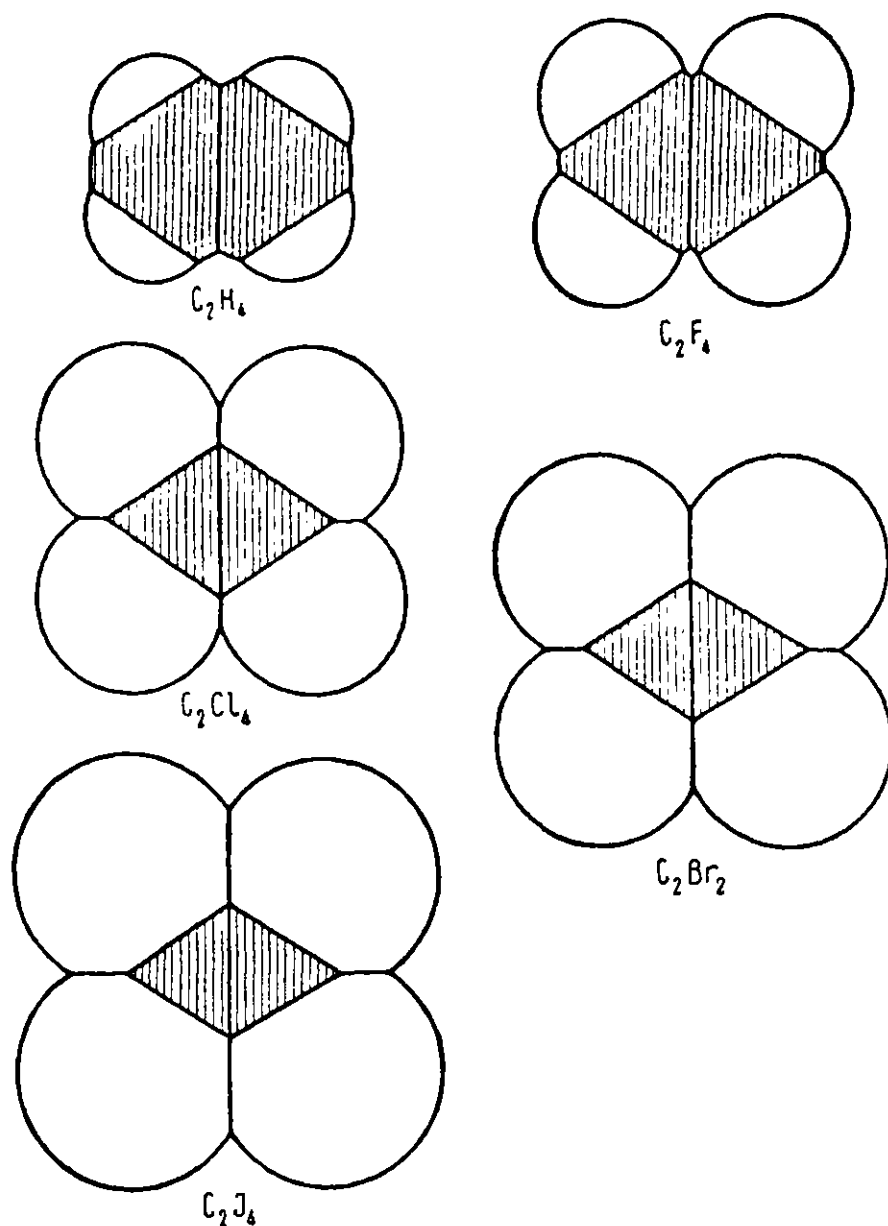


Рис. 95. Стереохимические формулы этилена и его галогензамещенных

Для иллюстрации мы приводим схемы пространственных формул этилена и его галогензамещенных, а также тетрафенилэтилена, где все атомы изображены в соответствующем масштабе (рис. 95 и 96).

Второй вид стереохимического влияния заключается в том, что в некоторых случаях при небольшом числе заместителей последние, не оказывая существенного влияния на протекание первого этапа полимеризации, вызывают далее возникновение напряжения в этой системе, в результате чего имеет место стабилизация активного промежуточного продукта в устойчивый димер или тример того или иного строения.⁴⁰ Примерами таких соединений являются 1,1-дифенилэтилен, 1,1,2-трихлорэтилен и др.

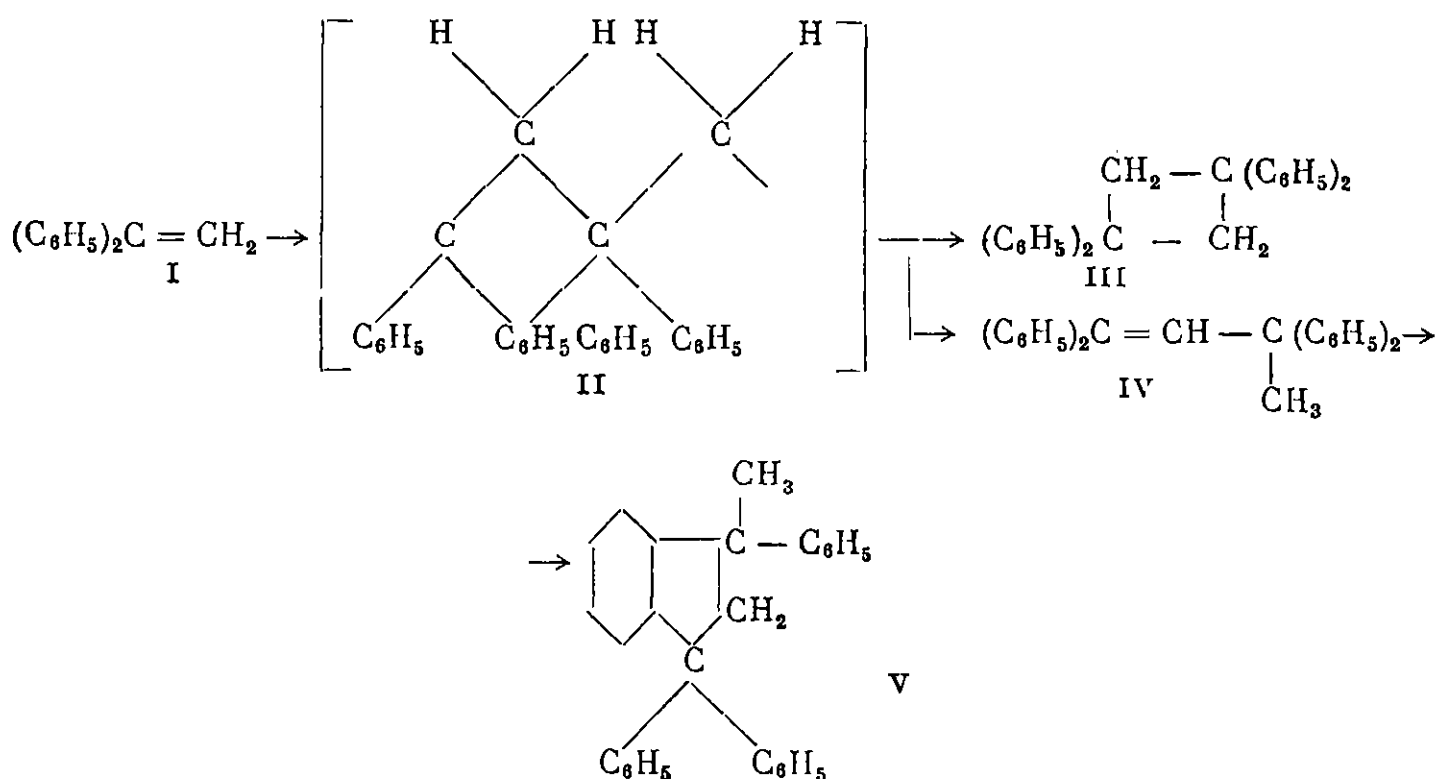
Реакция димеризации 1,1-дифенилэтилена под влиянием диметилсульфата была подробно исследована Беловым,⁴¹ установившим генетическую связь различных димеров друг с другом. Однако объяснить причины образования различных димеров и отсутствие высших полимеров оказалось возможным лишь на основе стереохимических соображений.

Таблица 49

Зависимость способности к полимеризации диенов от положения заместителя

Полимеризующиеся соединения	Неполимеризующиеся соединения	Ссылка на литературу	Примечание
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$		39	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{C} = \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$		39	
	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} - \text{C} = \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	39	Дает только димер
	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	39	
	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{C} - \text{C} = \text{CH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	39	
	$\begin{array}{c} \text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{C} \\ \quad \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \quad (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{array}$	39	

Механизм реакции димеризации 1,1-дифенилэтилена можно изобразить следующей схемой: ⁴⁰



В этом случае 1,1-дифенилэтилен (I) дает сначала промежуточный продукт соединения двух молекул (II); последний, не успев прореагировать далее со следующей молекулой 1,1-дифенилэтилена вследствие больших напряжений в молекуле, возникающих в результате отталки-

вания больших фенильных групп друг от друга, димеризуется. В зависимости от условий опыта образуется либо 1,1,3,3-тетрафенилциклобутан (III), либо 1,1,3,3-тетрафенил-бутилен-1 (IV), далее легко изомеризующийся в 1,1,3-трифенил-3-метилгидринден (V).

Таким образом, в этом случае нормальный процесс полимеризации обрывается под воздействием стереохимических влияний.

Как видно из изложенного, стереохимические факторы определяют способность к полимеризации в случае тетра-, три-, а иногда и дизамещенных этиленов.

Рассмотрим теперь, как влияют природа и строение заместителей в случае моно- и дизамещенных этиленов.

В табл. 50 дана краткая, сугубо ориентировочная характеристика полимеризационной способности различных ненасыщенных соединений.

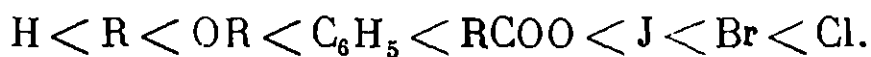
Следует оговориться, что точное определение тенденции к полимеризации почти невозможно, так как совершенно не поддаются учету такие факторы, как каталитический эффект кислорода и других возможных катализаторов, специфическая чувствительность данного соединения к отдельным видам катализаторов и ингибиторов и, наконец, влияние света. Учет влияния этих факторов в настоящее время еще невозможен, и поэтому приводимые в табл. 50 характеристики полимеризационной способности различных соединений носят лишь сугубо качественный характер.

Как можно видеть из сопоставления структур соединений, приведенных в табл. 50, с их склонностью к полимеризации, имеются достаточно определенные закономерности общего порядка, проявляющиеся отчетливо во всех группах соединений.

У непредельных соединений важным фактором, способствующим полимеризации, является наличие заместителей, а также их природа и положение.

В табл. 51 приведены этиленовые производные и карбонильные соединения с различными заместителями для сравнения влияния их на способность к полимеризации.

Таким образом, несомненно, что склонность к полимеризации у самого этилена $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ и у его гомологов и производных общей формулы $\text{CH}_2=\text{CHX}$ сильно отличается. Введение заместителей резко увеличивает способность к полимеризации, причем заместители по степени их активности могут быть приблизительно расположены в следующий ряд:



Второй общей закономерностью в случае наличия двух заместителей является их расположение. Обычно симметричные соединения менее склонны к полимеризации, чем соответствующие им несимметричные соединения.

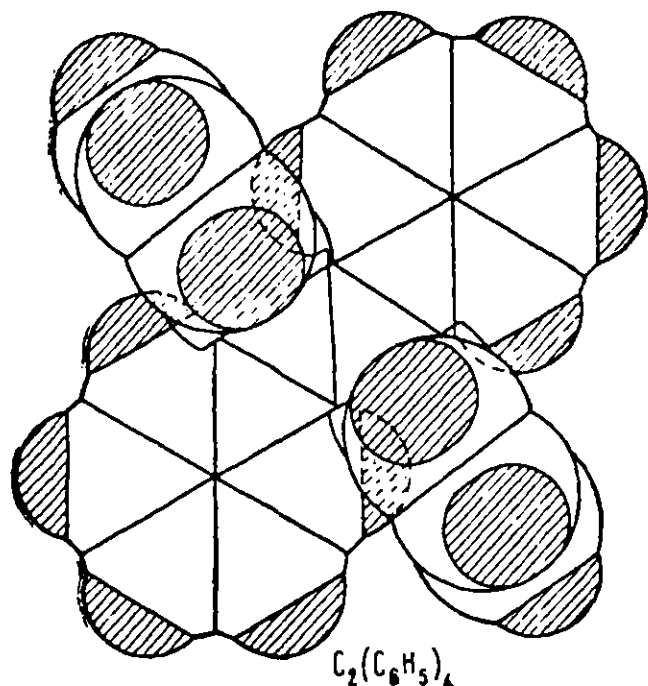


Рис. 96. Стереохимическая формула тетрафенилэтилена

Полимеризационная способность различных соединений

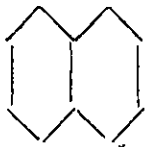
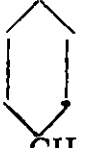
№ по пор.	Формула и название соединения	Способность к полимеризации
А. Винильные соединения		
1	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ этилен	При атмосферном давлении полимеризуется быстро лишь при 600° ⁴² Под высоким давлением и с катализаторами полимеризуется уже при более низких температурах ⁴³
2	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$ пропилен	То же ²⁸
3	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$ псевдобутилен	Не полимеризуется ²⁹
4	$\text{CH}_2 = \text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ изобутилен	Легко полимеризуется ¹⁴ в присутствии катализаторов при -80°
5	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{CH}_3$ этилэтилен	Так же, как пропилен ⁴⁴
6	Пентены	Подобно пропилену ²⁹
7	Высшие олефины	То же ²⁹
8	$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ винилхлорид	Легко полимеризуется ³⁰
9	$\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$ винилиденхлорид	То же ³¹
10	$\text{CHCl} = \text{CHCl}$ 1,2-дихлорэтилен	Дает только димер ³²
11	$\text{CH}_3 = \text{CHOCOSH}_3$ винилацетат	Легко полимеризуется ⁴⁵
12	$\text{CH}_2 = \text{CHOR}$ винилалкиловый эфир	Легко полимеризуется в присутствии AlCl_3 ⁴⁶
Б. Стиролы		
13	$\text{CH} = \text{CH}_2$  стирол	Легко полимеризуется при нагревании до 150° , а также с перекисями при более низких температурах ¹⁸
14	$\text{CH} = \text{CH}_2$  α -винилнафталин	Полимеризуется при 32-час. нагревании до 175° ⁴⁷
15	$\text{CH} = \text{CH}_2$  п-дивинилбензол	Легко полимеризуется при нагревании ⁴⁸

Таблица 50 (продолжение)

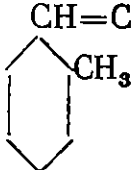
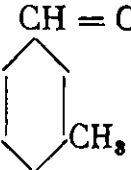
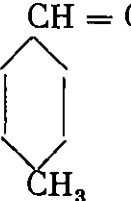
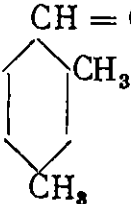
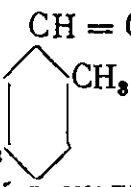
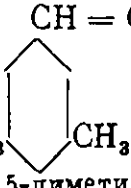
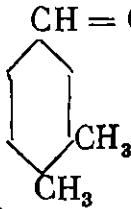
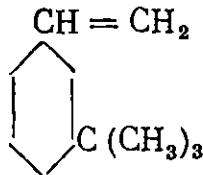
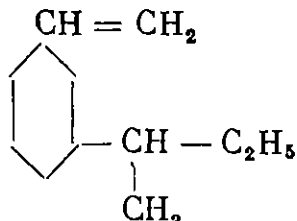
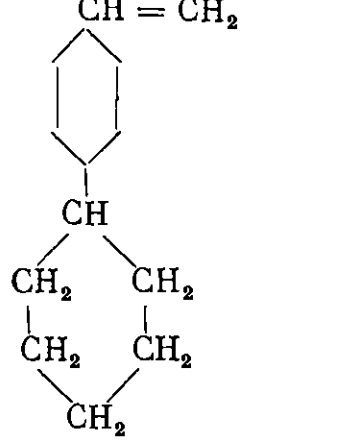
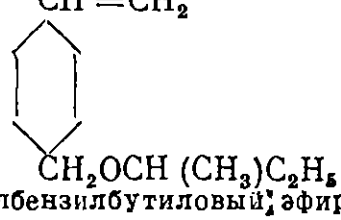
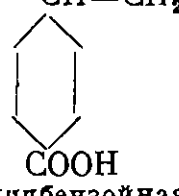
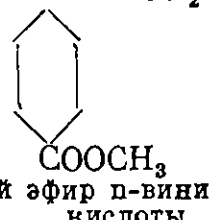
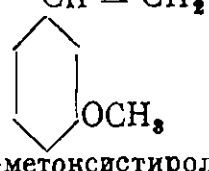
№ по пор.	Формула и название соединения	Способность к полимеризации
16	 о-метилстирол	Полимеризуется при 3-час. нагревании до 175° ⁴⁷
17	 м-метилстирол	То же ⁴⁷
18	 п-метилстирол	То же ⁴⁷
19	 2,4-диметилстирол	Полимеризуется при 92-час. освещении ртутной лампой ⁴⁹
20	 2,5-диметилстирол	То же ⁴⁹
21	 3,5-диметилстирол	То же ⁴⁹
22	 3,4-диметилстирол	То же ⁴⁹
23	 м-трет-бутилстирол	То же ⁵⁰

Таблица 50 (продолжение)

№ по пор.	Формула и название соединения	Способность к полимеризации
24	 м-втор.-бутилстирол	Полимеризуется при 92-час. освещении ртутной лампой ⁵⁹
25	 п-циклогексилстирол	То же ⁵⁰
26	 п-винилбензилбутиловый эфир	Полимеризуется при нагревании до 55° ⁵¹
27	 п-винилбензойная кислота	Полимеризуется при кипячении ^{51, 52}
28	 метилвый эфир п-винилбензойной кислоты	Полимеризуется при 24-час. освещении ультрафиолетовым светом ⁵²
29	 о-метоксистириол	Полимеризуется при 3-час. нагревании при 170° ⁵³
30	 м-метоксистириол	Полимеризуется ⁵⁴

Т а б л и ц а 50 (продолжение)

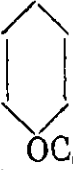
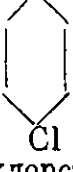
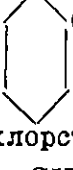
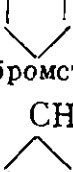
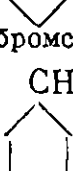
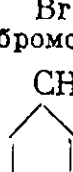
№ по пор.	Формула и название соединения.	Способность к полимеризации
31	$\text{CH}=\text{CH}_2$  п-метоксистирол	Полимеризуется при 3-час. нагревании до 170° ⁵³
32	$\text{CH}=\text{CH}_2$  п-феноксистирол	То же ⁵⁴
33	$\text{CH}=\text{CH}_2$  п-хлорстирол	Легко полимеризуется ⁵⁵
34	$\text{CH}=\text{CH}_2$  о-хлорстирол	То же ⁵⁵
35	$\text{CH}=\text{CH}_2$  м-хлорстирол	То же ⁵⁵
36	$\text{CH}=\text{CH}_2$  о-бромстирол	Полимеризуется при 3-час. нагревании до 170° ^{58, 58}
37	$\text{CH}=\text{CH}_2$  м-бромстирол	Полимеризуется с перекисью бензоила ⁵⁶
38	$\text{CH}=\text{CH}_2$  п-бромстирол	Полимеризуется при 3-час. нагревании до 170°, ⁵⁸ а также с перекисью бензоила ⁵⁸
39	$\text{CH}=\text{CH}_2$  м-трифторметилстирол	Полимеризуется при освещении ультрафиолетовыми лучами ⁵⁷

Таблица 50 (продолжение)

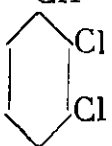
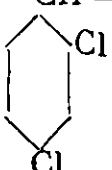
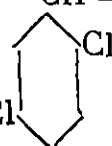
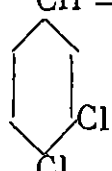
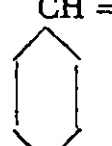
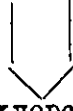
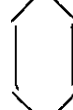
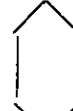
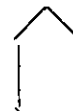
№ по пор.	Формула и название соединения	Способность к полимеризации
40	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \end{array}$  2,3-дихлорстирол	Полимеризуется при освещении ультрафиолетовыми лучами ⁵⁷
41	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \end{array}$  2,4-дихлорстирол	Полимеризуется при 24-час. освещении ультрафиолетовыми лучами ⁵⁸
42	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \end{array}$  2,5-дихлорстирол	То же ⁵⁸
43	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \end{array}$  2,6-дихлорстирол	То же ⁵⁸
44	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \end{array}$  3,4-дихлорстирол	То же ⁵⁸
45	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \end{array}$  3,5-дихлорстирол	То же ⁴⁸
46	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \end{array}$  м-нитростиро́л	Полимеризуется ⁵⁷
47	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \end{array}$  о-амино́стиро́л	Полимеризуется при 3-час. нагревании до 170° ⁵³
48	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \end{array}$  п-амино́стиро́л	То же ⁵³

Таблица 50 (продолжение)

№ по пор.	Формула и название соединений	Способность к полимеризации
49	$\text{CH}=\text{CH}_2$  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ п-диметиламиностирол	Полимеризуется плохо ⁵⁷
50	$\text{CH}=\text{CH}_2$  CN п-цианстирол	Полимеризуется при освещении ультрафиолетовым светом ⁵²
51	$\text{CH}=\text{CHNO}_2$  β -нитростирол	Полимеризуется ⁵⁶
52	$\text{CCl}=\text{CH}_2$  α -хлорстирол	Не полимеризуется ⁵⁸
53	$\text{C}(\text{OCH}_3)=\text{CH}_2$  α -метоксистирол	То же ⁵⁶
54	OSOCCH_3 $\text{C}=\text{CH}_2$  α -ацетоксистирол	То же ⁵⁶
55	$\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  α -метилстирол	Полимеризуется только при -13° в растворе CS_2 или $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ под действием AlCl_3 . ⁵⁹ При обычных и повышенных температурах и в присутствии перекисей не полимеризуется или дает только димер
56	$\text{CH}=\text{CHOCOSCH}_3$  β -ацетоксистирол	Не полимеризуется ⁵⁶
57	$\text{CH}=\text{CHBr}$  β -бромстирол	То же ^{53, 56}

Т а б л и ц а 50 (продолжение)

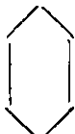
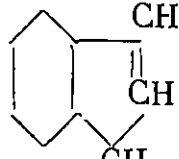
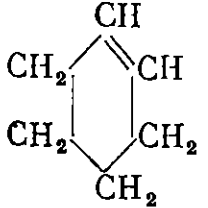
№ по пор.	Формула и название соединения	Способность к полимеризации
58	$\text{CBr} = \text{CH}_2$  α -бромстирол	Не полимеризуется при 3-час. нагревании до 170° ⁵³ или 150-час. до 100°
59	$\text{CH} = \text{CHCH}_3$  OCH_3 анетол	То же ⁵³
60	$\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$  $\text{O} - \text{CH}_2$ сафрол	То же ⁵³
61	$\text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$  $\text{O} - \text{CH}_2$ изосафрол	То же ⁵³
62	$\text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$  пропенилбензол	То же ⁵³
63	$\text{CH}_2 = \text{CH} -$  винилфуран	Полимеризуется очень легко ⁶⁰
64	 инден	Полимеризуется легко ³¹
65	 циклогексен	Полимеризуется с катализаторами ⁶¹

Таблица 50 (продолжение)

№ по пор.	Формула и название соединения	Способность к полимеризации
66	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \end{array}$ винилпиридин	Полимеризуется в присутствии перекиси бензоила в эмульсии ⁶²
67	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} \\ \quad \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \end{array}$ аценафтилен	Полимеризуется ⁶³

В. Виниламины

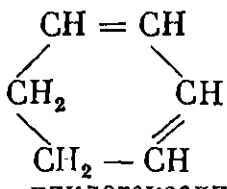
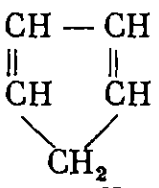
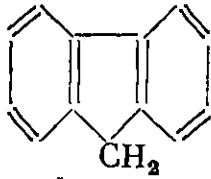
68	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{CO} \quad \text{CO} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$ винилфталимид	Полимеризуется ⁶⁴
69	$\text{CH}_2 = \text{CHNHCH}_3$ винилметиламин	То же ⁶⁵
70	$\text{CH}_2 = \text{CHN}(\text{CH}_3)_2$ винилдиметиламин	То же ⁶⁶
71	$\begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_6 \\ \\ \text{N} - \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$ винилкарбазол	То же ⁶⁷
72	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{N} - \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$ винилпирролидин	Полимеризуется ⁶⁸

Г. Диолефины

73	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ бутадиен	Полимеризуется легко. ⁶⁹ Относительная скорость * полимеризации 0.8
74	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 2-метилбутадиен (изопрен)	То же, 1 ⁷⁰
75	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{C} = \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ 2,3-диметилбутадиен	То же, 3 ⁷¹

* Скорость полимеризации изопрена условно принята за единицу.

Таблица 50 (продолжение)

№ по пор.	Формула и название соединения	Способность к полимеризации
76	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$ гексадиен-2,4	Полимеризуется. ⁶⁹ Относительная скорость * полимеризации 0.3
77	 циклогексадиен	Полимеризуется труднее, чем предыдущий ⁷²
78	 циклопентадиен	Так же, как бутадиен ⁷³
79	 флуорен	Не полимеризуется ³²
80	$\text{CH}_2 = \underset{\text{Cl}}{\text{C}} - \text{CH} = \text{CH}_2$ хлоропрен	Относительная скорость ⁷⁴ полимеризации 700
81	$\text{CH}_2 = \underset{\text{Cl}}{\text{C}} - \underset{\text{Cl}}{\text{C}} = \text{CH}_2$ 2, 3-дихлорбутадиен	То же, 2000 ⁷⁴
82	$\text{CH}_2 = \underset{\text{Br}}{\text{C}} - \text{CH} = \text{CH}_2$ 2-бромбутадиен	То же, 1000 ³³
83	$\text{CH}_2 = \underset{\text{J}}{\text{C}} - \text{CH} = \text{CH}_2$ 2-иодбутадиен	То же, 1500 ⁷⁴
84	$\underset{\text{Cl}}{\text{CH}} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ 1-хлорбутадиен	То же, 7 ⁷⁴
85	$\text{CH}_2 = \underset{\text{Cl}}{\text{C}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH}_2$ 2-хлор-3-метилбутадиен	То же, 500 ⁷⁵
86	$\underset{\text{Cl}}{\text{CH}} = \underset{\text{Cl}}{\text{C}} - \underset{\text{Cl}}{\text{C}} = \text{CH}_2$ 1,2,3-трихлорбутадиен	То же, 120 ⁷⁵
87	$\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} = \underset{\text{Cl}}{\text{C}} - \text{CH} = \text{CH}_2$ 1-метил-2-хлорбутадиен	То же, 30 ⁷⁵

* Скорость полимеризации изопрена условно принята за единицу.

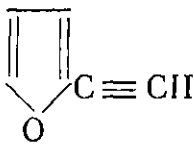
Таблица 50 (продолжение)

№ по пор.	Формула и название соединения	Способность к полимеризации
88	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{Cl} \\ \text{1-этил-2-хлорбутадиен} \end{array}$	Относительная скорость ⁷⁵ полимеризации 30
89	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{Cl} \\ \text{1-бутил-2-хлорбутадиен} \end{array}$	То же, 10 ⁷⁵
90	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{C}_7\text{H}_{15} \quad \text{Cl} \\ \text{1-гептил-2-хлорбутадиен} \end{array}$	То же, 10 ⁷⁵
91	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{C} - \text{C} = \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \\ \text{1,2-диметил-3-хлорбутадиен} \end{array}$	То же, 1.5 ⁷⁵
92	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} - \text{C} = \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \\ \text{1-фенил-3-метилбутадиен} \end{array}$	Полимеризуется ⁷⁵
93	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_7\text{H}_{15} \\ \text{2-гептилбутадиен} \end{array}$	Относительная скорость полимеризации < 1 ⁷⁵
94	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \text{1,2-диметилбутадиен} \end{array}$	То же < 1 ⁷⁵
95	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \text{1,1-диметилбутадиен} \end{array}$	То же < 1 ⁷⁵
96	$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH} - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ 1,3-диметилбутадиен	То же < 1 ⁷⁵
97	$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ 1,1,4,4-тетраметилбутадиен	То же < 1 ⁷⁵
98	$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CHCH}_3$ 1,1,4-триметилбутадиен	То же < 1 ⁷⁵
99	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)\text{CH} = \text{C} - \text{C} = \text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \text{1,2,3,4-тетраметилбутадиен} \end{array}$	То же < 1 ⁷⁵
100	$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH} - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ 1,1,3-триметилбутадиен	То же < 1 ⁷⁵
101	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ диаллил	Полимеризуется при 250° через 10 дней ⁷⁶

Д. Алленовые углеводороды

102	$\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$ аллен	Полимеризуется при нагревании до 145° под давлением ⁷⁶
103	$\text{CH}_3\text{CH} = \text{C} = \text{CHCH}_3$ 1,3-диметиаллен	Полимеризуется при 150° полностью в течение 4—5 дней ⁷⁶
104	$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{C} = \text{CH}_2$ 1,1-диметиаллен	Полимеризуется при 120—125°, образуя димеры ⁷⁶
105	$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{C} = \text{CHCH}_3$ 1,1,3-триметиаллен	Образует главным образом димеры ⁷⁶

Таблица 50 (продолжение)

№ по пор.	Формула и название соединения	Способность к полимеризации
Е. Ацетиленовые углеводороды		
106	$\text{CH}\equiv\text{CH}$ ацетилен	Полимеризуется с катализато-рами ⁷⁷
107	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ диацетилен	Полимеризуется быстро при 0° ⁷⁷
108	$\text{HC}\equiv\text{CJ}$ иодацетилен	Полимеризуется со взрывом ⁷⁹
109	$\text{J}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{J}$ динодацетилен	Полимеризуется легко ⁷⁹
110	$\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cl}$ дихлорацетилен	Полимеризуется при нагревании, давая тример ⁸¹
111	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	Устойчив
112	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ дипропаргил	Быстро полимеризуется при ком-натной температуре ⁸²
113	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ дивинилацетилен	Полимеризуется легко при 80° ⁷⁷
114	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ винилэтинилбутадиен	Полимеризуется при 40° ⁸³
115	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ этинилбутадиен	Очень легко полимеризуется ⁸³
116	 фурилацетилен	Полимеризуется ¹
117	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ винилэтинилдиметилкарбинол	Полимеризуется ⁸⁴

Ж. Альдегиды и кетоны

118	$\text{CH}_2=\text{O}$ формальдегид	Полимеризуется легко ⁷
119	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{O}$ ацетальдегид	Полимеризуется труднее ⁸⁵
120	$\text{RO}-\text{CH}_2-\text{CHO}$ алкоксиацетальдегид	Полимеризуется легче предыду-щего ⁸⁶
121	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ацетон	Дает димер (диацетоновый спирт)
122	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ кетен	Полимеризуется легко ⁸
123	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$ акролеин	Крайне легко полимеризуется ⁸⁷
124	$\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3$ метилвинилкетон	Полимеризуется под давлением ⁸⁸
125	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$ метилизопропенилкетон	Полимеризуется труднее ⁸⁹

Т а б л и ц а 50 (продолжение)

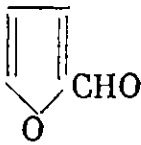
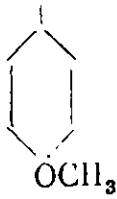
№ по пор.	Формула и название соединения	Способности к полимеризации
126	 фурфурол	Полимеризуется легко ⁹⁰
127	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ бутанол -1-он-3	Легко полимеризуется при стоянии, образуя нерастворимый и неплавкий прозрачный полимер ^{91, 945}
128	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CO}$  п-метоксифенилвинилкетон	Легко полимеризуется на свету при обычной температуре, образуя неплавкий и нерастворимый полимер ⁹²
3. Карбоновые кислоты и их производные		
129	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOR}$ акриловые эфиры	Полимеризуются легко ^{93, 94}
130	$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{COOR}$ метакриловый эфир	Полимеризуется очень легко ⁹⁵
131	$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{COOCH}_2$ $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{COOCH}_2$ диметакриловый эфир этиленгликоля	Полимеризуется ^{96, 97}
132	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2$ $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}$ $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2$ глицеринметакрилат	Полимеризуется при нагревании ⁹⁷
133	$[\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2]_4 \text{C}$ пентаэритритметакрилат	То же ⁹⁷
134	полиглицеринметакрилат	То же ⁹⁷
135	$\text{ROOC} - \text{CH} = \text{CHCOOR}$ малеиновый эфир	Не полимеризуется ⁹⁰
136	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CHCOOH}$ коричная кислота	Дает только димер ⁹⁸
137	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$ акрилонитрил	Полимеризуется ⁹⁹
138	$\text{CHCOO} - \text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ $\text{CHCOO} - \text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ диаллилмалеинат	Полимеризуется легко и дает неплавкий и нерастворимый полимер ¹⁰⁰

Таблица 50 (продолжение)

№ по пор.	Формула и название соединения	Способность к полимеризации
139	$\begin{array}{c} \text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{диаллилуксат} \end{array}$	Полимеризуется легко и дает неплавкий и нерастворимый полимер ¹⁰¹
140	$\begin{array}{c} \text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ / \\ \text{CH}_2 \\ \backslash \\ \text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{диаллилмалонат} \end{array}$	То же ¹⁰¹
141	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{диаллилсукцинат} \end{array}$	Полимеризуется легко и дает неплавкий и нерастворимый полимер ¹⁰¹
142	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{диаллиладипнат} \end{array}$	То же ¹⁰¹
143	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ / \\ \text{CH}_2 \\ \backslash \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{диаллилцитримелинат} \end{array}$	То же ¹⁰¹
144	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{диаллилсебацнат} \end{array}$	То же ⁹⁸
145	$\begin{array}{c} \text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{диаллилфталат} \end{array}$	То же ⁹⁸
146	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2(\text{CHOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ аллиловый эфир маннита	Полимеризуется при нагревании до 100° в присутствии воздуха ¹⁰²
147	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2(\text{CHOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ аллиловый эфир сорбита	То же ¹⁰²
148	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{OCH}_2\text{CHO}(-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ аллиловый эфир глицерина	То же ¹⁰²
149	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ аллиловый эфир этиленгликоля	То же ¹⁰²
150	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ аллиловый эфир 1,3-бутиленгликоля	То же ¹⁰²

Таблица 50 (продолжение)

№ по пор.	Формула и название соединения	Способность к полимеризации
151	$(\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH})_2\text{O}$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_3$ аллиловый эфир дипропиленгликоля	Полимеризуется при нагревании до 100° в присутствии воздуха ¹⁰²
152	$(\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2)_4\text{C}$ аллиловый эфир пентаэритрита	Полимеризуется при нагревании до 100° в присутствии воздуха ¹⁰³
153	$\begin{array}{c} \text{CHOCH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{OCH} \diagup \quad \diagdown \text{CHOCH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{OCH} \diagdown \quad \diagup \text{CHOCH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \text{CHOCH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$ аллиловый эфир инозита	То же ¹⁰³
154	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2 (\text{OCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2)_8$ аллиловый эфир сахарозы	То же ¹⁰²

И. Элементоорганические соединения

155	$\text{ClCH} = \text{CHAsCl}_2$ β-хлорвинилдихлорарсени	Не полимеризуется ¹⁰³
156	$\text{CH}_2 = \text{CHSi} (\text{C}_2\text{H}_5)_3$ винилтриэтилсилан	Не полимеризуется при нагревании, при действии перекиси бензоила или крепкой серной кислоты ¹⁰⁴
157	$(\text{CH} \equiv \text{C})_3\text{Si} - \text{O} - \text{Si} (\text{C} \equiv \text{CH})_3$ окись триэтилкремния	Не полимеризуется ¹⁰⁵
158	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \equiv \text{CSi} (\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ триэтоксифенилэтилкремний	То же ¹⁰⁵
159	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \equiv \text{C})_2\text{Si} (\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ диэтоксифенилэтилкремний	То же ¹⁰⁵
160	$(\text{CH}_2 = \text{CH})_2\text{S}$ дивинилсульфид	Полимеризуется ¹⁰⁶
161	$(\text{CH}_2 = \text{CH})_2\text{SO}_2$ дивинилсульфон	То же ¹⁰⁷

К. Циклические соединения

162	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ окись этилена	Полимеризуется легко с катализаторами ¹⁰
163	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array}$ этиленимин	Полимеризуется легко ¹¹

Таблица 50 (продолжение)

№ по пор.	Формула и название соединения	Способность к полимеризации
164	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \diagup \text{CH}_2 \\ \text{NH} - \text{CO} - \text{CH}_3 \\ \text{\textit{\epsilon}}\text{-напролактам} \end{array}$	Полимеризуется значительно труднее ¹³
165	$\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \\ \text{валеролактон} \end{array}$	Полимеризуется ¹⁰⁸
166	$\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH (OH)} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \\ \text{эритролактон} \end{array}$	То же ¹⁸⁴
167	$\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3\text{OCH} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{OCH} \quad \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{OCH}_3 \\ \text{триметилараболактон} \end{array}$	То же ¹¹⁰
168	$\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \\ \text{триметиленоксалактон} \end{array}$	То же ¹¹¹
169	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \diagup \text{CH}_2 \\ \text{O} - \text{CO} - \text{CH}_3 \\ \text{\textit{\epsilon}}\text{-напролактон} \end{array}$	Полимеризуется ¹²
170	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \\ \text{циклопропан} \end{array}$	Полимеризуется при нагревании ¹¹³
171	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \diagup \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{циклопентан} \end{array}$	Не полимеризуется

Таблица 50 (окончание)

№ по пор.	Формула и название соединения	Способность к полимеризации
172	$\begin{array}{c} (CH_2)_n \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 - CH_2 \\ \text{циклометален} \end{array}$	Не полимеризуется (если $n > 1$)
173	$\begin{array}{c} CH_3 - CH_2 \\ \quad \\ CH_3 \quad CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$ тетрагидрофуран	Не полимеризуется
174	$\begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ \quad \\ CH_2 \quad CH_2 \\ \quad \\ CH_2 - O \end{array}$ пентаметиленоксид	То же
175	$\begin{array}{c} (CH_2)_3 N - CH_2 - CO \\ \quad \quad \quad \\ \text{бетаия} \end{array}$	То же
176	$\begin{array}{c} CH_3 N - (CH_2)_5 - CO \\ \quad \quad \quad \\ \text{метилнапролактан} \end{array}$	То же ¹¹³
177	$\begin{array}{c} CH_3 CON - (CH_2)_5 CO \\ \quad \quad \quad \\ \text{ацетилнапролактан} \end{array}$	То же ¹¹³

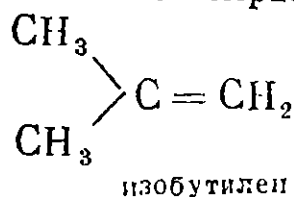
Таблица 51

Полимеризационная способность этиленовых производных и карбонильных соединений

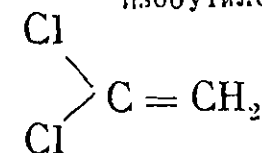
Формула	Полимеризуется	Формула	Полимеризуется
$CH_2 = CH_2$	Трудно	$CH_2 = O$	Очень легко
$CH_2 = CHCH_3$	»	$CH_3 \cdot CH = O$	Легко
$CH_2 = C(CH_3)_2$	Легко	$(CH_3)_2C = O$	Только конденсируется
$CH_2 = CH - CH = CH_2$	»		
$CH_2 = CH - OC_4H_9$	»	$CH_2 = CH - CH = O$	Очень легко
$CH_2 = CHC_6H_5$	Очень легко	$C_6H_5CH = O$	Только конденсируется
$CH_2 = CHCOOCH_3$	» »	$CH_3OCOCH = O$	Очень легко
$CH_2 = CHCOCH_3$	» »	$CH_3COCH = O$	Легко
$CH_2 = CHOCOSH_3$	Легко	$CH_3OCH = O$	Нет
$CH_2 = CCl_2$	»	$Cl_2C = O$	»
$CH_2 = C = O$	»	$O = C = O$	»

Для иллюстрации достаточно сравнить легко полимеризующиеся несимметричные производные типа $X_2C = CH_2$ с симметричными изомерами $XCH = CHX$, в большинстве случаев совсем не склонными к полимеризации. Это хорошо видно на примере следующих соединений:

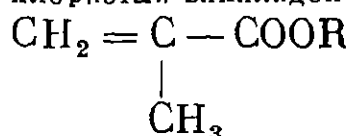
Легко полимеризуются



изобутилен

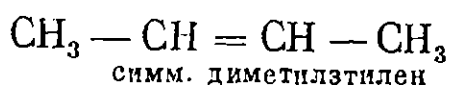


хлористый винилиден



эфир метакриловой кислоты

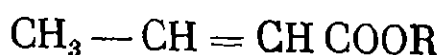
Не склонны к полимеризации



симм. диметилэтилен



1,2-дихлорэтилен

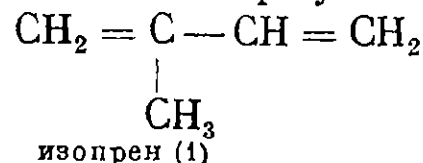


эфир кротоновой кислоты

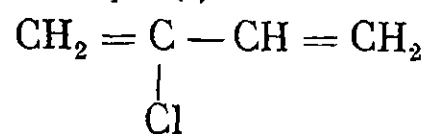
Дринберг, Толант и Фундылер⁹⁷ показали, что с увеличением числа двойных связей в молекуле мономера появляется способность полимеризоваться при все более низкой температуре. Так, если этиленгликоль- и глицеринметакрилаты полимеризуются только при нагревании, то имеющие более трех двойных связей в молекуле эфиры метакриловой кислоты, как пентаэритрит- и полиглицеринметакрилаты, легко полимеризуются даже при 20°, давая трехмерный неплавкий и нерастворимый полимер. Они установили, что эта низкотемпературная полимеризация протекает, повидимому, через стадию образования перекиси, за счет которой возникают кислородные мостики при переходе в трехмерный полимер.

У соединений с двумя конъюгированными двойными связями наблюдаются зависимости более сложного характера. Прежде всего следует отметить, что конъюгированные двойные и тройные связи являются, как правило, более активными, чем одинарные и изолированные связи того же типа. Вместе с этим здесь также отчетливо проявляется влияние числа заместителей, их природы и, кроме того, их положения. Достаточно сравнить склонные к полимеризации изомеры типа $CH_2 = CR - CH = CH_2$ с более устойчивыми изомерами $RCH = CH - CH = CH_2$ на следующих примерах (в скобках указана относительная скорость полимеризации):

Легко полимеризуются

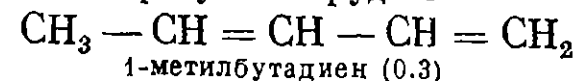


изопрен (1)



хлоропрен (700)

Полимеризуются труднее



1-метилбутадиен (0.3)



1-хлорбутадиен (7)

Нам кажется, что все эти влияния легко могут быть объяснены полярностью самих заместителей и их поляризующим влиянием на двойную связь, приводящим ее к раскрытию и, следовательно, к полимеризации. (См. в табл. 52 дипольные моменты ряда непредельных соединений.)

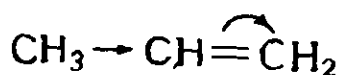
Таблица 52

Дипольные моменты некоторых непредельных соединений

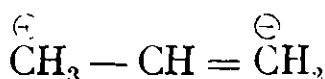
Формула соединения	Дипольный момент
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	0.0
$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}_2$	0.35
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH} = \text{CH}_2$	0.30
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$	0.0
$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}_2$	0.49
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CH}_2$	0.37
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} = \text{CH}_2$	0.5
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH} = \text{CH}_2$	0.6
$\text{ClCH} = \text{CH}_2$	1.44
$\text{BrCH} = \text{CH}_2$	1.41
$\text{JCH} = \text{CH}_2$	1.26
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$	3.88
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	0.0
$\text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2$	0.38
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{C} = \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	0.52
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$	0.68
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	1.42
$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CH}$	0.77
CH_2O	2.27

Как видно из этих данных, введение заместителей вызывает поляризацию. Сам этилен представляет уравновешенную систему, и поэтому его дипольный момент равен нулю. Введение уже одной алкильной группы дает дипольный момент 0.3, а фенильной группы 0.37; две алкильные группы дают уже 0.49. Еще больший дипольный момент имеют галогензамещенные этилены и цианистый винил. Дипольный момент у алкил- и арилэтиленов возникает вследствие поляризации двойных связей и является отражением той степени нарушения симметричности двойной связи, которую вызывает данный заместитель.

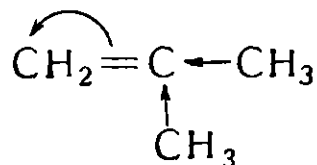
Так, например, поляризацию пропилена можно выразить таким образом:



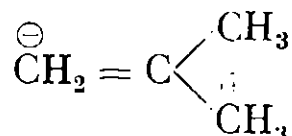
(стрелки показывают направление сдвига электронов, вызываемого заместителем), что равноценно следующей формуле:



Эта формула объясняет, почему молекула пропилена имеет дипольный момент. У изобутилена поляризация выражена еще сильнее:

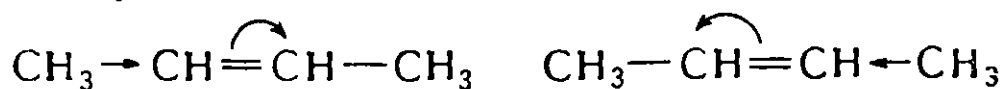


или иначе:

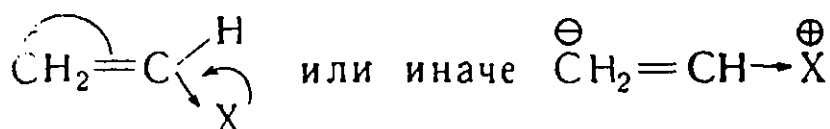


В связи с этим, очевидно, находится его большая склонность к полимеризации.

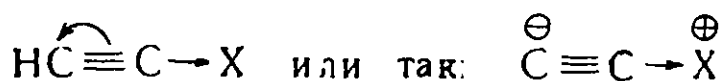
Для псевдобутилена $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$ отсутствие дипольного момента можно выразить при помощи полярных структур, противоположных по знаку:



Ясно, что в результате происходит нейтрализация этих противоположных влияний, и молекула псевдобутилена оказывается симметричной и уравновешенной в полярном отношении. Поэтому, очевидно, он не полимеризуется. У галоидвинилов поляризация выражена еще больше, что можно изобразить так:



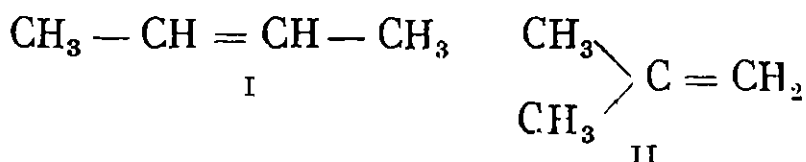
а у галоидацетиленов следующим образом:



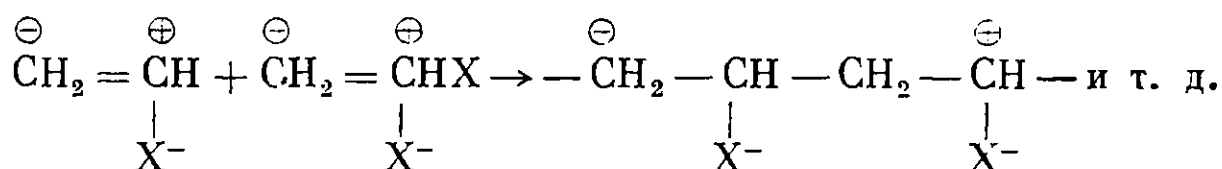
Подобным же образом, вероятно, можно выразить и то, что природа и положение заместителя в ароматическом ядре замещенных стиролов оказывают большое влияние на способность к полимеризации и на свойства полимера. Это было изучено Шорыгиным и Шорыгиной на примере замещенных стиролов.⁵³ Ушаков изучал это явление в ряду хлорстиролов.⁵⁵

Поляризация двойной связи выражается также и в том, что имеет место отклонение в значениях вычисленной и найденной теплот образования. Так, например, теплота образования н. бутилена равна 911.9 ккал, а изобутилена 915.4 ккал; разность 3.5 ккал, очевидно, относится за счет поляризации. Это нельзя не связать с большей склонностью изобутилена к полимеризации.

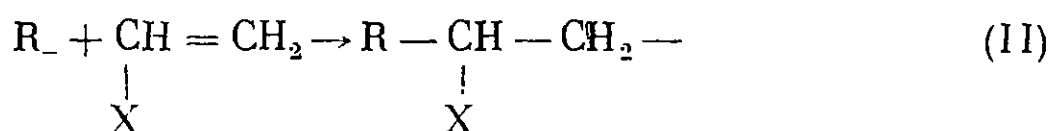
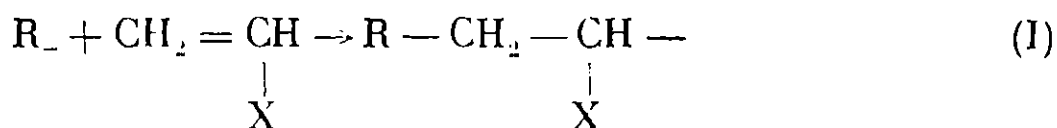
Очень вероятно, что поляризация двойной связи, вызываемая наличием заместителей, пропорциональна полярности этих заместителей и выражается соответственно в большей или меньшей легкости протекания реакции полимеризации. С этой же точки зрения легко объяснить неактивность симметричных структур по сравнению с несимметричными. Как мы видели на примере псевдобутилена (I) и изобутилена (II),



у первого влияния заместителей взаимно уничтожаются, а у второго они усиливают друг друга. Очень просто объясняется также правильное чередование остатков мономера в цепи полимера, которое имеет место у всех известных высокополимерных соединений. Поскольку в процессе роста цепи участвуют поляризованные молекулы, естественно, что сочетание молекул мономера должно происходить в соответствии с их полярностью, и положительно заряженный конец одной молекулы будет связываться с отрицательно заряженным концом другой.



Рассматривая этот вопрос с точки зрения термодинамики, Флори¹¹⁵ объясняет ориентированную полимеризацию тем, что присоединение радикала к несимметричному винильному соединению хотя и может быть осуществлено двумя путями

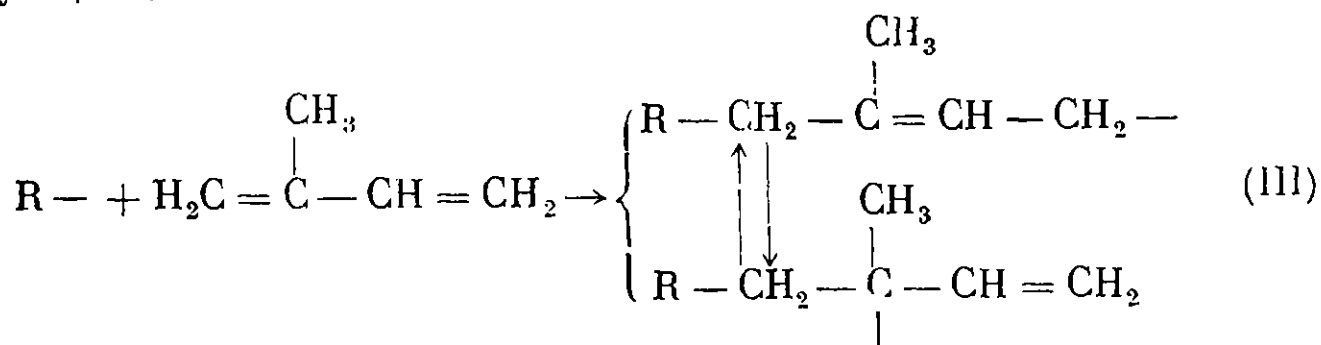


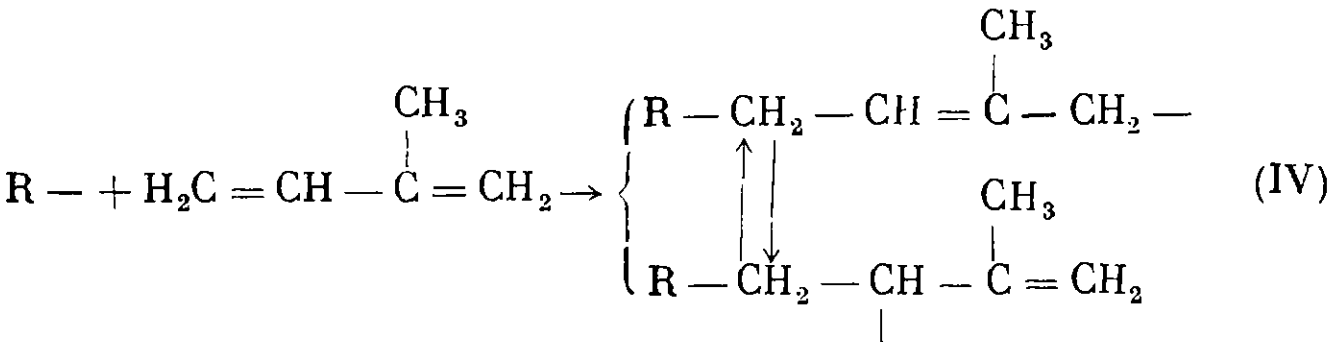
однако, если будет осуществлен только один путь, то этого будет достаточно для объяснения правильного чередования остатков мономера в полимере. Вместе с тем Флори считает, что образование продукта присоединения по уравнению (I) более предпочтительно, так как при этом возможна некоторая стабилизация свободного радикала за счет взаимодействия с заместителем, присутствующим у свободного радикального атома углерода.

В уравнении (II) возникает продукт, в котором такая стабилизация невозможна, а это будет требовать большей энергии. Естественно, что быстрее должен образоваться продукт, требующий меньше энергии. Сказанное не исключает возможности протекания реакции (II), но в незначительной степени, особенно в тех случаях, где стабилизация свободного радикала будет мала (при заместителях Cl, OCOCH₃ и т. п.).

В случае диенов может иметь место присоединение в положении 1,4 или в положении 1,2. Результат зависит главным образом от условий протекания процесса, природы катализатора и прочего.

Образование полимеров изопрена, в которых остатки мономера связаны в 1,2-положение, объясняется возникновением таутомерных форм по следующей схеме: ¹¹⁵





В случае эмульсионного полимера преобладает присоединение по схеме (III), а в случае натриевого полимера — по схеме (IV).

Полимеризация сопровождается уменьшением энтропии на 25—35 кал/град, поэтому энтропийный член в выражении для изменения свободной энергии при 300° К составляет 7.5—10 ккал. Следовательно, образование полимеров возможно лишь в тех случаях, когда теплота полимеризации будет не меньше 7.5—10 ккал. В табл. 53 приведены теплоты полимеризации для некоторых соединений. Однако использовать имею-

Таблица 53

Теплоты полимеризации некоторых мономеров

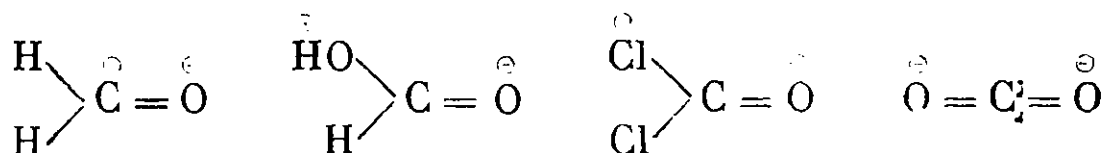
Мономер	Теплота полимеризации, ккал/осн.мол.	Ссылка на литературу
Винилацетат	21.3	116
Метилакрилат	18.7—20.2	116, 117
Акриловая кислота	18.5	117
Изопрен	17.9	117
Бутадиен	17.9—30.0	118, 119, 120
Винилцианид	17.3	116
Стирол	10.6—13.8; 16.1—16.7; 15.0; 21.9	116, 121, 122, 123, 124
Метакриловая кислота	15.8	117
Хлористый винилиден	14.4	116
Изобутилен	12.8	117
Метилметакрилат	11.6—12.9	116, 117

щиеся в литературе данные по теплотам полимеризации для каких-либо выводов не представляется возможным, вследствие малой разработанности этой области. Как указывает Хохловкин,¹²⁵ тепловые эффекты полимеризации различных непредельных соединений располагаются в интервале от 10 до 40 ккал/осн. мол., в то время как теоретические расчеты дают во всех случаях приблизительно от 20 до 24 ккал/осн. мол.¹²⁶ Хохловкин¹²⁵ приходит к заключению, что теплота образования высокомолекулярных соединений есть результат влияния различных факторов, среди которых важнейшими являются следующие:

- 1) различный механизм процесса; сюда следует отнести в случае диеновых соединений возможность присоединения в положении 1,2 и 1,4, а в случае этиленовых — присоединения «голова к голове» и «голова к хвосту», а также наличие дис- и транс-форм;
- 2) наличие при полимеризации вторичных процессов, как разветвление, поперечное связывание, которые могут сопровождаться израсходованием второй двойной связи и образованием колец;

3) различная плотность молекулярной когезии образующихся полимеров, которая находится в связи с физическим состоянием полимеров, зависящим от условий их получения и обработки, а также проявляется в зависимости теплового эффекта полимеризации от длины молекулярной цепи.

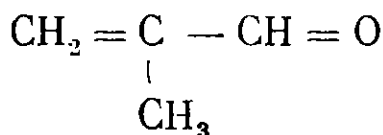
Карбонильная группа. Влияние заместителей в случае $>\text{C}=\text{O}$ связи проявляется иначе, чем в случае $>\text{C}=\text{C}<$ связи. Поскольку эта связь по своей природе уже является полярной, введение полярных заместителей к атому углерода уменьшает поляризацию и делает соединение совершенно несклонным к полимеризации. Это видно на примере легко полимеризующегося формальдегида и таких устойчивых соединений, как муравьиная кислота, фосген и двуокись углерода. Эти поляризующие влияния можно изобразить следующим образом:



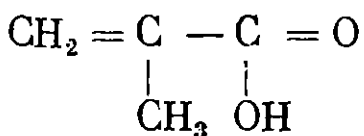
Шорыгин и Коршак нашли, что введение в радикал альдегида арил-оксигруппы ArO — значительно повышает склонность к полимеризации.⁸⁶

Положение заместителей у ненасыщенных альдегидов, кетонов и карбоновых кислот также весьма существенно. В этом отношении имеется большое сходство с диенами, как это видно на следующих примерах:

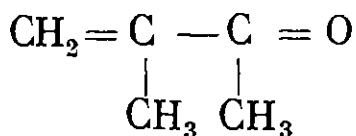
Легко полимеризуются



изокротовый альдегид

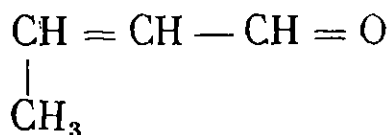


метакриловая кислота

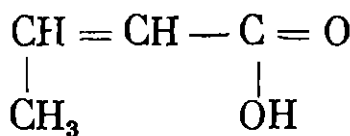


метилизопропенилкетон

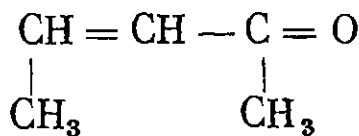
Плохо полимеризуются



кротовый альдегид



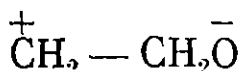
кроновая кислота



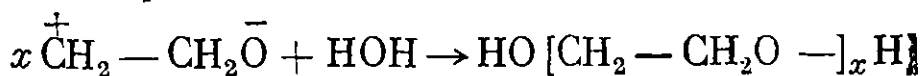
метилметаллилкетон

Гетероциклы. Способность некоторых гетероциклов полимеризоваться, в чем они значительно превосходят чисто углеродные циклы, можно объяснить поляризующим влиянием гетероатомов.

Так, например, поляризацию окиси этилена Зимаков¹²⁷ выражает следующим образом:



Поэтому процесс полимеризации окиси этилена под влиянием воды, спиртов и т. п. он изображает так:



Очевидно, механизм поляризующего действия в случае других гетероциклов будет сходным. Так, для капролактама можно предположить возможность такого строения: $\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{C}^+\text{O}$

Следует отметить, что реакционная способность гетероциклических соединений в основном согласуется с теорией напряжения Байера.

Семизвенные циклы размыкаются труднее, чем трехзвенные, что можно видеть из сравнения большой склонности к полимеризации окиси этилена,¹⁰ а также этиленимина¹¹ с гораздо меньшей склонностью ϵ -капролактона¹² и ϵ -капролактама.¹³

4. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Реакция полимеризации состоит в соединении друг с другом ряда молекул исходного вещества (мономера). При этом процессе большую роль играют условия, в которых он протекает. В разных условиях одно и то же исходное вещество может образовать совершенно различные продукты. Так, например, этилен при 600—700° образует жидкие углеводороды, состоящие главным образом из ароматических соединений;⁴² под давлением 70 атм. полимеризация начинается уже при 325° и приводит к образованию парафинов (C₅ — C₉), нафтенов и небольшого числа высших олефинов,¹²⁸ и, наконец, при давлении 1000—2000 атм. этилен превращается в настоящее высокомолекулярное вещество «полиэтилен» с молекулярным весом 20 000 и выше.⁴³

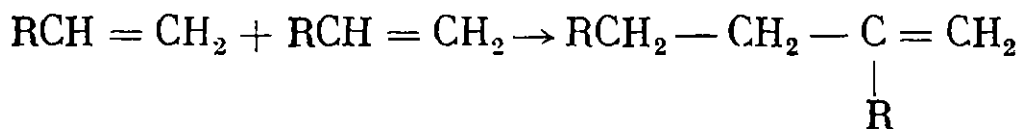
Другим примером является полимеризация изобутилена; при повышенных температурах (600° и выше) он образует смесь различных жирных и ароматических углеводородов,^{129, 130, 131} а при — 80° он превращается в высокомолекулярный углеводород — полиизобутилен, употребляемый в технике под названием бутилкаучук.¹³²

Эти примеры показывают, что одно и то же вещество может претерпевать различные превращения в процессе полимеризации и поэтому давать различные продукты.

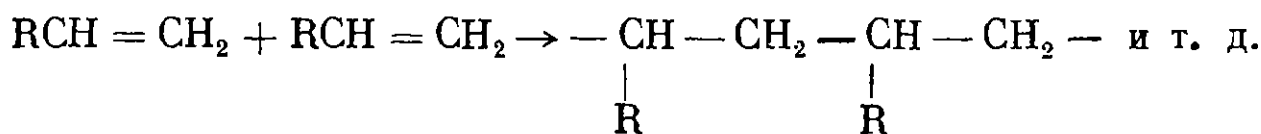
В настоящее время принято делить процессы полимеризации в зависимости от механизма процесса на две группы:

- 1) ступенчатая полимеризация;
- 2) цепная полимеризация.

Ступенчатая полимеризация характеризуется тем, что процесс протекает постепенно от одного этапа к другому и сопровождается на каждом этапе перемещением атома водорода



Цепная полимеризация происходит в результате раскрытия двойных связей и соединения этим путем молекул по схеме



Следует оговориться, что имеется ряд случаев полимеризации, механизм которых еще недостаточно ясен. Такие случаи не всегда можно отнести к тому или другому из вышеуказанных двух типов реакции полимеризации.

Из рассмотренных двух типов реакции наибольшее значение имеет цепная полимеризация, поскольку таким путем получают подавляющее большинство наиболее важных полимеров; поэтому мы и рассмотрим сначала более подробно закономерности реакции цепной полимеризации.

Цепная полимеризация

Реакция полимеризации непредельных соединений, приводящая к образованию больших линейных цепей высокомолекулярных соединений, имеет в большинстве случаев цепной механизм. При этом происходит полное совпадение кинетических и структурных цепей, при отсутствии передачи цепи, в то время как в случае ступенчатой полимеризации и поликонденсации имеется только структурная цепь.

Теория кинетических цепных реакций,¹³³ разработанная Семеновым и другими учеными, оказалась очень плодотворной, и приложение ее к процессам полимеризации позволило глубоко проникнуть в суть этого процесса.¹³⁴

Экспериментальное подтверждение цепного механизма реакции полимеризации было дано Медведевым¹³⁵ и другими учеными.^{136,137,138,139,140} Штаудингер¹⁴¹ показал, что термическая полимеризация стирола является цепным процессом.

Особенностью цепной реакции является то, что молекулы полимера растут не все время, а каждая из них быстро вырастает до размера, определяемого условиями реакции, и затем стабилизируется тем или иным путем. Наряду с этим реакция отличается большой чувствительностью к катализаторам и ингибиторам, а также к различным энергетическим влияниям (свет, тепло).

Весь процесс этой реакции можно разбить на следующие этапы:

- 1) начало роста цепи $M \rightarrow M^*$;
- 2) рост цепи $M^* + M \rightarrow M_2^* \rightarrow M_n^*$;
- 3) обрыв цепи $M_n^* \rightarrow M_n$.

Получающиеся в результате реакции полимеризации молекулы высокомолекулярного вещества проходят через все эти этапы реакции. В каждом из них имеются факторы как способствующие росту цепи, так и препятствующие ему. Поэтому мы кратко охарактеризуем каждый из этапов и отметим важнейшие закономерности этого процесса.

Начало роста цепи происходит таким образом, что первая молекула олефина переходит в активное состояние, в котором она становится способной реагировать с другой молекулой. Этим этапом начинается рост макромолекулы.

Известно, что энергия активации полимеризации стирола равна 23 000—26 000 кал/моль. Очевидно, в случае олефинов она является величиной того же порядка. Для перехода в активное состояние молекула должна получить эту энергию, что можно осуществить следующими путями:

- а) воздействием световых лучей (фотополимеризация);
- б) действием электрического разряда или α -частиц;
- в) нагреванием (термическая полимеризация);
- г) применением инициаторов (инициированная полимеризация);
- д) применением катализаторов (каталитическая полимеризация).

В случаях «а», «б» и «в» молекула получает энергию и благодаря этому переходит в активное состояние. В последних двух случаях «г» и «д» применение катализаторов и инициаторов понижает энергию активации и позволяет осуществить реакцию в более мягких условиях.

Особенности протекания реакции полимеризации в каждом отдельном случае мы рассмотрим ниже.

а. **Фотополимеризация** начинает приобретать все большее применение при исследованиях в области полимеризации.^{49,52,57,58,142,143,144}

Это объясняется тем, что степень освещения легко регулировать и дозировать, и поэтому можно получать сравнимые и воспроизводимые условия полимеризации, что особенно важно при выяснении сравнительной полимеризационной способности различных соединений.

Обычно на практике применяют освещение ртутной лампой. Для большей точности пользуются светофильтрами, выделяя более узкую часть излучения. Полимеризуемое вещество помещают в кварцевый сосуд, заполненный азотом или другим инертным газом, не содержащим кислорода. Это необходимо потому, что для многих веществ кислород является катализатором или ингибитором полимеризации. При прекращении освещения имеется непродолжительная темповая реакция (рис. 97).

В случае метилакрилата полимер, полученный при освещении ультрафиолетовым светом (менее чем 2600 Å), активен еще долго после прекращения

освещения, и его активность уничтожается действием атома иода или водорода, которые способны реагировать с двойной связью или радикалами.

Таким методом полимеризуют стирол,^{50,54,58,59,188} метилметакрилат¹⁸⁰ и винилацетат.²¹⁴

Багдасарьян²¹⁴ подробно исследовал фотополимеризацию винилацетата и нашел, что скорость полимеризации пропорциональна корню квадратному из интенсивности падающего света. Энергия активации оказалась равной 6.5 ккал. Длина цепи поливинилацетата пропорциональна концентрации мономера и не зависит от интенсивности падающего света. Ингибиторы (резорцин и гидрохинон) снижают скорость

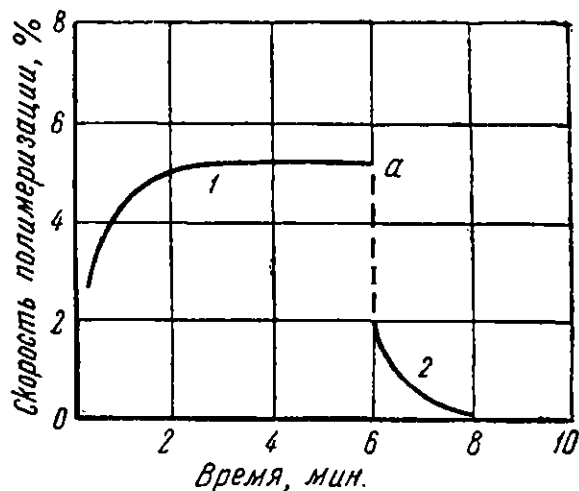


Рис. 97. Скорость фотохимической полимеризации бутадиена.¹⁴⁵

1 — при освещении; а — освещение прекращено; 2 — в темноте

полимеризации и укорачивают длину цепи.

При освещении аллилметакрилата ультрафиолетовыми лучами в присутствии перекиси бензоила происходит избирательная полимеризация метакрильных групп и получается растворимый полимер.¹⁴⁶ Аллильные группы при этом почти не затрагиваются.

Если каждый поглощенный квант света начинает реакционную цепь, то квантовый выход γ -фотополимеризации равен средней длине $\bar{R}$ кинетических цепей. Если эффективность первичного процесса β меньше единицы, то, очевидно, $\beta = \frac{\gamma}{R}$; $\bar{R}$ может быть определено из измерений средней длины молекулы.

В табл. 54 приведены полученные значения β (порядок величин), относительные значения скорости полимеризации и качественная характеристика получающихся полимеров, найденные Багдасарьяном.¹⁴⁷

Как видно из этой таблицы, эффективность первичного процесса изменяется в широких пределах от 1 до 10^{-3} . Важно отметить, что нет никакой связи между эффективностью фотоинициирования и непосредственно наблюдаемой скоростью фотополимеризации. Так, например, метилакрилат и аллилхлорид имеют близкие значения β , но первое соединение полимеризуется в 500 раз быстрее. Аллилхлорид и стирол полимеризуются почти с одинаковой скоростью, но β для стирола почти в 1000 раз меньше, чем для аллилхлорида. Эти различия объясняются тем, что метилакрилат и стирол образуют длинные реакционные цепи, тогда как

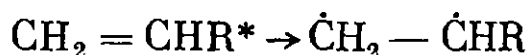
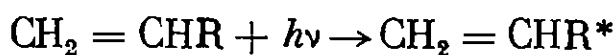
Таблица 54

Эффективность фотохимического инициирования¹⁴⁷

Мономер	β	Скорость полимеризации в отн. единицах	Характеристика образующихся полимеров
Метилакрилат	1	500	Высокомолекулярный полимер
Метилметакрилат	1	50	То же
Хлористый аллил	1	1	Низкомолекулярный полимер
Аллилацетат	0.1	0.05	То же
Аллиловый спирт	<0.04	<0.02	» »
Винилацетат	<0.01	100	Высокомолекулярный полимер
Стирол	0.001	1	То же
α -Метилстирол	0.1—0.01	0.03	Низкомолекулярный полимер
Инден	0.1—0.01	0.04	То же

аллилхлорид—короткие вследствие иного механизма обрыва реакционных цепей.

Первично возбужденная светом молекула мономера не реагирует сразу же с другой неактивированной молекулой мономера, давая начало цепи. Такое взаимодействие приводит к дезактивации. Химически активное состояние возникает в результате мономолекулярного превращения первично возбужденной молекулы, находящейся в синглетном состоянии, в бирадикальное — триплетное. Этот процесс можно схематически изобразить так:¹⁴⁷



(точками обозначены непарные электроны в триплетном состоянии молекулы).

При этом принимается, что вероятность перехода без излучения из синглетного состояния в триплетное мала, если непарные электроны локализованы у соседних атомов, и становится значительной при делокализации электронов в триплетном состоянии. Таким образом, эффективность фотохимического инициирования должна определяться степенью делокализации электронов в триплетном состоянии; при этом еще необходимо, чтобы электронная плотность π -электронов была значительной у одного из атомов углерода винильной группы.

Высокая эффективность первичного процесса (β), характерная для акриловой и метакриловой кислот, находится в непосредственной связи с делокализацией электронов в триплетном состоянии.

б. Электрический разряд как средство для инициирования полимеризации был успешно применен Рубановским¹⁴⁸ для полимеризации бутадиена.

Демьянов и Прянишников,¹⁴⁹ а также Прянишников¹⁵⁰ исследовали полимеризацию изобутилена и бутилена; Рубановский исследовал полимеризацию бутадиена¹⁴⁸ в разряде.

Бертело¹⁵¹ нашел, что ацетилен полимеризуется под влиянием тихого электрического разряда, образуя жидкие и твердые продукты.

Андреев¹⁵² нашел, что под влиянием тихого разряда этилен, пропилен и бутилен наряду с полимеризацией (образуя главным образом димеры) расщепляются.

Полимеризация этилена под влиянием тихого электрического разряда приводит к превращению до 95% исходного вещества в смесь полимерных продуктов.¹⁵³

Слектронные лучи как инициатор полимеризации были испытаны в случае ацетилен. При действии медленных электронов на ацетилен образуется твердый купреноподобный полимер.¹⁵⁴ Полимеризация ацетилен происходит также под действием катодных лучей.^{155,156} При этом образуется твердое желтоватое вещество, поглощающее кислород.

Облучение α -частицами оказалось довольно эффективным методом полимеризации пропилена, бутадиена и других олефинов.^{157,158}

Полимеризацию под влиянием α -частиц изучали некоторые ученые.¹⁶⁰

Стирол полимеризовали при помощи нейтронов и других лучей.³⁵²

Электромагнитное поле высокой частоты также оказалось способным вызывать полимеризацию; так, ацетилен быстро полимеризуется в электромагнитном поле высокой частоты, образуя светложелтый порошок.¹⁶¹

Шорыгина и Петрова¹⁵⁹ исследовали влияние токов высокой частоты на полимеризацию стирола. Они нашли, что токи с дециметровыми волнами действуют положительно; полистирол получается с большим молекулярным весом и с лучшим выходом (в 3—4 раза), чем при полимеризации в тех же условиях, но без применения УВЧ. Напротив, токи с метровыми волнами действуют только как источник тепловой энергии. При этом отмечено, что ингибирующее действие кислорода на процесс полимеризации стирола весьма усиливается в поле высокой частоты.

в. Термическая полимеризация является наиболее распространенным способом получения высокополимеров, однако очень трудно наблюдать ее в чистом виде, без катализаторов и ингибиторов, так как обычно в той или иной мере имеется каталитическое действие кислорода воздуха, стенок сосуда, различных примесей, освещения и т. п.

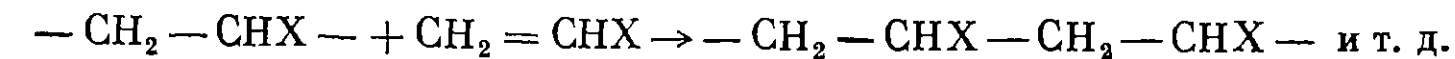
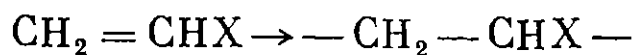
Лебедев¹⁶³ первый открыл способность бутадиена к термополимеризации и изучил этот процесс при 150°.

Валлинг и Бриггс¹⁶² изучали полимеризацию метилметакрилата в условиях, исключающих следы катализаторов и ингибиторов. При 131° реакция имеет скорость 0.125% в час, что соответствует лишь 0.001 части скорости полимеризации стирола. Энергия активации 16 ккал/моль. Энергия активации начала 22 ккал/моль. Средняя кинетическая цепь равна 3 мин., но полимерные цепи меньше вследствие передачи. Константа передачи для гидрохинона равна 0.01.

У большинства непереломных веществ скорость реакции полимеризации сильно увеличивается при нагревании. Имеются, однако, соединения, которые, наоборот, только при низких температурах дают высокополимеры.

К числу таких веществ принадлежит изобутилен, который полимеризуется с катализаторами при —80°, давая полимер. α -Метилстирол полимеризуется только при —130°.^{59,60}

Для случая термического инициирования Штаудингер¹⁶⁵ предложил такой механизм:



Однако этот механизм оказался маловероятным по энергетическим соображениям. Более вероятной является следующая схема:



В пользу этой схемы высказались Семенов¹³⁴ и ряд других исследователей.^{138,166-173}

г. Иницированная полимеризация протекает в присутствии инициаторов, которые в процессе реакции распадаются, и их осколки входят в состав образовавшегося высокополимера в виде конечных групп.

Общим принципом действия веществ этой группы является способность образовывать свободные радикалы посредством диссоциации или в результате распада.¹⁷⁴

Свободные радикалы, образующиеся при распаде перекиси ацетила, очень активны и способны вступать в реакцию с различными органическими соединениями.¹⁷⁵

К группе инициаторов относятся: перекиси и гидроперекиси (перекись бензоила,¹⁷⁶ перекись тетралина,¹⁴⁵ перекись водорода и др.); диазосоединения: диазоаминобензол и др.;^{156,177} гексаарилэтаны: гексафенилэтан, динитрил тетрафенилянтарной кислоты¹⁷⁸ и т. п.

Этот вид иницирования полимеризации является наиболее употребительным как в промышленной, так и в исследовательской практике и будет нами подробно рассмотрен ниже.

д. Каталитическая полимеризация протекает в присутствии катализаторов, кислот, оснований или минеральных солей, которые участвуют лишь в промежуточных этапах и в отличие от инициаторов не входят в состав образующегося полимера.

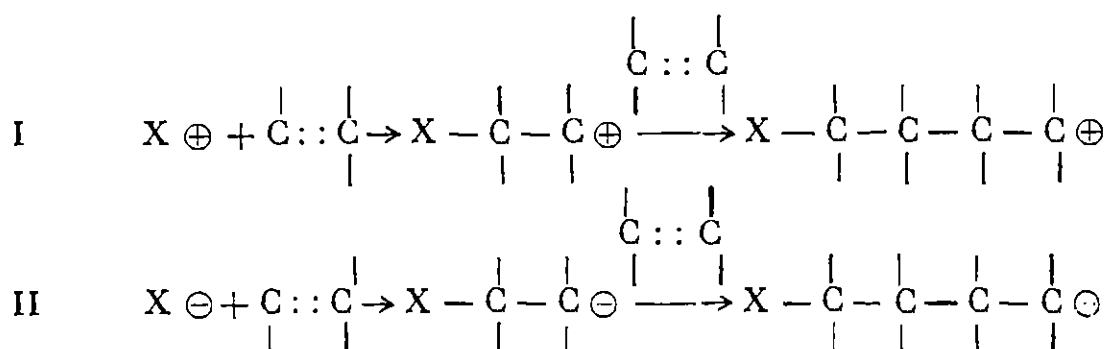
В качестве катализаторов для процессов полимеризации предложено большое число химических элементов и их соединений:³¹ металлы: щелочные¹⁷⁹ и щелочноземельные, медь, железо, платина; кислоты: серная, уксусная, соляная, фтористоводородная, фосфорная; галогениды: алюминия, бора, цинка, сурьмы, олова, меди; окислы: кремния, алюминия (флоридин), меди, железа, цинка, марганца, молибдена, а также металлоорганические соединения, активированный уголь, органические основания и многие другие вещества.

Как видно даже из этого краткого перечня важнейших групп соединений, предложенных в качестве катализаторов, между ними очень мало общего, и естественно, что выбор того или иного из них определяется чаще всего условиями проведения процесса полимеризации. Так, при полимеризации в растворе необходимо применять растворимый в данной среде катализатор, при полимеризации в газообразном состоянии можно воспользоваться лишь твердыми окислами и солями металлов или газообразным фтористым бором и т. д.

Несмотря на столь большое разнообразие катализаторов, общим принципом их действия является понижение энергии активации процесса полимеризации. В зависимости от природы катализатора и условий полимеризации могут быть различные схемы активирующего действия катализатора. Несомненно, что активирование в газовой фазе над твердыми катализаторами будет протекать иначе, чем в жидкой фазе с растворенным катализатором. Общей схемой активирования является образование нестойкого и легко распадающегося комплекса мономера с катализатором.

На рис. 98 приведена типичная кривая полимеризации бутадиена по данным Абкина и Медведева.¹⁸¹

Можно представить, что катализаторы приводят к активизации двух типов: катионидной (I) или анионидной (II) ¹⁸²



Найдено, что скорость реакции полимеризации прямопропорциональна концентрации катализатора. ^{183,184}

Следует также отметить, что катализаторы не входят в состав молекулы высокополимера, чем они принципиально отличаются от инициаторов.

Возможные схемы механизма действия для некоторых катализаторов будут рассмотрены нами далее (см. стр. 225).

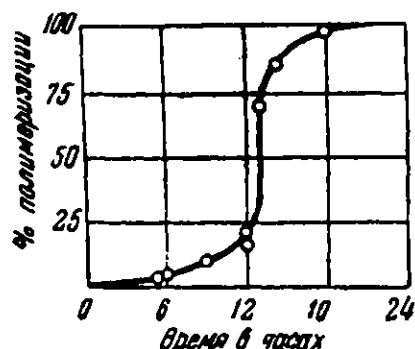


Рис. 98. Зависимость полимеризации бутадиена натрием от времени при 35°

Все рассмотренные нами способы активирования мономера, приводящие к началу роста цепи, можно по механизму действия разбить на две основные группы: 1) способы, приводящие к полимеризации, протекающей по механизму свободных радикалов, и 2) способы, приводящие к полимеризации, протекающей через ионизированные частицы. Первый путь обычно осуществляется при помощи инициаторов или света и может быть назван «иницированная полимеризация». Второй путь осуществляется при содействии катализаторов и может быть назван «каталитическая полимеризация».

Полимеризация, вызываемая при помощи инициаторов, является наиболее важным и лучше всего исследованным способом получения синтетических высокомолекулярных соединений. Каталитическая полимеризация исследована весьма мало и имеет ограниченное применение. Поэтому мы сначала подробно остановимся на характеристике тех закономерностей, которым подчиняется процесс инициированной полимеризации, и лишь после этого рассмотрим тот материал, который имеется по каталитической полимеризации.

5. ИНИЦИИРОВАННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Как мы уже указывали, процесс полимеризации может быть разбит на три этапа: начало роста цепи, рост цепи и обрыв цепи. Рассмотрим теперь каждый из этих этапов процесса в отдельности.

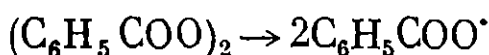
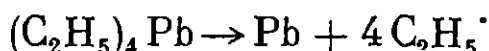
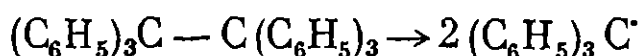
Н а ч а л о р о с т а ц е п и в процессе инициированной полимеризации часто называют также инициированием цепи. Инициирование цепи происходит в результате образования свободных радикалов, возникающих либо вследствие действия света и других видов излучений, либо, что гораздо

важнее, при распаде целого ряда веществ, называемых инициаторами и относящихся главным образом к группе органических перекисей.

При распаде иницирующих веществ имеет место образование свободных радикалов, которые, соединяясь с мономером, превращают его в свою очередь в свободный радикал по следующей схеме:

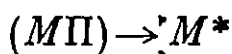
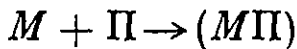


Свободные радикалы возникают при распаде или диссоциации исходного инициатора, как это видно на примере реакций образования свободных радикалов в случае гексафенилэтана,¹⁸⁵ тетраэтилсвинца¹⁸⁶ и перекиси бензоила.^{187,188}



Сочетание свободных радикалов с неопределенными соединениями требует энергии активации порядка 5000 кал/моль, и поэтому цепь, уже начавшись, будет расти далее.

По мнению Медведева¹⁸⁸ и других авторов,¹⁸⁹ сначала образуется эндотермическое промежуточное соединение между мономером и перекисью бензоила (П), которое затем разлагается мономолекулярно в активную форму, служащую началом цепи

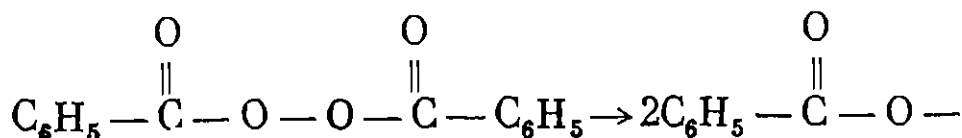


Следует отметить, что в отличие от катализаторов осколки молекул инициаторов входят в состав молекулы полимера в виде конечных групп. Это было показано на примере полистирола, полиметилметакрилата, поливинилхлорида и полиакрилонитрила. Инициаторы, применявшиеся для доказательства этого, были перекиси п-бромбензоила, анизоила, 3,4,5-трибромбензоила, хлорбензоила и хлорацетила, а также п-бромфенил-дiazонийгидроксид и N-нитрозо-п-бромацетанилид.¹⁹⁰

При помощи ультрафиолетовых спектров у полимера метилметакрилата, полученного в присутствии перекиси бензоила, на концах цепей было обнаружено наличие фенильных групп.¹⁹¹

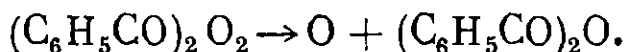
Остатки радиоактивных перекисей можно обнаружить на концах макромолекул по их радиоактивности.¹⁹²

Для определения карбонильных групп на концах макромолекулы была применена инфракрасная спектроскопия.¹⁹³ Было найдено, что имеется линия поглощения 1720 см^{-1} , типичная для карбонильной группы. Количество карбонильных групп, найденное таким путем, совпадало с химическими определениями и измерением молекулярного веса. На этом основании было принято считать, что бензоилоксигруппа, образующаяся при распаде перекиси бензоила по схеме



принимает значительное участие в реакции как инициатор полимеризации.

Шостаковский¹⁹⁴ наблюдал при распаде перекиси бензоила выделение кислорода по схеме



Свободные радикалы, образующиеся при распаде перекиси бензоила, довольно легко реагируют с различными органическими соединениями. Эта

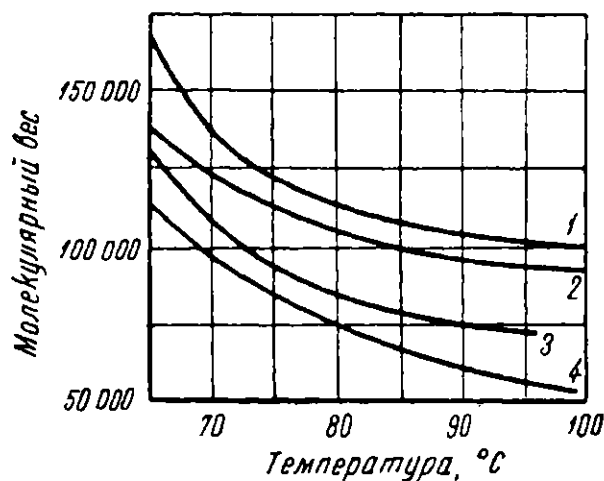


Рис. 99. Зависимость молекулярного веса полиметилметакрилата от количества инициатора.¹⁹⁷

1 — без катализатора; 2 — с 0.1% перекиси бензоила; 3 — с 0.5% перекиси бензоила; 4 — с 1% перекиси бензоила

реакция имеет цепной механизм и приводит к образованию бензойной кислоты, соответствующего эфира бензойной кислоты, угольного ангидрида, а также различных более сложных продуктов конденсации.¹⁹⁵ При этом, если реакция происходит в среде простого эфира, то образуются продукты, в которых эфиры теряют α -водород; в случае фенола теряется водород гидроксильной группы; первичные и вторичные амины теряют водород у азота; у третичных аминов разрывается связь между углеродом и азотом; у спиртов разрываются связи между углеродом и водородом, между кислородом и водородом в гидроксильной группе и, возможно, связь углерода с гидроксильной группой.

Изменение количества инициатора влияет на молекулярный вес высокополимера, а также на скорость реакции (рис. 99).

Существенна также и природа инициатора. Так, скорости полимеризации бутадиена, стирола и акрилонитрила в присутствии 1% перекиси бензоила относятся,¹⁹⁶ как 1 : 500 : 100 000, а в присутствии 1% диазоаминобензола, как 1 : 3 : 25. На рис. 100а показано, как изменяется скорость полимеризации бутадиена в зависимости от природы инициатора.

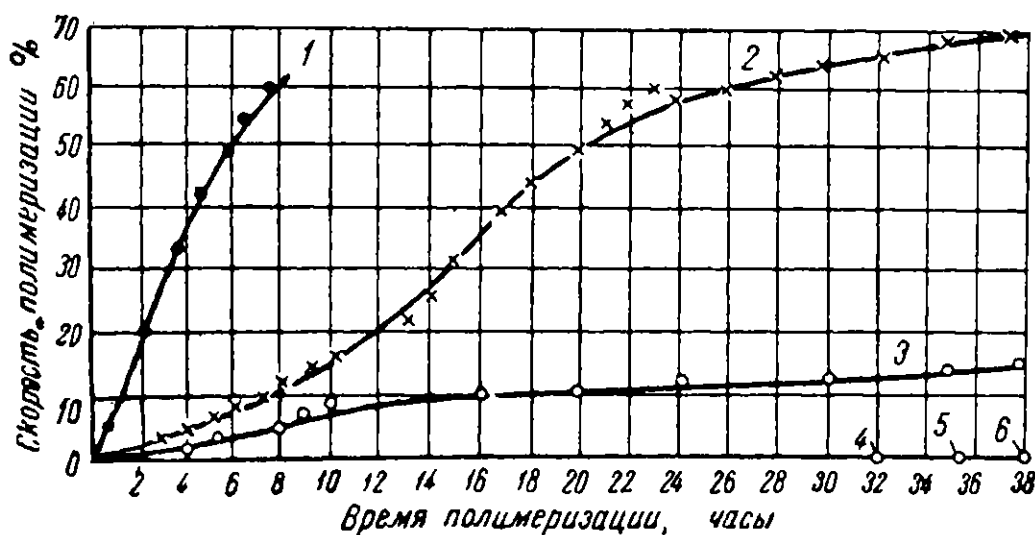


Рис. 100а. Скорость полимеризации бутадиена-1,3 с различными перекисями при 60°¹⁹⁹

1 — $(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$; 2 — $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$; 3 — $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$; 4 — без перекиси
5 — H_2O_2 ; 6 — NaBO_2

Найдено, что скорость реакции пропорциональна корню квадратному концентрации инициатора (рис. 100б и 101).^{177,183,198} Скорость исчезновения мономера выражается следующим уравнением:¹⁸⁴

$$d[M]/dt = K_p [RM_x^*] [M],$$

где $1 \leq x \leq n$. Если скорость реакции активных радикалов (K_1 и K_p) больше по сравнению с их скоростью образования (K_a) (активация), то скорость реакции должна быстро стремиться к пределу:

$$\frac{d(RM_x^*)}{dt} = K_a [\text{инициатор}] = - \frac{d[RM_x^*]}{dt} = K_c [RM_x^*],$$

и, заменив

$$[RM_x^*] = \sqrt{\frac{K_a (\text{инициатор})}{K_c}},$$

получим

$$- \frac{dM}{dt} = \frac{K_p K_a^{1/2}}{K_c^{1/2}} (\text{инициатор})^{1/2} [M] = K (\text{инициатор})^{1/2} [M].$$

Вследствие того, что энергия активации, необходимая для начала цепи, имеет довольно большую величину, процесс этот по сравнению с другими этапами является более медленным.

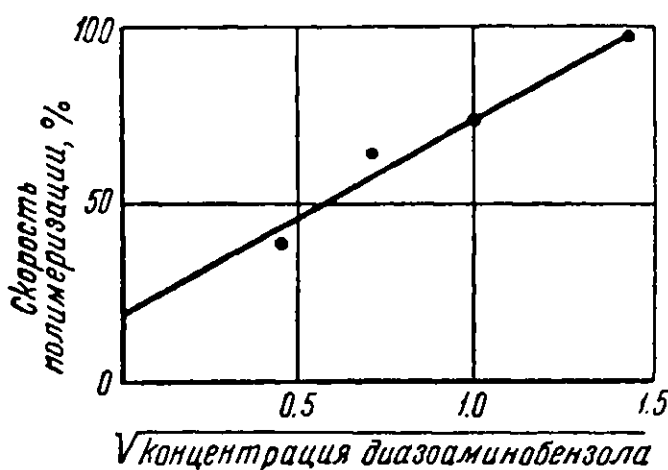


Рис. 100б. Скорость полимеризации бутадиена в зависимости от концентрации диазоаминобензола 177, 183, 198

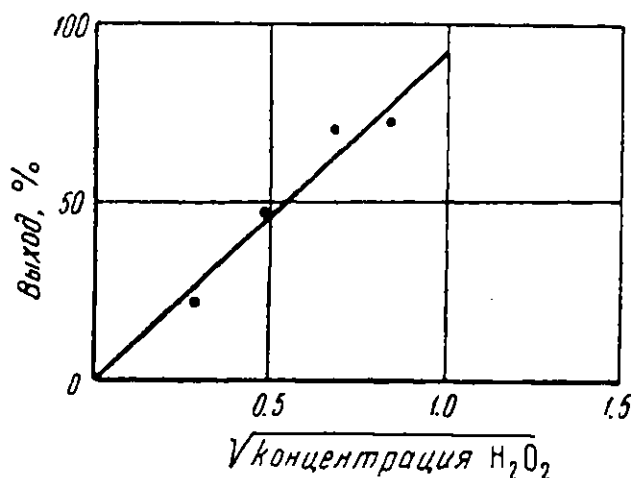


Рис. 101. Выход полибутадиена в зависимости от концентрации инициатора 177, 183, 198

В случае диолефинов процесс начала (иницирования) требует энергии активации $E=23-25$ ккал/моль и имеет фактор вероятности $A \approx 10^{10}$. Это самая медленная часть всего процесса полимеризации, так как скорость роста цепи в 10^6 раз больше, чем скорость инициирования.

Согласно современным представлениям волновой механики, каждый атом имеет непрерывное электронное облако, которое при образовании соединения деформируется различным образом в зависимости от характера возникшей связи. Изучение распределения электронной плотности позволяет различать четыре типа химической связи: ионная, гомеополярная, вандерваальсовская и металлическая. Схематически распределение электронной плотности для этих четырех типов химической связи приведено на рис. 102.

В случае ионной (гетерополярной) связи электроны переходят от положительно заряженного иона к отрицательному иону, и электронная плотность между двумя ионами доходит до нуля. Примером этого типа связи может служить молекула хлористого натрия ($NaCl$). В случае неполярной (гомеополярной) связи между двумя атомами образуются мостики

из пар электронов, принадлежащие обоим атомам и связывающие их, — это обычная связь между атомами углерода в этане и других углеводородах (*а*). В случае вандерваальсовской (молекулярной) связи, отдельные молекулы разделены промежутками с нулевой электронной плотностью (*в*). В случае металлической связи наблюдается равномерное распределение электронной плотности между ионами (*м*). Примером может служить кристалл металлического магния.

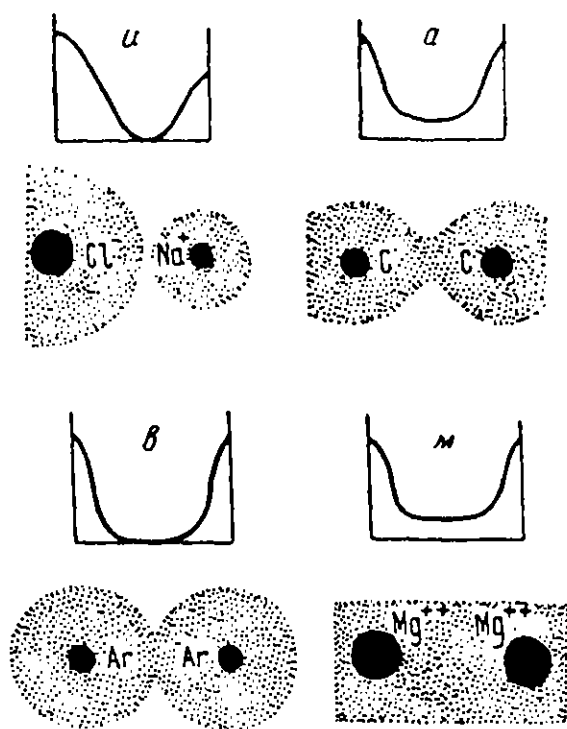


Рис. 102. Распределение электронной плотности в разных видах химической связи

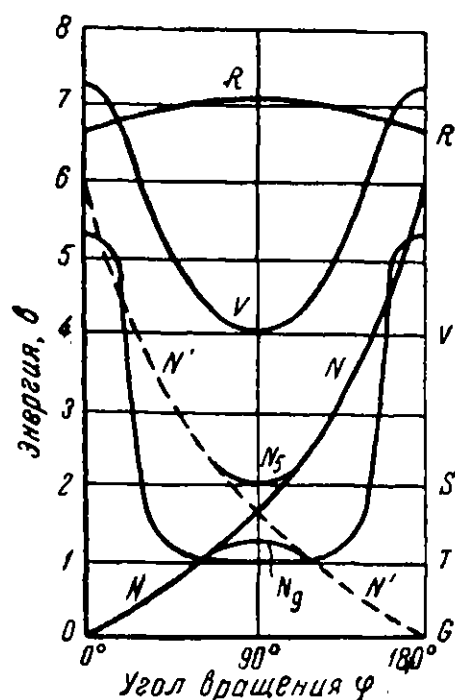


Рис. 103. Энергетические состояния «ненасыщенных электронов» в молекуле этилена¹⁸³

Указанные четыре типа связи были изучены методом электронной плотности.²⁰⁰

В молекуле этилена десять из двенадцати электронов локализованы попарно и занимают позиции между углеродными и водородными ядрами и между двумя ядрами углерода; остальные два электрона распределены на всю молекулу в целом.¹⁸³

Имея менее твердые границы, эти «ненасыщенные электроны» или π -электроны являются причиной активности двойной связи. Энергетическое состояние этих электронов указано на рис. 103, где энергия изображена как функция угла вращения одной метиленовой группы по отношению к другой. В нижнем положении N_1 оба электрона занимают связывающую орбиту, так, что они должны иметь антипараллельные спины и состояние N должно быть синглетным. При возбуждении один из электронов переходит в несвязную орбиту, благодаря чему становятся возможными два состояния: синглетное V и триплетное T , которое близко к основному состоянию N . Абсорбция света в ультрафиолетовой области обуславливается наличием состояния V . Кроме указанных состояний, имеется еще состояние N' , в котором оба ненасыщенных электрона находятся в антисвязных орбитах. Оптический переход к этому состоянию запрещен симметрией; но известно, что при вращении метиленовой группы энергия состояния N' становится меньше и меньше и при $\varphi = 180^\circ$ совпадает с основным состоянием.

Таким образом, существуют только что упомянутое синглетное основное состояние N_g , триплетное состояние T и синглетное состояние N_s . Состояние T соответствует внутреннему свободному радикалу, а состояние N_s главным образом является ионным состоянием. Реакции олефинов могут идти через одно или другое из этих состояний, поэтому можно говорить о механизме «ионном» и «свободно-радикальном».

В случае «ионного» механизма раскрытия двойной связи происходит поворот метиленовой группы на 90° к полярному состоянию. В этом случае двойная связь реагирует как состоящая из одной электровалентной (полярной) и одной ковалентной (неполярной) связей, т. е. в момент реакции одна из двух пар электронов, составляющих связь, переходит под контроль преимущественно одного из ненасыщенных атомов углерода:



Если связь поляризуется таким путем, то один атом углерода имеет заполненный октет из восьми электронов, а второй имеет только шесть электронов. Первый заряжается отрицательно, а второй положительно. Это происходит под действием кислот и галогидных солей. В случае «свободно-радикального» механизма раскрытия двойной связи происходит передача одного из π -электронов, т. е. переход от синглетного к возбужденному триплетному состоянию. Это вызывается либо внешними условиями, вносящими магнитный беспорядок в молекулу (свет, тепло и т. п.), либо внутренними — посредством введения полярных групп, а также действием свободных радикалов.

Опыты показывают, что у олефинов реакция, проходящая по ионному механизму, имеет крайне высокую энергию активации ($E_a \approx 45$ ккал/моль) и высокий коэффициент вероятности, в то время как реакция, идущая по механизму свободных радикалов, требует более низкой энергии активации ($E_a \approx 25$ ккал/моль), но имеет более низкий коэффициент вероятности ($A_r \approx 10^6$). У диолефинов, например, у бутадиена, коэффициент вероятности выше ($A_r \approx 10^{10}$). Низкий коэффициент вероятности для механизма свободных радикалов объясняется тем, что синглетно-триплетные положения являются «запрещенными». При изменении температуры может происходить преобладание то одного, то другого механизма (в случае бутадиена малая разница в коэффициенте вероятности не дает оснований для перемены механизма свободных радикалов на ионный).

Соответственно двум механизмам мы находим и два различных типа катализаторов для полимеризации: катализаторы типа свободных радикалов (инициаторы) и ионные катализаторы. Катализаторы типа свободных радикалов увеличивают главным образом A_r ; катализаторы ионного типа уменьшают также и E_a . К инициаторам относятся соединения, подобные перекисям, персульфатам и диазоаминобензолу, которые дают при разложении свободные радикалы. Ионными катализаторами являются сильные кислоты или так называемые обобщенные кислоты — $AlCl_3$, BF_3 и т. п.

Кинетический анализ и обильный экспериментальный материал¹⁸⁴ показывают, что зависимость инициирования и, следовательно, скорости реакции от концентрации катализатора различна для двух типов катализаторов: для катализаторов типа «свободных радикалов» скорость пропорциональна корню квадратному от концентрации, в то время как для катализатора ионного типа она прямопропорциональна концентрации катализатора. Это правило очень существенно для изучения механизма катализа.

В случае полимеризации винилхлорида, винилиденхлорида, винилацетата и других мономеров ионный механизм играет второстепенную роль, и все употребляемые катализаторы принадлежат к типу «свободных радикалов». Так можно вызвать полимеризацию в газовой фазе гомогенным катализом при помощи свободных радикалов.²⁰¹ Каталитическое влияние свободных радикалов в жидкой фазе уже было указано. Ионные катализаторы не оказывают влияния на эти мономеры в чистом виде, но могут вызывать полимеризацию в присутствии примесей, способных начать цепи по ионному механизму, что может иметь место в случае некоторых олефинов.

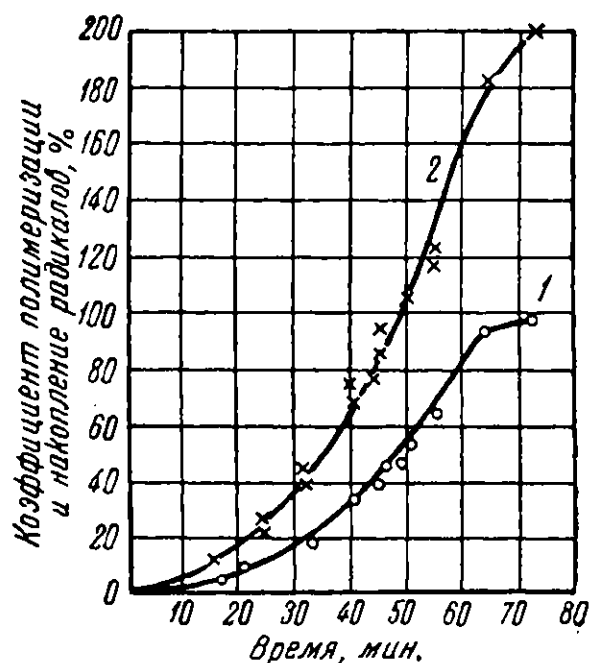


Рис. 104. Кривая полимеризации (1) и накопления радикалов (2) при полимеризации хлоропрена под влиянием перекиси бензоила¹⁸³

Среди мономеров также имеется различная восприимчивость к действию различных катализаторов и инициаторов. Так, например, простые винилалкиловые эфиры полимеризуются только под влиянием хлоридов металлов или кислот и совершенно не изменяются при действии инициаторов типа перекисей.²⁰² Также ведут себя и такие мономеры, как изобутилен и α -метилстирол.

В то же время метакриловые эфиры полимеризуются лишь с помощью перекисей. Есть также и соединения, способные к полимеризации как под влиянием свободных радикалов, так и ионных катализаторов (стирол, бутадиен и др.).

Рост цепи. После того как в реакционной массе тем или иным путем возникли активные центры, обладающие

высокой реакционной способностью, зависящей от сильного внутримолекулярного колебания, вращения или наличия свободных химических валентностей, происходит процесс роста цепи. Медведев рядом работ экспериментально доказал существование свободных радикалов при полимеризации и установил, что весь процесс протекает при помощи свободных радикалов, возникающих на концах растущей цепи полимера.²⁰³

Медведев, Корицкая и Алексеева¹⁸⁸ показали, что при полимеризации хлоропрена под влиянием перекиси бензоила или гидроперекиси тетралина каждая растущая цепь является свободным радикалом. Качественно свободные радикалы были обнаружены по выделению иода из иодистого водорода, а количественно по присоединению иода. В процессе реакции количество свободных радикалов возрастает (рис. 104) вследствие увеличения вязкости среды, затрудняющей взаимодействие радикалов друг с другом (обрыв цепи), а также вследствие разветвления реакционных цепей.

Каждый активный центр обладает способностью очень быстро присоединять другие неопределенные молекулы; присоединение имеет место при каждом столкновении. Это сопровождается выделением большого количества энергии, регенерирующей каждый раз свободные валентности или соответствующую степень реактивности на конце цепи. Каждый нормальный элементарный акт роста не разрушает реакционной способности растущей цепи, а, наоборот, способствует ее поддержанию (не всегда, конечно, но в большинстве случаев). Небольшая потребность в энергии для реакции роста цепи, равная, например, 8000 кал/моль для стирола, спо-

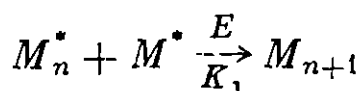
способствует тому, что реакция роста цепи протекает значительно быстрее, чем возникновение активных центров, и потому легко приводит к образованию длинных цепей. Продолжительность роста цепи у стирола равна около 1 мин.

Обрыв цепи. Образование макромолекулы завершается моментом прекращения ее роста, обозначаемым как обрыв цепи. Обрыв цепи может происходить по разным причинам. Важнейшими из них являются столкновения с другой молекулой полимера или мономера или с молекулой растворителя.

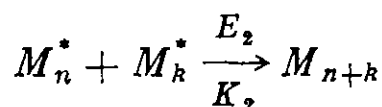
Каждый тип механизма обрыва цепи требует различного количества энергии активации (E_1 , E_2 и т. д.) и различного фактора вероятности (A_1), и, следовательно, более или менее преобладает при данной температуре и данной концентрации различных компонентов системы.²⁰⁵

Остановимся несколько подробнее на каждом из них.

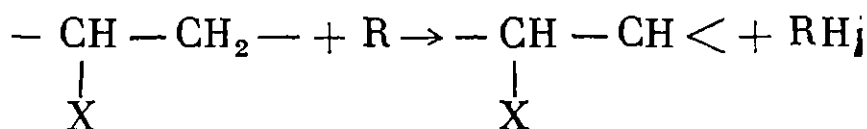
а) Столкновение растущей цепи с активной молекулой мономера является главной реакцией, приводящей к обрыву цепи по схеме



б) Столкновение с активной цепью полимера также приводит к обрыву цепи. В этом случае происходит соединение друг с другом растущих цепей

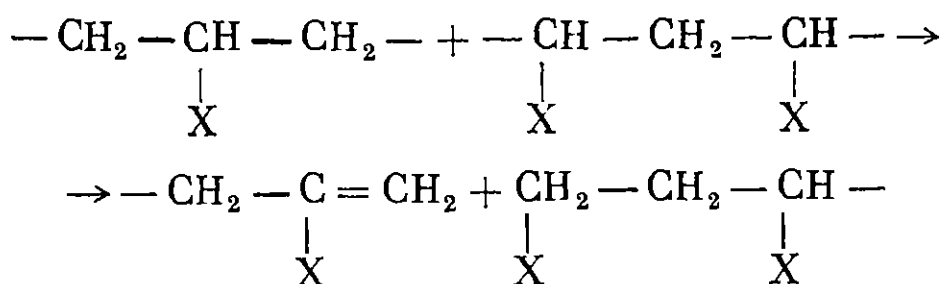


в) Наряду с этим может иметь место реакция активного мономера или полимера с радикалом, который, присоединяя водород, прекращает свой рост, что возможно по следующей схеме



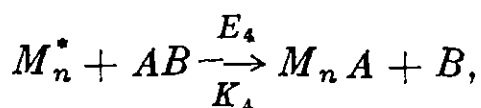
При этом имеет место также и разветвление реакционных цепей, в результате которого образуются разветвленные молекулы.

г) В случае активного мономера возможен переход атома водорода одной реагирующей цепи к другой, вследствие чего прекращается рост обеих молекул, так как у одной молекулы возникает двойная связь, а другая становится насыщенной



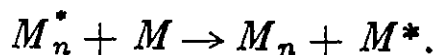
д) Столкновение с молекулой растворителя, мономера или полимера. В этом случае имеет место главным образом перенос цепи, в результате которого прекращается рост цепи, а активированная молекула растворителя, мономера или полимера начинает новую цепь реакции.

В случае растворителя схема будет следующая:



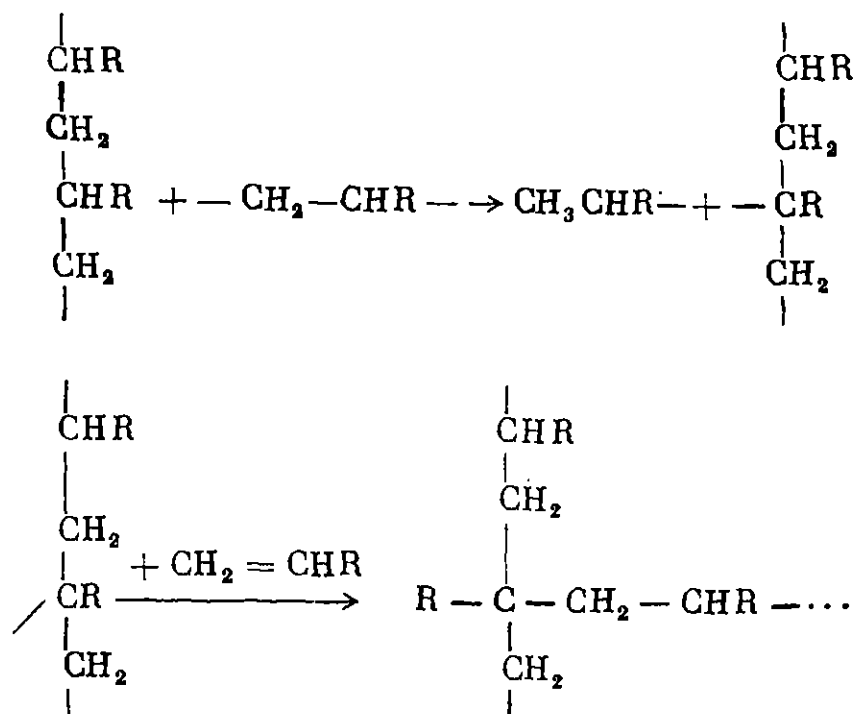
где AB — молекула растворителя.

В случае мономера это можно изобразить так:

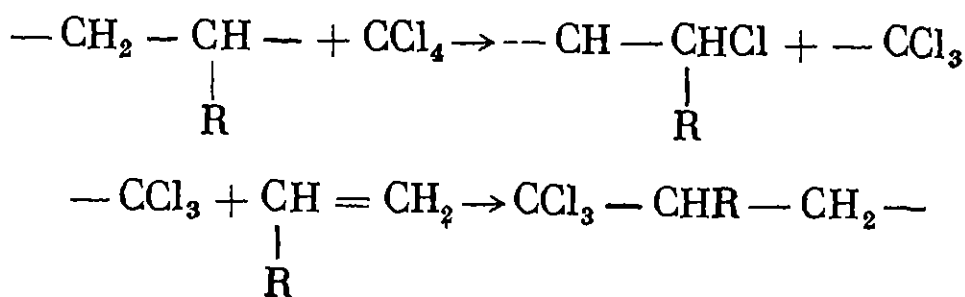


Большинство ингибиторов действует так же (см. стр. 237).

е) В случае столкновения с неактивированной макромолекулой последняя играет ту же роль, что и молекула растворителя; при этом происходит, как установил Медведев, передача цепи, а также возможно образование разветвленной цепи вследствие такой же передачи цепи через макромолекулу по схеме ²⁰³



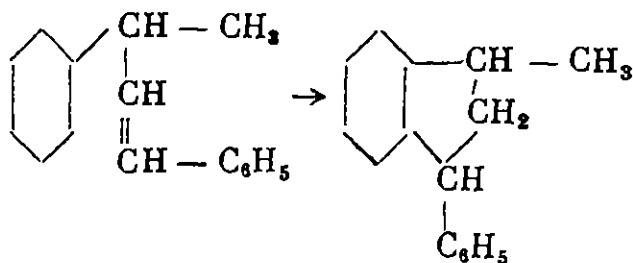
Перенос цепи играет большую роль среди причин обрыва цепи. В частности, этим объясняется более низкий молекулярный вес у полимеров, полученных в растворе, по сравнению с полученными в отсутствие растворителя. Некоторые растворители отличаются особенно большой склонностью к таким реакциям. На примере реакции полимеризации винилацетата в бензоле и стирола в четыреххлористом углероде Медведев ^{203, 206} показал, что в этом случае обрыв цепи происходит в результате реакции с растворителем (передача цепей) по схеме



В последнее время эта реакция нашла практическое применение для получения низкомолекулярных полимеров винилацетата, ²⁰⁷ стирола, ²⁰⁸

трифторхлорэтилена³⁶ и др. С этой целью полимеризацию проводят в растворе четыреххлористого углерода, хлороформа и т. п.

Некоторые ученые считают, что растущая макромолекула стирола может остановиться в росте вследствие образования небольшого цикла на конце цепи, как это они наблюдали в случае дистирола, который при нагревании с серной кислотой превращается в 4-метил-1-фенилгидринден:²⁰⁹



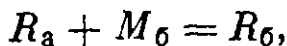
Следует также иметь в виду возможность обрыва цепей вследствие стереохимических причин, если у двойной связи имеются большие заместители, подобно тому как это наблюдали Коршак и Самплавская в случае α , α -дифенилэтилена.¹⁷

Реакции свободных радикалов. Реакции свободных радикалов играют большую роль на всех стадиях процесса полимеризации, поэтому целесообразно рассмотреть отдельно все типы реакций этого рода, могущих иметь место в процессе полимеризации.

Растущая цепь макромолекулы является, как известно, свободным радикалом и поэтому способна вступать в разнообразные химические превращения, к которым весьма склонны свободные радикалы. Среди этих реакций наиболее интересны для нас следующие:

- 1) реакции присоединения к двойной связи мономеров;
- 2) реакции соединения с другими свободными радикалами;
- 3) реакции соединения с атомами водорода, отщепляемыми от других молекул;
- 4) реакции соединения с атомами галоида, отщепляемыми от других молекул;
- 5) реакции отщепления атома водорода (или иного атома), находящегося у атома углерода, соседнего с трехвалентным атомом;
- 6) реакции соединения с галоидами, кислородом и другими веществами.

Реакции присоединения к двойной связи мономеров. Этот тип реакций представляет большой интерес для понимания процесса роста цепи, так как последний складывается из ряда реакций присоединения, которые можно изобразить следующей схемой:



где R_a и R_b — радикалы с конечной группой а или б;
 M_b — мономер б.

В зависимости от природы радикала и мономера реакция их соединения протекает с большей или меньшей легкостью и имеет большую или меньшую энергию активации.

В табл. 55 приведены вычисленные Багдасарьяном¹⁴⁷ различия в экзотермичности и энергии активации для реакций соединения различных радикалов и мономеров.

Таблица 55

Различия в экзотермичности и энергия активации для реакции соединения различных радикалов и мономеров

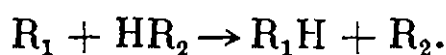
Реакция между радикалом и мономером		Различия в экзотермичности	Энергия активации, ккал
радикал	мономер		
Винилацетат	Стирол	+18.5	2.5
»	Бутадиен	+14.5	0.3
Метилакрилат	Стирол	+10.5	—
»	Бутадиен	+ 6.5	—
Винилацетат	Метилакрилат	+ 5	—
»	Винилацетат	0	5.1
Бутадиен	Стирол	— 1	4.9
Метилакрилат	Метилакрилат	— 3	—
Бутадиен	Бутадиен	— 5	4.7
Стирол	Стирол	— 6	5.9
Метилакрилат	Винилацетат	— 8	—
Стирол	Бутадиен	—10	6.5
Бутадиен	Метилакрилат	—14.5	—
Стирол	»	—19.5	—
Бутадиен	Винилацетат	—19.5	7.5
Стирол	»	—24.5	8.5

Как видно из табл. 55, с наибольшей экзотермичностью протекают реакции присоединения к очень реакционноспособным радикалам (винилацетатный, метилакрилатный) молекул мономера с относительно низкой реакционноспособностью (бутадиен, стиро́л). Наименее экзотермичны реакции малореакционноспособных радикалов (стирольного, бутадиенового) с молекулами, обладающими высокой реакционноспособностью (винилацетат, метилакрилат). Как известно, «активность мономеров», определенная на основании изучения совместной полимеризации, падает в ряду: стиро́л — бутадиен — метилакрилат — винилацетат; ²¹⁰, ²¹¹ в этом же направлении изменяется и экзотермичность соответствующих реакций. ¹⁴⁷

Багдасарьян ¹⁴⁷ приходит к выводу, что энергия активации тем меньше, чем реакционноспособнее радикал и чем реакционноспособнее мономер. Однако наиболее активные мономеры дают наименее активные радикалы, поэтому при полимеризации одного мономера оба фактора, влияющие на энергию активации, действуют в противоположном направлении, и, следовательно, скорость реакции одноименных радикала и мономера должна быть средней между скоростями реакций $R_a + M_b$ и $R_b + M_a$.

Медведев ²¹² показал, что при полимеризации стиро́ла в растворителях передача цепи возрастает в следующем ряду растворителей слева направо: бензол — толуол — этилбензол — диэтилбензол.

2) Реакция соединения радикала с атомом водорода. Реакция радикалов с атомом водорода играет большую роль в стадии обрыва цепи. Эта реакция протекает по такой общей схеме:



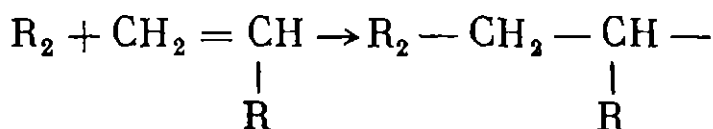
При этом образуется новый радикал R_2 , который будет претерпевать различные превращения как в зависимости от своей природы, так и от тех условий, в которых протекает превращение. Среди возможных превращений этого радикала важнейшими являются: соединение с мономером, соединение с радикалом и стабилизация тем или иным путем. На этих превращениях мы ниже остановимся подробнее.

Большая или меньшая легкость реакции соединения радикала с атомом водорода зависит как от активности радикала, так и от того, насколько прочно связан атом водорода в том соединении, откуда его должен вырвать радикал.

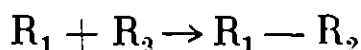
Активность радикалов падает в ряду: винилацетат — метилакрилат — бутадиен — стирол.¹⁴⁷

Прочность связи атома водорода падает, если идти от бензола к толуолу, этилбензолу и диэтилбензолу, как это можно заключить из работы Медведева, Корицкой и Алексеевой,²¹² установивших, что активность этих углеводородов как передатчиков цепи возрастает в этом направлении. Еще более активными являются такие хлорпроизводные, как дихлорэтан, тетрахлорэтан и четыреххлористый углерод, которые легко отщепляют атом хлора, присоединяющийся к радикалу. Особенно легко отщепляют атом водорода различные фенолы и амины, которые давно известны как эффективные ингибиторы. Здесь тоже имеется градация активности; так, гидрохинон гораздо активнее, чем фенол.

Радикал R_2 , образовавшийся после отрыва атома водорода, может либо вступить в реакцию с мономером, давая начало новой цепи по схеме

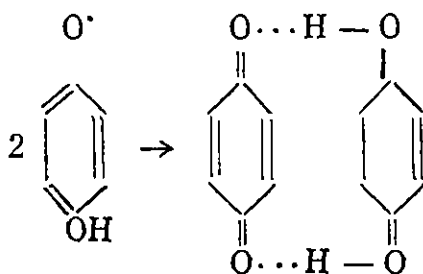


либо соединиться с растущей цепью полимера, оборвав ее дальнейший рост



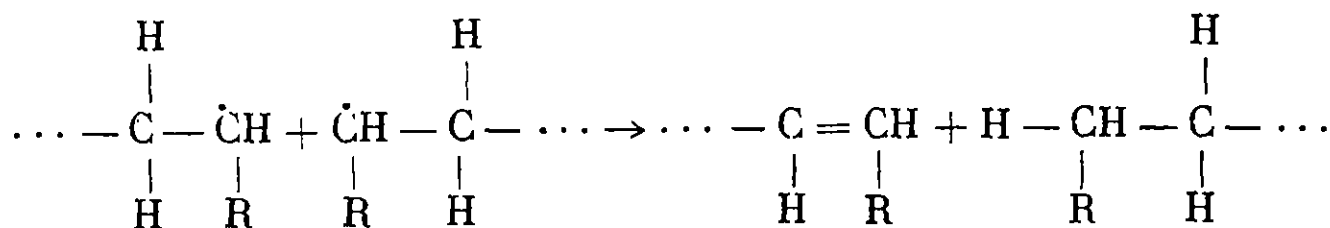
и, наконец, может превратиться в стабильное соединение путем отщепления водорода и образования двойной связи или другой устойчивой группировки.

Если радикалы R_2 реагируют преимущественно по первой схеме, то молекулы HR_2 являются передатчиками цепи. Если же эта реакция протекает с малой скоростью, то HR_2 является ингибитором. Поскольку это зависит от относительной реакционной способности радикалов и прочности связи водорода, может оказаться, что одно и то же соединение будет то передатчиком цепи, то ингибитором; так, гидрохинон является передатчиком цепи при полимеризации стирола и метилметакрилата²¹³ и ингибитором при полимеризации винилацетата.²¹⁴ Радикал, образующийся после отщепления водорода от молекулы гидрохинона, не реагирует с мало реакционноспособным винилацетатным радикалом, вследствие того, что он сам достаточно устойчив и легко стабилизируется, превращаясь в хинон по уравнению:

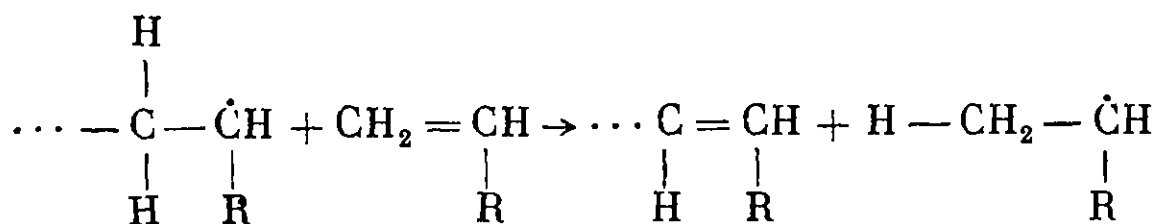


Стабилизация радикала возможна также при встрече двух растущих цепей по реакции рекомбинации, т. е. соединения двух радикалов. Однако при этом возможно и другое превращение, если столкновение произойдет не концевыми атомами обеих молекул, а концевым атомом одной молекулы с каким-либо из многочисленных атомов другой молекулы. В результате этого произойдет реакция передачи цепи и одновременного разветвления

цепи. Однако при этом возможен и случай обрыва обеих цепей, если конечный атом одной молекулы столкнется с предпоследним атомом другой, по следующей схеме:



Весьма возможным акцептором водорода, отщепляющегося от предпоследнего атома, может быть молекула мономера. Тогда произойдет передача цепи по следующей схеме: ¹⁴⁷



Для термодинамической и кинетической характеристики отдельных этапов реакции полимеризации необходимо знать величину констант отдельных этапов реакции (K_1 , K_2 , K_3 и т. д.), их энергии активации, а также вероятность отдельных способов обрыва цепи. В табл. 56 приведены некоторые данные, опубликованные в литературе.

Таблица 56

Термодинамические и кинетические характеристики

Название соединения	E_1	K_1	E_2	K_2	E_3	K_3	E_4	K_4
Стирол (250; на свету 3000—4000 Å°)	—	6.9×10^{15}	—	4.5	—	0.0013	—	1×10^5
Стирол ³⁵⁰ (термическая полимеризация)	25 000	—	5000	—	3000	—	—	—
Стирол ²¹⁵ (каталитическая полимеризация в хлористом этиле с SnCl ₄)	10 000	2.092×10^{-3}	17 000	1.6×10^{-1}	—	1.046×10^{-3}	—	—
Стирол ³⁵¹ (инициированная полимеризация в эмульсии)	17 000	—	11 000	—	4000	—	—	—
Бутадиен	23 000—25 000	—	5000	—	5000	—	—	—

6. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

В отличие от инициированной полимеризации, вызываемой действием свободных радикалов, образующихся в результате распада органических или неорганических перекисей, а также под действием света, тепла и тому подобных факторов, каталитическая полимеризация протекает по другому механизму и подчиняется другим закономерностям. В случае каталитической полимеризации катализатор не входит в состав образу-

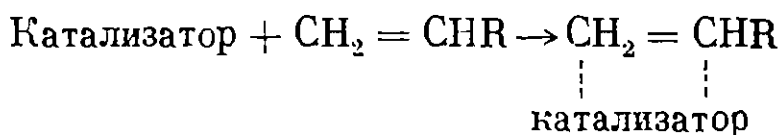
щегося полимера, будучи, вероятно, связан с ним лишь в процессе полимеризации.^{215, 216, 217} В противоположность этому остатки молекулы инициатора входят в состав молекулы полимера на самом начальном этапе процесса полимеризации и остаются связанными с ней в виде концевых групп.

Начало исследованиям в области каталитической полимеризации положили работы А. М. Бутлерова по полимеризации изобутилена с серной кислотой и фтористым бором.²¹⁸

В ходе процесса каталитической полимеризации также отчетливо выделяются три основных этапа: начало роста цепи, рост цепи и обрыв цепи. Однако сущность этих процессов сильно отличается от случая инициированной полимеризации. Лучше всего это отличие выявится при рассмотрении каждого из этих этапов в отдельности.

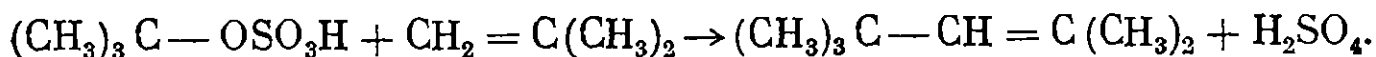
Н а ч а л о р о с т а ц е п и в случае каталитической полимеризации есть реакция образования начального активного центра, происходящая между молекулой катализатора и исходным мономером.

В общем виде активирование мономера можно представить следующей схемой:

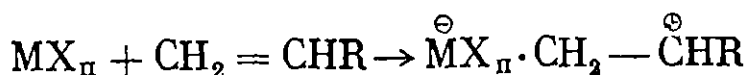


(эта схема условна, так как на самом деле никакого циклического продукта не образуется). В этом комплексе молекула олефина связана силами не главных валентностей, а дополнительными валентностями, образуя соединение типа непрочного комплекса. Эти комплексы весьма нестойки и легко распадаются с регенерацией исходных веществ. В каждом отдельном случае эта схема может быть выражена более конкретно.

В зависимости от природы того и другого этот процесс может быть выражен при помощи различных химических реакций. Так, в случае полимеризации изобутилена под действием серной кислоты, впервые открытой и изученной Бутлеровым, принимается промежуточное образование кислото сернокислого эфира:²¹⁸

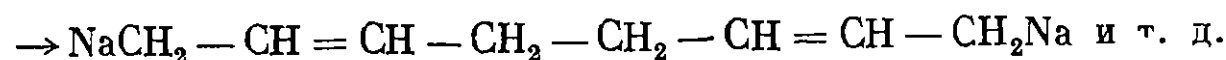
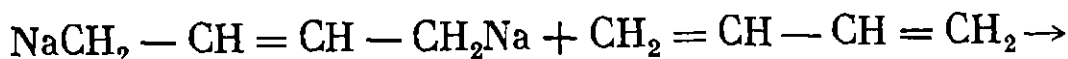
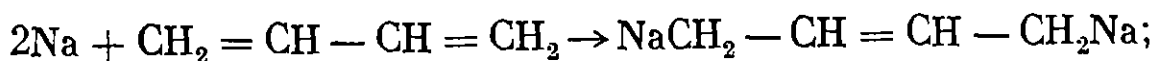


В случае полимеризации олефинов под влиянием галогенидов металлов принимается образование соединения ионного характера:

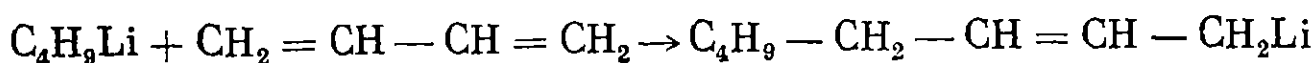


Это предположение было высказано Гюнтером и Йоке,²²⁰ однако несмотря на свою простоту, оно страдает рядом недостатков.

В случае полимеризации бутадиена под влиянием металлического натрия или металлического лития схема реакции будет следующая:^{221, 222}

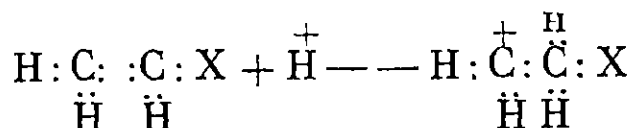


В случае бутиллития схема будет аналогичной:



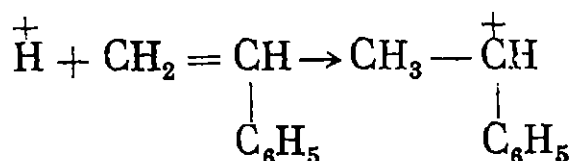
и т. д., подобно предыдущему.

Можно допустить, что при полимеризации олефинов под влиянием кислот водород кислоты присоединяется к двойной связи олефина, образуя карбониевый ион ²²³

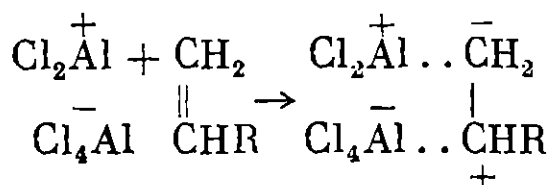


Этот комплексный ион и может соединяться с отрицательными ионами или молекулами олефина.

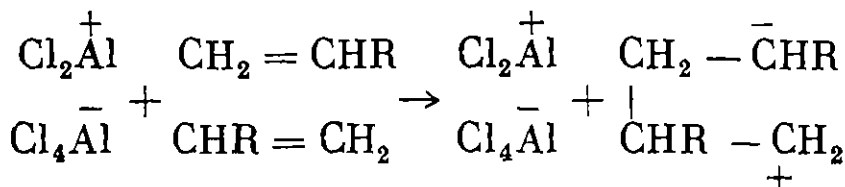
Гантмахер и Медведев ²¹⁵ предложили следующий механизм активирования для случая полимеризации стирола под влиянием хлорного олова и хлористого водорода:



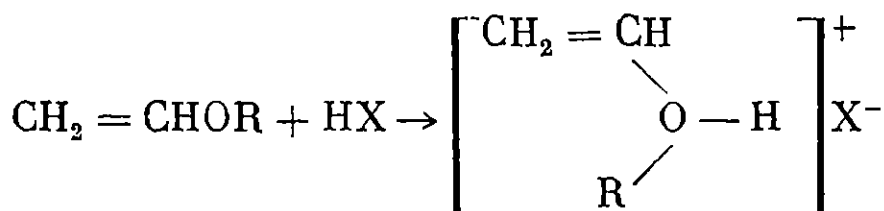
Для хлористого алюминия, с учетом его своеобразного строения, был предложен следующий механизм активирования: ²²⁴



или же

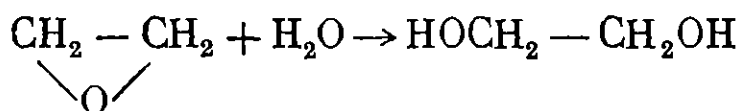


В случае винилалкиловых эфиров Шостаковский ²²⁵ принимает, что активирование происходит в результате образования оксониевого соединения за счет эфирного кислорода



Карбонильные соединения и неустойчивые гетероциклы активируются при помощи воды, кислот, спиртов и т. п.

Механизм первого этапа реакции в случае окиси этилена следующий:



Интересной особенностью каталитической полимеризации является то, что энергия активации реакции образования активных центров, рав-

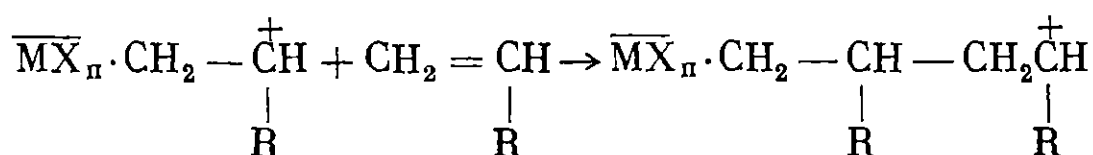
ная 10 ккал для случая полимеризации стирола, гораздо ниже энергии активации соответствующей реакции при перекисной полимеризации, которая равна 20 ккал.

Гантмахер и Медведев ²¹⁵ нашли, что константа скорости инициирования цепи для реакции полимеризации стирола под влиянием хлорного олова $K_1 = 2.092 \cdot 10^{-3}$.

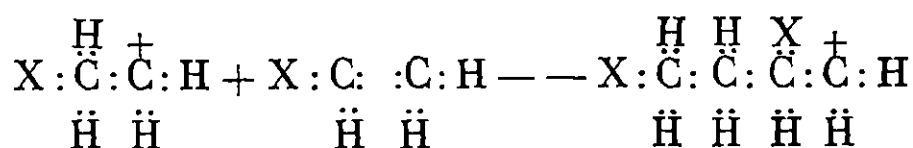
Рост цепи в каталитической полимеризации происходит, вероятно, путем взаимодействия активного центра с молекулами мономера. Однако нельзя отрицать и другой возможности, а именно: реакции активного центра с активированными молекулами мономера. Как уже отмечалось, механизм реакции каталитической полимеризации изучен очень мало.

Схема процесса роста цепи в зависимости от принятого механизма образования активных центров изображается по-разному. Общим для различных схем является то, что подавляющее большинство исследователей не принимает во внимание необходимости активирования следующих молекул мономера.

Так, Гунтер и Йохе ²²⁰ допускают, что активный центр, возникший из молекулы катализатора и мономера, далее реагирует с мономером по схеме:

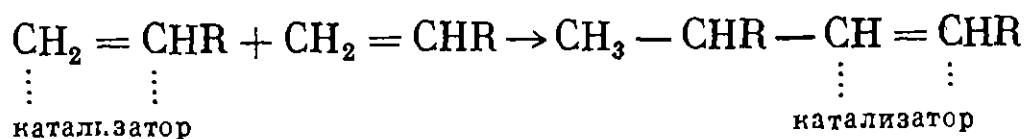


Весьма близка к этой схема с карбониевым ионом: ²²³

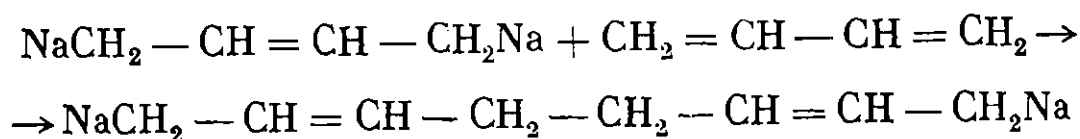


В обеих этих схемах трудно понять, как может передаваться действие катализатора через длинную цепь насыщенного углеводорода, поэтому, хотя эти схемы подкупают своим сходством с реакцией инициирования перекисями, их нельзя признать удачными.

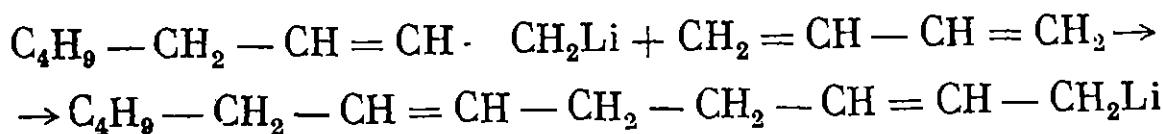
Более правильной следует считать схему активирования, в которой катализатор остается связанным с растущим концом макромолекулы. Тогда процесс роста цепи можно передать такой схемой:



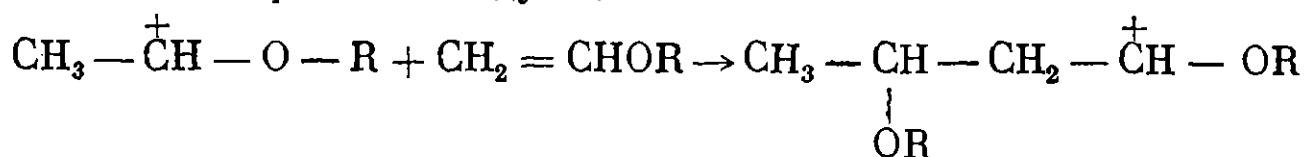
Для реакции полимеризации бутадиена с металлическим натрием реакция роста цепи будет выражаться следующей схемой: ^{221, 222}



Полимеризация бутадиена с бутиллитием протекает так:

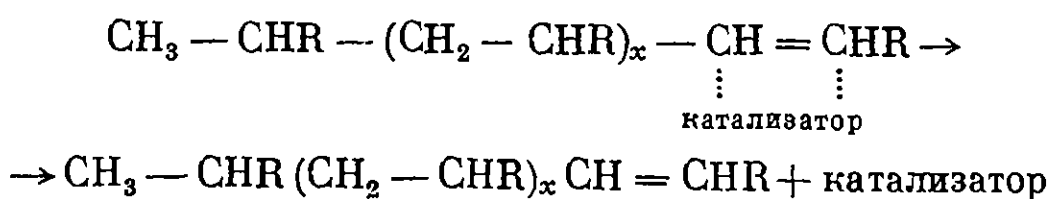


Рост цепи при полимеризации простых винилалкиловых эфиров Шо-
стаковский изображает следующей схемой: ^{225, 226}



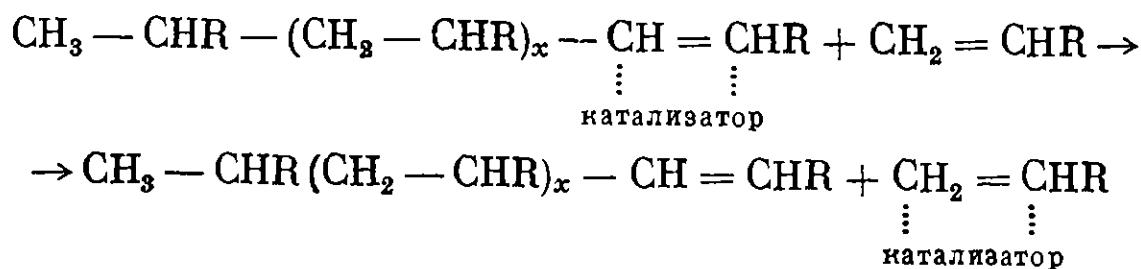
Гантмахер и Медведев определили константу скорости роста цепи для
реакции полимеризации стирола в присутствии SnCl_4 и нашли, что $K_2 = 1.6 \times$
 $\times 10^{-1}$ мол/л·мин⁻¹. Тепловой эффект реакции роста цепи составляет вели-
чину около 17 ккал на каждый элементарный акт роста цепи. ²¹⁵

Обрыв цепи в каталитической полимеризации заключается в по-
тере активности, т. е. в потере концевыми группами способности присо-
единять молекулы мономера. Причина этого явления может заключаться
вероятнее всего в отщеплении катализатора от конца растущей макромо-
лекулы по схеме



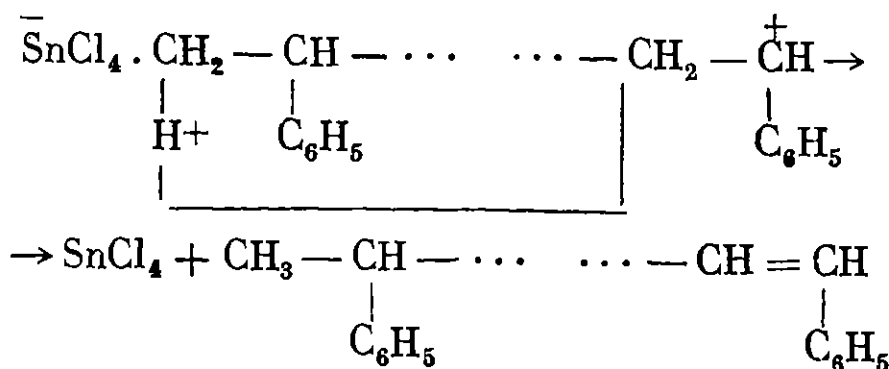
В этом случае мы имеем простую диссоциацию активного комплекса,
приводящую к освобождению катализатора и получению молекулы поли-
мера, имеющего на конце двойную связь. Повидимому, эта реакция дол-
жна быть равновесной, и положение равновесия будет меняться с измене-
нием температуры. Этим можно объяснить уменьшение молекулярного
веса продуктов полимеризации при повышении температуры. Освободив-
шаяся молекула катализатора может снова активировать молекулу моно-
мера и начать рост новой цепи.

Кроме того, большое значение должна иметь в обрыве цепи реакция
отнятия катализатора из активного комплекса при действии молекул моно-
мера, протекающая по схеме



Очевидно, эта реакция тоже будет равновесной, причем положение рав-
новесия будет определяться величиной сродства двойной связи полимера
и мономера к катализатору. Обе последние реакции по сути дела пред-
ставляют процесс переноса цепи.

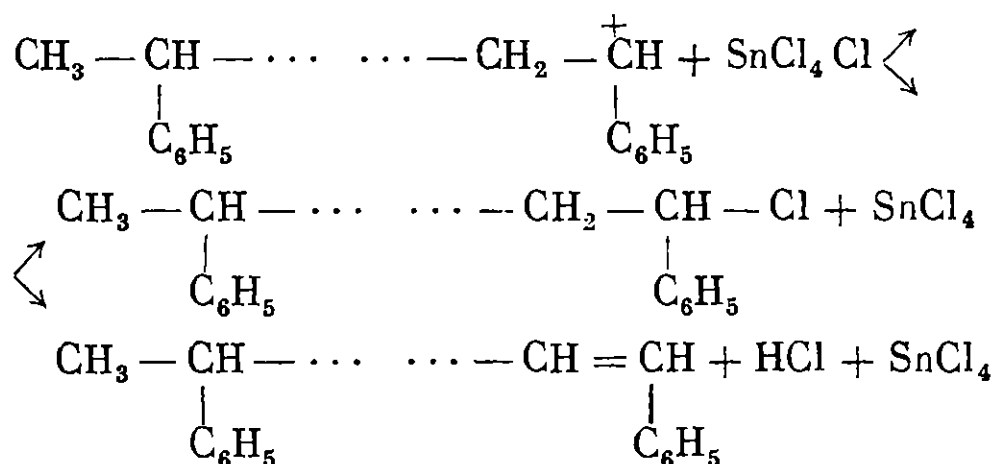
Возможны и другие объяснения реакции обрыва цепи в каталитической
полимеризации. Так, Гантмахер и Медведев считают, что обрыв цепи при
полимеризации стирола в присутствии хлорного олова протекает по схеме



Факторы, влияющие на винильную полимеризацию

	Радикальный механизм	Каталитический механизм
Начало цепи и индукционный период	$RCH=CH_2 \rightarrow R\dot{C}H-CH_2-$	$RCH=CH_2 + \text{катализатор} \rightarrow R-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{C}}H=CH_2$ (только символически; на самом деле не образуется циклической структуры с катализатором)
Рост цепи	$R-CH=CH_2- + RCH=CH_2 \rightarrow$ $\begin{array}{c} \\ RCH-CH_2-CH-CH_2- \\ \\ R \end{array} \text{ и т. д.}$	$R-CH=CH_2 + R-CH=CH_2 \rightarrow$ $\begin{array}{c} R \\ \\ RCH_2-CH_2-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{C}}=CH_2 \text{ и т. д.} \\ \text{катализатор} \end{array}$
Окончание цепи и передача цепи	$R-CH=CH_2-(CH-CH_2)_n-CH-CH_2+$ $+ R'CH=CH_2 \rightarrow R'CH=CH- +$ $+ RCH-CH_2(CH-CH_2)_n-CH-CH_2$ или рекомбинация радикалов или возрастание значения стерического фактора и т. д.	$R-CH_2-CH_2(CH-CH_2)_n-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{C}}=CH_2 +$ $+ R-CH=CH_2 \rightarrow RCH=CH_2 +$ катализатор
Температура уменьшает длину цепи	Процесс передачи цепи имеет более высокий температурный коэффициент, чем процесс роста цепи	$+ R-CH_2-CH_2(CH-CH_2)_n-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{C}}=CH_2$ или диссоциация каталитического комплекса
Разбавление уменьшает длину цепи	$R-CH=CH_2(CH-CH_2)_n-CH-CH_2 +$ $+ R'CH_2R'' \rightarrow R-CH=CH_2(RCH_2-CH-CH_2)_n-CHCH_2 +$ растворитель + R'CHR''	Диссоциации или передача катализатора из комплекса облегчается Облегчается диссоциации катализатора от полимера, прекращающая рост цепи
Мол. вес полимера иногда не зависит от процента полимеризации	Механизм передачи цепи имеет тот же самый порядок, что и механизм распространения цепи	Механизм передачи цепи имеет тот же порядок, что и механизм распространения цепи

В случае, когда катализатором являются хлорное олово и хлористый водород, взятые в стехиометрических соотношениях, обрыв цепи происходит, по мнению Гантмахер и Медведева, по такой схеме: ²¹⁵



Реакция в присутствии хлористого водорода отвечает меньшей энергии активации, чем реакция обрыва в присутствии одного лишь хлорного олова, поэтому скорость обрыва в присутствии хлористого водорода возрастает. Этим обстоятельством обусловлено понижение молекулярного веса полимеров, получаемых в присутствии хлористого водорода. ²¹⁵ Гантмахер и Медведев ²¹⁵ определили константу скорости реакции обрыва цепи для реакции полимеризации стирола в присутствии хлорного олова и нашли, что $K_3 = 1.046 \cdot 10^{-3} \text{ мин.}^{-1}$.

Интересной особенностью каталитической полимеризации является то обстоятельство, что, как показано в некоторых работах, молекулярный вес в ходе полимеризации изменяется, непрерывно возрастаая. ²¹⁷ Этот факт сближает каталитическую полимеризацию со ступенчатой.

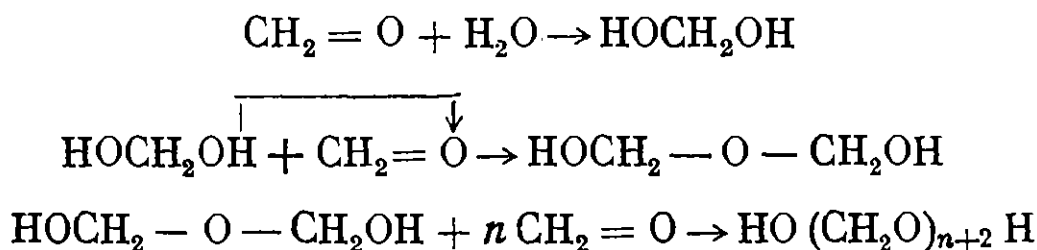
На стр. 229 приводится обобщенная схема влияния различных факторов в полимеризации по радикальному и каталитическому механизму ²⁷⁹

7. СТУПЕНЧАТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

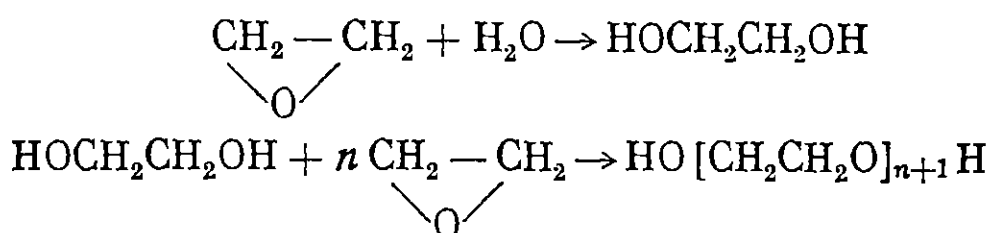
Ступенчатая полимеризация отличается от цепной тем, что процесс происходит с обязательным перемещением атома водорода при присоединении каждой молекулы мономера и тем, что каждая растущая молекула на любой стадии роста является устойчивым соединением. Такого рода процесс имеет место при полимеризации изобутилена под влиянием серной кислоты.

К этому же типу относится реакция полимеризации таких соединений, как формальдегид, этиленимин, окись этилена, ϵ -капролактон, ϵ -капролактамы и т. д.

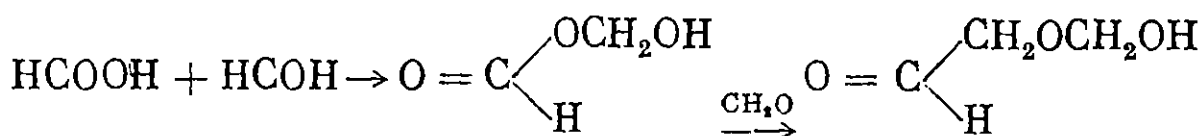
В чистом виде формальдегид и окись этилена очень устойчивы в сухом состоянии. Для полимеризации формальдегида и окиси этилена необходимо наличие хотя бы следов воды, спирта и тому подобных веществ, содержащих подвижные атомы водорода. Также действуют малейшие следы кислот или щелочей. ²²⁷ Схему полимеризации формальдегида можно представить таким образом: ⁴



Аналогично можно изобразить процесс полимеризации окиси этилена

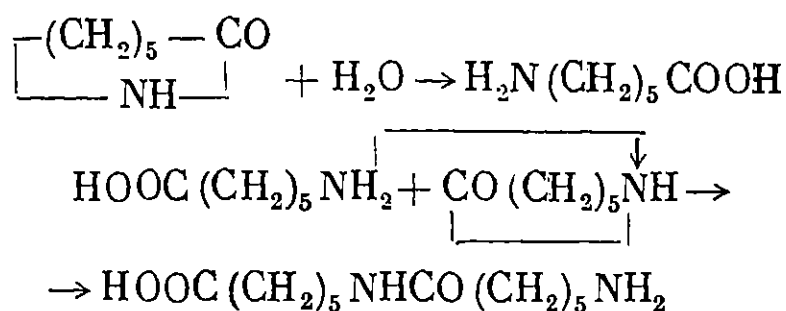


Было найдено, что муравьиная кислота катализирует полимеризацию формальдегида и остается связанной с продуктом ²²⁸



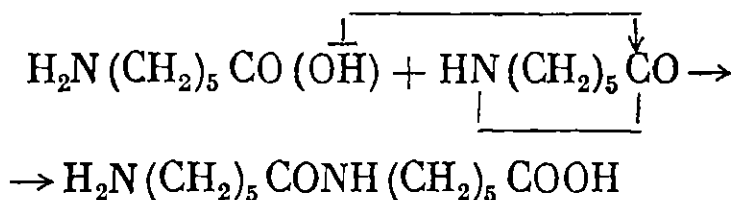
и т. д.

Полимеризация ϵ -капролактама в присутствии воды, по мнению Кнунянца, Роговина ¹³ и др., выражается следующей схемой:



и т. д.

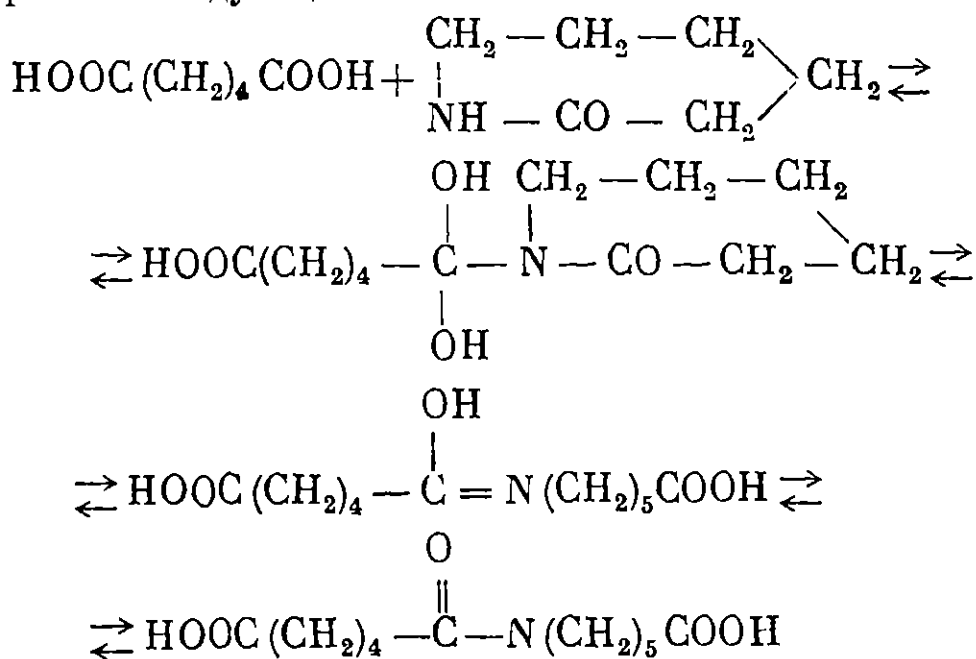
Возможен также и следующий вариант:



и т. д.

Неизвестно, какая из этих двух схем соответствует действительности. Не исключено, что правильны оба механизма, так как известно, что ϵ -капролактама способен полимеризоваться как в присутствии воды, щелочей, аминов, металлического натрия, так и в присутствии моно- и дикарбоновых кислот. ²²⁹

Так, в присутствии адипиновой кислоты механизм полимеризации можно изобразить следующей схемой:



и т. д.

Эта схема подчеркивает обратимый и равновесный характер процесса. Вместе с тем она объясняет отсутствие способности к полимеризации у замещенных при азоте капролактамов. Как нашел Прохадка,²²⁹ N-метилкапролактam и N-ацилкапролактамы не полимеризуются. Предлагаемая схема включает обязательный этап перехода атома водорода от азота. Ясно, что отсутствие этого атома водорода делает невозможным весь ход процесса полимеризации.

Следует отметить, что механизм процессов, протекающих при полимеризации ϵ -капролактама, вероятно, отличается большой сложностью и не исчерпывается приведенными схемами.

8. КИНЕТИКА ЦЕПНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Рассмотрим вкратце, как выглядит процесс полимеризации на всем его протяжении в зависимости от взаимного протекания отдельных элементарных его этапов. Марк²³⁰ указывает на следующие пять важнейших примеров.

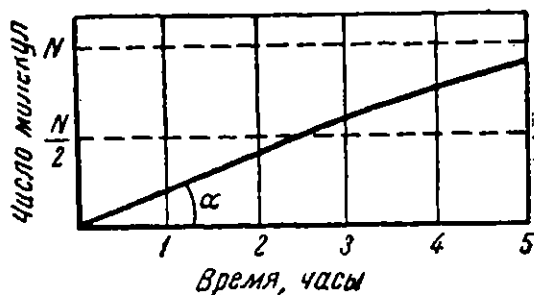


Рис. 105. Кривая медленного мономолекулярного процесса полимеризации²³⁰

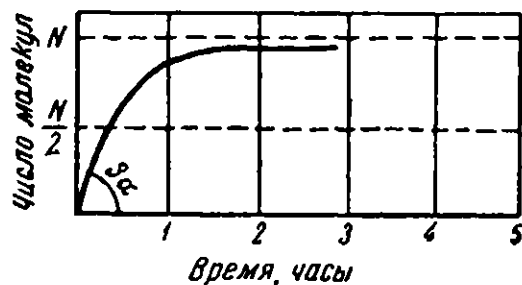


Рис. 106. Кривая быстрого процесса полимеризации²³⁰

Если бы реакция полимеризации протекала сравнительно медленно за счет лишь одной активной молекулы, то кинетическая картина мономолекулярного процесса могла бы быть изображена кривой, приведенной на рис. 105. С течением времени скорость реакции в этом случае плавно понижается.

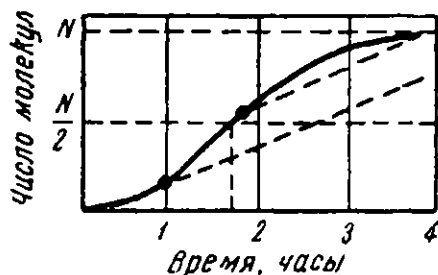


Рис. 107. Кривая быстрого процесса полимеризации с индукционным периодом²³⁰

Если в начальной стадии имеется большое число активных центров, то скорость реакции пропорционально возрастает. На рис. 106 изображена кривая в случае трех активных центров.

Но обычно в мономере имеются различные примеси, действующие как ингибиторы (см. стр. 237), обрывая цепи, в результате чего появляется индукционный период. На рис. 107 изображена кривая для случая с индукционным периодом.

В этом случае мы получим совсем иное распределение цепей по их величине, чем в предыдущем.

До сих пор мы не учитывали влияния обрыва цепи. Однако если мы учтем этот процесс, то кривая рис. 105 примет совсем иной вид. На рис. 108 изображен ход процесса с обрывом цепи.

В этом случае не будет возникать длинная цепь, а получатся лишь короткие молекулы (димеры, тримеры и т. п.).

Подобно этому, если учесть обрыв цепи для трех активных центров, то в случае быстрого обрыва получается кривая, изображенная на рис. 109.

Если же обрыв цепи будет медленной реакцией, то кривая будет иметь вид, изображенный на рис. 110.

Рассмотренные простейшие случаи дают элементарное представление о том, какие особенности кинетических кривых могут иметь место при изучении реальных процессов полимеризации.

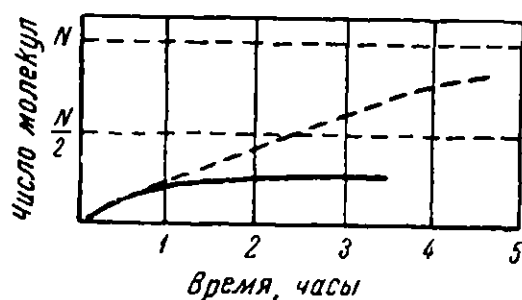


Рис. 108. Кривая процесса полимеризации с обрывом цепи ²³⁰

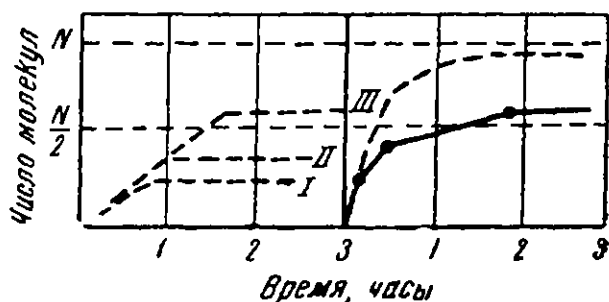


Рис. 109. Кривая процесса полимеризации с быстрым обрывом цепи ²³⁰

Из этих примеров можно видеть, что кинетическая кривая, если она сопровождается знанием распределения полимера по молекулярным весам, может служить вполне достаточным материалом для того, чтобы составить себе реальную картину механизма всех этапов исследуемого случая полимеризации. Для большей наглядности можно показать эту связь при помощи такой схемы:

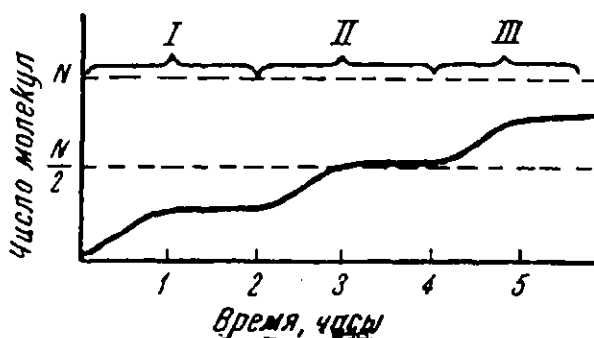
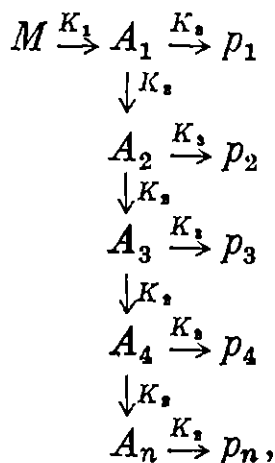


Рис. 110. Кривая процесса полимеризации с медленным обрывом цепи ²³⁰

где M — мономер; A — активные цепи; p — полимеры; K_1, K_2, K_3 — соответственно, константы скорости иницирования, роста и обрыва цепи.

Длина цепи N_1 зависит вообще от трех скоростей, K_1, K_2 и K_3 , от концентрации мономера и катализатора и может быть выражена в общем виде следующим образом: ²⁰⁵

$$N \approx \frac{(K_2)^n}{(K_1)^m (\epsilon K_3)^r} \cdot \frac{[M]^s}{[C]^t [j]^u},$$

где M, C и j — концентрация мономера, катализатора и ингибитора, соответственно, и n, m, r, s, t, u лежат между $1/2$ и 3 в зависимости от механизма. Из этого уравнения следует, что возрастание концентрации катализатора (C) или его каталитической активности (K_1) приведет к коротким цепям; также действуют возрастание скорости реакции обрыва и концентрации ингибитора. Под ингибитором подразумевается любое вещество, которое реагирует с растущей цепью, обрывая ее.

Соответствующая начальная скорость полимеризации K выражается так:

$$K = \frac{(K_1)^m (K_2)^u}{(\epsilon K_3)} \cdot \frac{[M]^s [C]^t}{[I]^n}.$$

9. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Реакция полимеризации непредельных соединений очень чувствительна к действию различных физических и химических факторов, под влиянием которых может происходить ускорение или замедление процесса роста цепи. Важнейшими факторами, влияние которых мы рассмотрим подробнее, являются температура, давление, концентрация мономера, а также присутствие различных примесей и особенно ингибиторов, регуляторов и стабилизаторов.

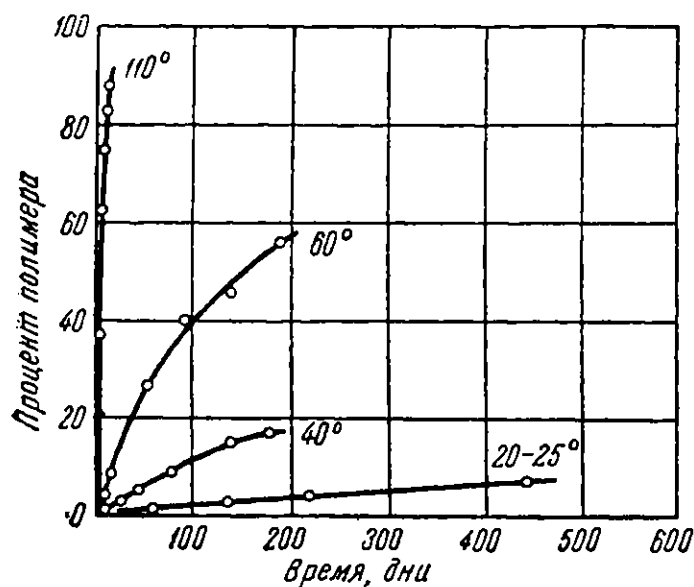


Рис. 111. Термополимеризация бутадиена при различных температурах (20 — 110°) как функция времени

температурах, составленные по данным Лебедева,²³¹ Коблянского²³² и Хохловкина.²³³

Особенно важно отметить влияние температуры на величину молекулярного веса образующегося полимера. Общим правилом является повышение молекулярного веса при понижении температуры реакции. Это происходит вследствие того, что при повышении температуры увеличивается число активных центров и наряду с этим возрастает скорость реакций обрыва цепей вследствие увеличения скорости движения молекул, а также за счет всевозможных превращений в низкомолекулярные вещества. Медведев и Цейтлин²³⁴ нашли, что молекулярный вес полистирола возрастает с понижением температуры. Шульц и Хуземан²³⁵ показали, что молекулярный вес полистирола изменяется в зависимости от температуры в соответствии с уравнением $M = Ke^{\frac{5700}{RT}}$. На рис. 112 показана найденная ими зависимость молекулярного веса полистирола от температуры.

Любопытный пример представляет бутадиен, у которого при возрастании температуры полимеризации падает выход полимера и растет выход димера. На рис. 113 изображена кривая выходов полимера бутадиена с изменением температуры по данным Лебедева²³¹ и Хохловкина.²³³

Особенно интересными примерами являются изобутилен и α -метилстирол, которые дают высокополимеры лишь при очень низких температурах: изобутилен только при -80° , α -метилстирол при -130° .^{59,60}

Известно, что средняя длина цепи полимера уменьшается с повышением температуры полимеризации. Это означает, что с увеличением температуры скорость обрыва растет быстрее, чем скорость роста цепи, т. е. обрыв требует большей энергии активации.²¹⁶ Так как скорость реакции

обрыва определяет не только рост основной цепи, но также рост разветвлений, то ясно, что очень малые перемены в физических условиях могут сильно изменить свойства полученного полимера.

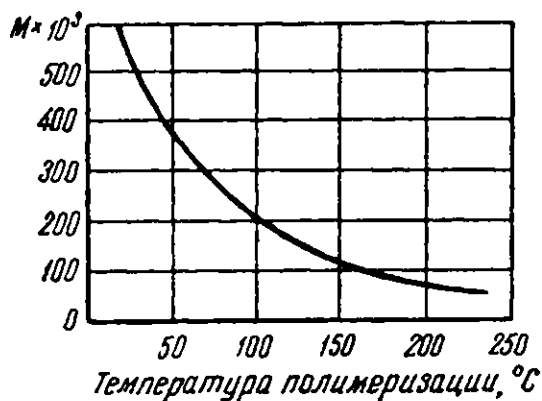


Рис. 112. Зависимость молекулярного веса полистирола от температуры полимеризации ²³⁵

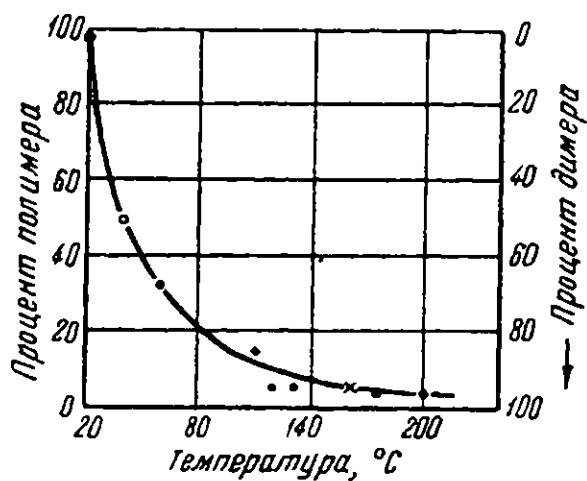


Рис. 113. Влияние температуры полимеризации на отношение димера к полимеру ²³¹

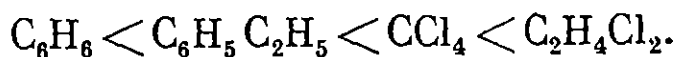
Д а в л е н и е. Влияние давления на реакцию полимеризации проявляется в значительном увеличении скорости и понижении температуры процесса. Рядом исследователей ²³⁷ это было установлено для давлений до 12 000 атм. Так, дивинил при 7000 атм. полимеризуется на 95% через 46 час. при 48° и через 19 час. при 61°, в то время как при 1 атм. для этого необходимо несколько сот дней. ²³⁸

Зелинский и Верещагин ²³⁹ изучали полимеризацию циклогексена и винилциклогексена под давлением 1000—3000 атм. и получили твердый полимер винилциклогексена, который при обычном давлении постепенно деполимеризовался. ²³⁹

Верещагин, Деревицкая и Роговин ²⁴⁰ нашли, что процесс полимеризации метилметакрилата при давлении 3 000 атм. происходит в 3—6 раз быстрее и дает продукты с молекулярным весом, в 2 раза большим, чем получаемые при обычном давлении. Они нашли, что при этих условиях гидрохинон не препятствует полимеризации метилметакрилата.

Влияние давления, очевидно, объясняется тем, что оно способствует более частому столкновению растущей цепи с мономером и снижает энергию активации, поэтому происходят ускорение процесса и увеличение молекулярного веса полимера.

К о н ц е н т р а ц и я м о н о м е р а. При полимеризации в растворе обычно имеет место уменьшение скорости реакции и молекулярного веса полимера. Подобное явление было установлено Медведевым, ^{260,261} Штаудингером и др. в случае полимеризации винилацетата в бензольном растворе, ^{241,260,261} а также этилакрилата в растворе бутилацетата. ²⁴² Это же наблюдалось и в случае индена в бензольном растворе. ²⁴³ В случае стирола средний молекулярный вес полимера изменяется, как корень квадратный концентрации мономера. ²³⁵ По своей активности в отношении стирола растворители можно расположить в следующий ряд: ²⁴⁴



Природа растворителя сильно влияет на достижимую величину молекулы ²³⁷: так, 20%-ные растворы метилметакрилата при 65° без катализатора дают полимер различного молекулярного веса в зависимости от растворителя: в диоксане 37 000, в ацетоне 75 000, в метилхлориде 78 000,

в бензоле 95 000, в смеси метилового спирта и воды (1:1) 166 000. В последнем случае влияние растворителя сказывается меньше всего потому, что полимер нерастворим в этой смеси.

На рис. 114 показана зависимость молекулярного веса полистирола от концентрации мономера в толуоле.

С понижением концентрации мономера уменьшается также и скорость реакции полимеризации.

Разбавление мономера растворителем понижает его концентрацию и приводит к тому, что уменьшается число столкновений молекул моно-

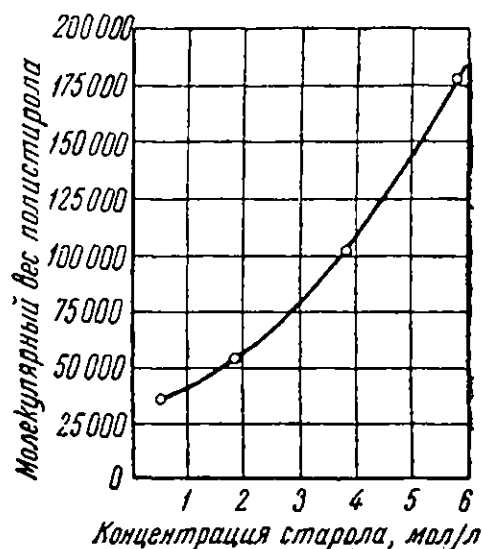
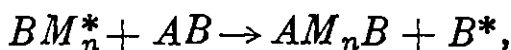


Рис. 114. Зависимость молекулярного веса полистирола от концентрации мономера ²³⁵

мера с растущими активными центрами. Наряду с этим имеет место значительное ускорение обрыва цепей при встрече с молекулами растворителя вследствие реакции передачи цепи. Процесс передачи цепей очень усиливается также при столкновении молекул растворителя и растущих цепей, что тоже приводит к укорочению цепей. Обычно удается доказать, что в состав цепи полимера, полученного в растворе, входят осколки молекулы растворителя в результате реакции переноса цепи, протекающей по следующей схеме:



где AB — молекула растворителя.

Ввиду этого влияние различных растворителей неодинаково: одни из них более активны, другие менее. Обычно употребляются для получения низкомолекулярных полимеров такие растворители, как четыреххлористый углерод, хлороформ и др.

Примеси. В связи с описанным выше влиянием растворителей необходимо отметить, что присутствие всяких примесей в мономере никогда не безразлично. Примеси вредны даже в малом количестве. Степень вредности примесей определяется их реакционной способностью в отношении тех активных атомов и групп, которые возникают в процессе полимеризации.

Бызов, Лурье, и Игнатюк, ²⁴⁵ а также Догадкин ²⁴⁶ с сотрудниками показали, что те же самые катализаторы, которые полимеризуют бутадиен, полученный по Лебедеву из спирта, не действуют на бутадиен, полученный из керосина. Это, вероятно, происходит из-за следов специфических загрязнений, присутствующих в каждом из этих продуктов.

Различные вещества по-разному влияют на полимеризацию. ²⁴⁷ Так, парафины, циклопарафины, метилаллен и простые гомологи ацетилен не оказывают никакого или почти никакого влияния на сополимеризацию изопрена и стирола. Моноолефины большей частью мало снижают скорость полимеризации в эмульсиях. Однако некоторые олефины, содержащие группу $C \equiv C \equiv CH$, как, например, 3-метил-бутилен-1, димер изопрена и димер 1,3-пентадиена, оказывают заметное замедляющее действие. К замедляющим веществам принадлежат пиперилен, винилацетилен и сероуглерод. Особенно сильными замедлителями являются: 1,4-пентадиен, циклопентадиен, димер бутадиена и низшие меркаптаны. При этом наблюдается, что чем больше замедление полимеризации, тем меньше молекулярный вес получаемых полимеров.

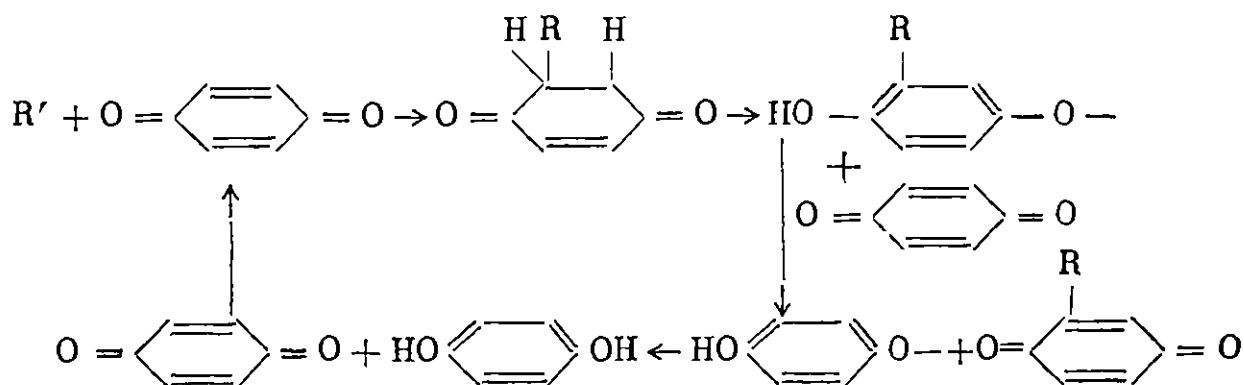
Этилбензол, о-ксилол, фенилацетилен, метилфенилкарбинол, ацетофенон, ацетальдегид, пропилен, аллен, изопрен, п-дивинилбензол, винилацетилен и этилацетилен, находящиеся в виде примесей, в количестве до 1% не оказывают влияния на совместную полимеризацию бутадиена и стирола.²⁴⁷ Бутилены и амилены с неразветвленной цепью в количестве 1% несколько снижают скорость полимеризации, а в больших количествах оказывают сильное замедляющее действие.

Существует группа химических веществ, обладающих способностью вступать в реакции с перекисями и свободными радикалами и таким путем прерывать рост цепей и препятствовать полимеризации. Особенности некоторых из них, употребляемых в качестве ингибиторов и регуляторов, мы рассмотрим ниже. Здесь же еще раз отметим, что следует всегда добиваться максимальной очистки исходного мономера.

И н г и б и т о р ы. Прекращение полимеризации или ее замедление может происходить в присутствии даже небольших количеств таких веществ, как гидрохинон, тринитробензол и многие другие. Эти вещества обладают способностью обрывать растущие цепи, превращая активные радикалы в насыщенные соединения с нормальной валентностью конечных атомов.

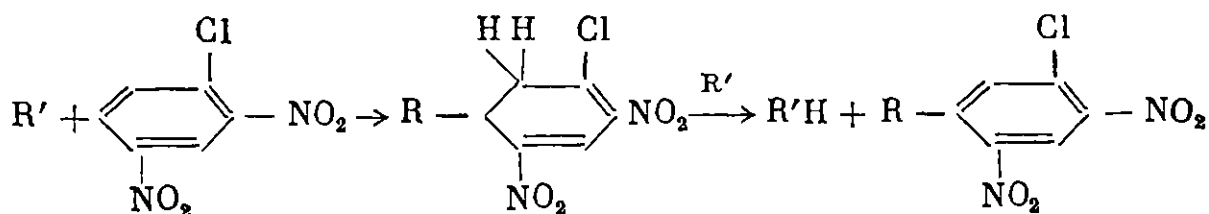
Гидрохинон действует как ингибитор вследствие того, что он восстанавливает перекиси или продукт соединения мономера с перекисью, превращаясь в хинон.

Для хинона вероятна следующая схема дезактивирования:²⁴⁴



Эта схема подтверждается тем, что при нагревании хинона со стиролом получается гидрохинон,²⁴⁸ а реакции хинона со свободными радикалами приводят к образованию замещенных хинонов.²⁴⁹

В случае 2,4-динитрохлорбензола оказалось, ²⁵⁹ что полистирол содержит остатки этого вещества, что можно объяснить схемой ²⁵¹



В соответствии с этим индукционный период в полимеризации прямо пропорционален количеству прибавленного ингибитора, чем доказывается стехиометрическая химическая реакция связывания ингибитора.^{250,252}

Клебанский и Сорокина²⁵³ нашли, что при полимеризации хлоропрена в присутствии больших количеств некоторых ингибиторов (H_2S , S , HSCH_2COOH и др.) реакция не происходит. Если же эти вещества взять в небольших количествах, то получаются полимеры, содержащие химически связанную серу в количестве 0.1—0.2%. В случае тиогликолевой

кислоты имеет место образование продуктов такого состава:



где $n=2, 3, 4, \dots, 12$.

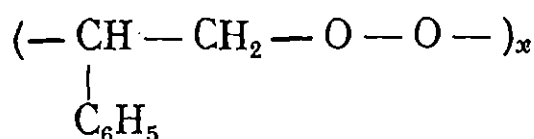
Применяя небольшие количества тиогликолевой кислоты, можно регулировать молекулярный вес полимера и избегать образования разветвленных цепей, так как регулятор закрывает эти активные места, препятствуя их дальнейшему росту.

Березан, Добромыслова и Догадкин нашли,¹⁹⁸ что ингибиторами полимеризации бутадиена являются фенол, первичные (β -нафтиламин, толуидины) и вторичные (дифениламин) амины и пиперидин, в концентрациях около 0.1%. Третичные амины не обладают этой способностью.

Медные соли высших алифатических кислот, растворимые в бутадиене, оказались эффективными ингибиторами в полимеризации бутадиена,²⁵⁴ также как и в случае полихлоропрена.²⁵⁵ Механизм действия медных солей объяснен Лурье.²⁵⁶

Весьма эффективными ингибиторами полимеризации оказались двуокись и трехокись азота, тетранитрометан и особенно нитрит натрия²⁵⁷ (в водном растворе или твердый). Так, стирол при 100° становится вязким через 1 час, а в присутствии 2% третичного бутилпирокатехина (обычный ингибитор) через 8 час.; в то же время с нитритом натрия он остается жидким 14 дней.²⁵⁷

Кислород является ингибитором полимеризации стирола, так как он довольно быстро реагирует со свободными стирольными радикалами, образуя полимерную перекись следующего строения:²⁵⁸



«Регуляторы» или «модификаторы» весьма часто применяются при полимеризации винильных или дисновых соединений для изменения среднего молекулярного веса получающихся продуктов.²⁵⁹ Обычно с этой целью прибавляются алифатические меркаптаны, тиурам, дихлорэтан, четыреххлористый углерод и другие вещества, могущие легко реагировать со свободными радикалами. Механизм действия регуляторов состоит в том, что при их помощи происходит процесс передачи цепи, приводящий к уменьшению молекулярного веса образующихся полимеров, а сами регуляторы играют роль передатчиков цепи. Передача цепи происходит при взаимодействии активной молекулы полимера (свободного радикала) с молекулой регулятора, от которой в результате этого отрывается атом водорода или хлора, что приводит к образованию неактивной молекулы полимера и нового свободного радикала, возникающего из остатка молекулы регулятора, который начинает рост новой цепи полимера.

Каменская и Медведев²⁶⁰ показали, что таким путем происходит передача цепи при полимеризации винилацетата в бензольном растворе, и эта реакция является основным фактором, определяющим величину молекулы образующегося полимера. На этом основании Медведев²⁶¹ дает следующее выражение для коэффициента полимеризации

$$K_n = \frac{1}{\delta},$$

(где δ — вероятность стабилизации цепей):

$$K_n = \frac{1}{\delta} = \frac{K_3 n (RH) + K_4 n^2 + K_2 n (S)}{K_3 n (RH) + K_4 n^2}, \quad (1)$$

где n — концентрация активных центров; (RH) — концентрация регулятора; (S) — концентрация мономера; K_2 , K_3 и K_4 — константы отдельных реакций следующей схемы:

1) $S + S \xrightarrow{K_1} S_2^*$ — образование активных центров;

2) $S_n^* + S \xrightarrow{K_2} S_{n+1}^*$ — рост цепей;

3) $S_n^* + RH \xrightarrow{K_3} S_nH + R^*$ — перенос цепей;

4) $S_n^* + S_m^* \xrightarrow{K_4} S_{n+m}$ — обрыв цепей, где S — мономер; S_n — растущие цепи; R — новый радикал; S_{n+m} — стабилизированные цепи; K_1 , K_2 , K_3 и K_4 — константы скорости реакций.

После преобразования и замены величины n из уравнения стационарного состояния уравнение (1) может быть выражено следующим образом:

$$K_{\Pi} = \frac{K_2 (S)}{K_3 (RH) + (K_1 K_4)^{1/2} (S)} = \frac{a}{1 + \frac{b}{(S)}}, \quad (2)$$

где a и b — суммарные константы.

В табл. 58 приведены вычисленные Медведевым²⁶¹ и найденные на опыте²⁶² величины коэффициентов полимеризации полистиролов, полученных в растворе циклогексана при 100°.

Таблица 58

Полимеризация стирола в циклогексанае
при 100°

($a = 2440$, $b = 0.7$)

$K \cdot 10^7$	мол/л. сек.	Коэффициент полимеризации	
		найденный	вычисленный
5.85	0.605	1105	1135
	0.970	1430	1422
	1.510	1650	1672
	3.880	2160	2074
	5.820	2180	2185

Такое же хорошее совпадение найденных и вычисленных величин коэффициентов полимеризации наблюдалось и в бензоле, толуоле, этилбензоле и диэтилбензоле.

Весьма эффективными переносчиками цепей являются меркаптаны. Так, додецилмеркаптан почти не изменяет общую скорость полимеризации и в то же время уменьшает молекулярный вес полимеров с 265 000 до 15 000.²⁶³ Такая же картина наблюдалась в случае третичного бутилмеркаптана и нормального амилмеркаптана, при полимеризации стирола и метилметакрилата, как в блоке, так и в эмульсии.²⁶⁴ Были исследованы в полимеризации стирола и дивинила также и меркаптаны с числом атомов углерода больше пяти.²⁶⁵

Определение содержания серы в полимере показало, что на одну молекулу полимера приходится от 0.7 до 1.2 атома серы, что подтверждает роль меркаптанов как переносчиков цепей.²⁶⁶ При реакции меркаптана с активной цепью растущего полимера каждая молекула меркаптана

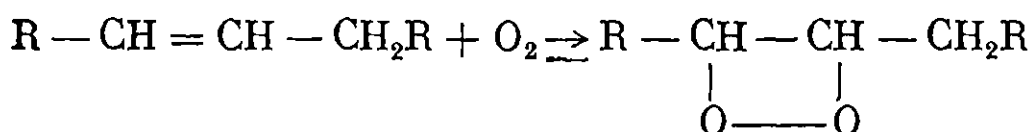
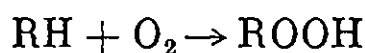
вызывает образование молекулы неактивного полимера, и благодаря этому каждая молекула полимера должна содержать один атом серы. Отклонение этого отношения от единицы, вероятно, объясняется экспериментальными ошибками, хотя это может быть связано с тем, что обрыв цепей происходит не только при реакции переноса, но и при рекомбинации активных цепей. Наличие остатков меркаптана в молекуле полимера было доказано экспериментально по образованию додекансульфонилхлорида при хлорировании в присутствии воды полимера бутадиена, полученного в присутствии додецилмеркаптана,²⁵⁹ а также по образованию нормального додекана при гидрировании полистирола, полученного в присутствии додецилмеркаптана.²⁶⁷

Роль кислорода в процессах полимеризации. Атмосферный кислород оказывает большое влияние на процесс полимеризации. Этот эффект можно легко понять, если учесть, что активные молекулы легко поглощают кислород, образуя перекисные соединения



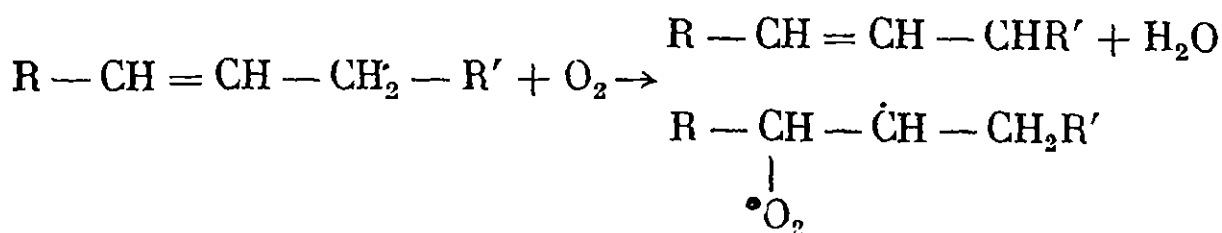
Подробное исследование показало, что взаимодействие винильных соединений с кислородом заключается в абсорбции последнего и образовании в результате этого перекиси, легко обнаруживаемой посредством химического анализа.²⁷¹ Далее, однако, возможно функционирование кислорода в двух диаметрально противоположных направлениях: во-первых, он может дезактивировать растущую цепь посредством образования прочных перекисей, или, во-вторых, образовавшиеся перекиси могут давать свободные радикалы вследствие своей термической неустойчивости и благодаря этому вызывать начало полимеризации. Преобладание первого или второго направлений зависит от ряда обстоятельств: температуры, количества кислорода и легкости его поглощения и т. п. Так, при повышении температуры перекиси разрушаются, и в результате этого возникают в большом числе активные центры. Такое объяснение подтверждается тем, что метилакрилат, нагретый при 100°, в отсутствие воздуха не полимеризуется, но стоит лишь впустить воздух, как немедленно начинается полимеризация.²⁷⁰ Подобные же результаты были получены с винилацетатом, винилбромидом и другими мономерами. Во всех случаях небольшие количества перекиси бензоила вызывали полимеризацию. В случае многих винильных соединений кислород проявляет себя как ингибитор. Штаудингер^{268,269} нашел, что кислород действует как ингибитор при полимеризации винилацетата, акриловой кислоты и ее эфиров. Заметное ингибирующее действие при комнатной температуре объясняется тем, что при этом имеет место лишь незначительное разложение перекисей.

Как это впервые было установлено Бахом,²⁷² углеводороды реагируют с кислородом воздуха, образуя весьма нестойкие перекиси или гидроперекиси:

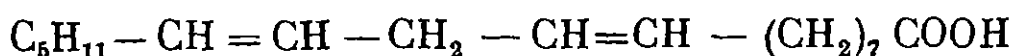


С простыми олефинами типа $CH_2=CR_1R_2$ кислород реагирует непосредственно с двойной связью, но в случае олефинов или диенов, обладающих метиленовой группой типа $CH_2=CH-CH=CH-CH_2-$ или

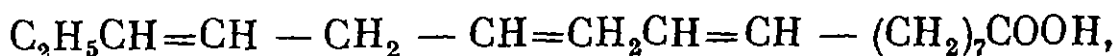
$\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$, в первую очередь подвергается действию кислорода наиболее активная α -метиленовая группа.¹⁸⁰ Два возможных в этом случае пути превращения изображены на следующей схеме:



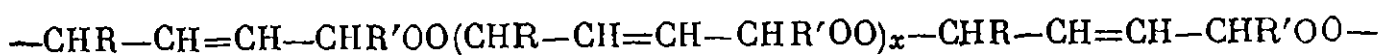
Эти типы реакций не исключают друг друга и могут встречаться одновременно с преобладанием того или иного направления. Нет необходимости подробно рассматривать вторичные окислительные процессы, которые могут иметь место далее. Этот вопрос интересен лишь с точки зрения окисления олифы или разрушения длинных цепей ненасыщенных молекул, из которых наиболее важным является каучук; поэтому эти вопросы и были подробно рассмотрены при описании реакции деструкции (см. стр. 111). Здесь же мы обратим основное внимание на те реакции систем олефинов — кислород, которые важны для изучения полимеризации. В системах, где активность α -метиленового водорода не особенно ярко выражена, преобладают реакции присоединения, и, конечно, в олефинах, не имеющих α -метиленовых групп, этот тип является единственным способом инициирования. Для ряда неконъюгированных олефинов начальным продуктом окисления являются гидроперекиси ROOH , в которых неопределенность олефина сохраняется.^{273,274} Они являются неустойчивыми веществами и их скорость разложения варьирует в зависимости от строения олефина. Так, гидроперекиси циклогексана, 1-метилциклогексана, 1,2-диметилциклогексана и метилолеата могут быть изолированы посредством перегонки. В других случаях у таких полимеров изопрена, как дигидромирцен $\text{H}(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{H}$ и натуральный каучук $(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2)_x$ или таких кислот олифы, как линолевая кислота



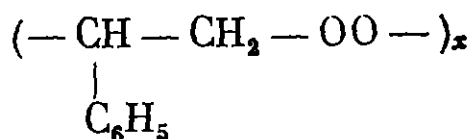
или линоленовая



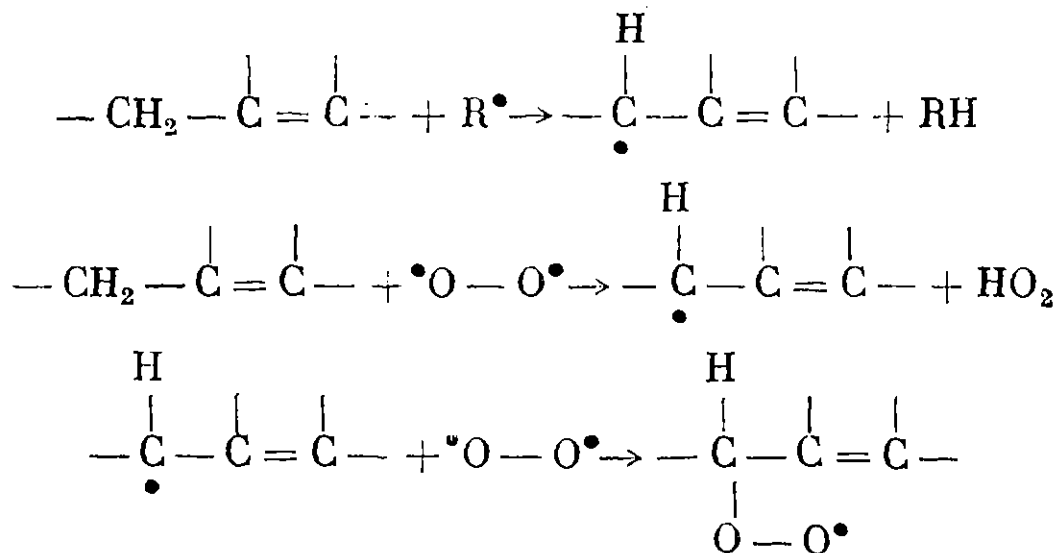
так же как и в неконъюгированных полиеновых кислотах, как эйкозатетраеновая и декозагексаеновая кислоты, перекисные соединения, которые накапливаются в ранних стадиях абсорбции кислорода, охотно разлагаются или подвергаются вторичным реакциям. В связи с образованием гидроперекисей за счет α -метиленовых групп окисление в ряде случаев приводит к устойчивым полимерным перекисям. Эти полимеры редко превышают октамеры и сопровождаются продуктами окислительного расщепления. Их структура точно неизвестна, но, вероятно, представляет сополимер с кислородом следующего строения:



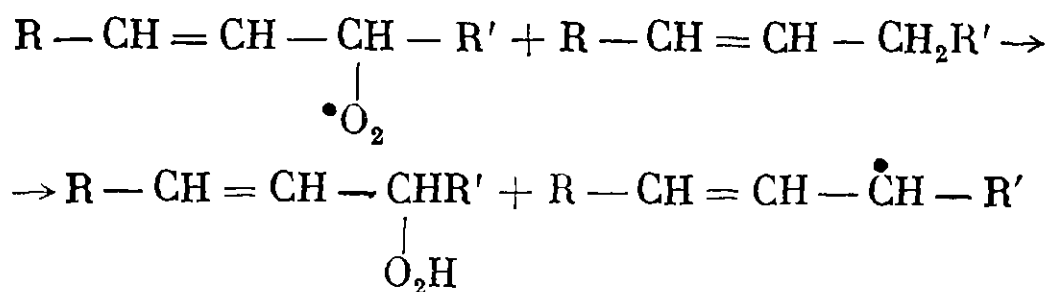
Особенно легко подобные полимеры с кислородом образует стирол, если полимеризация последнего протекает в атмосфере кислорода.^{275,276} Строение образующегося сополимера выражается следующей формулой:



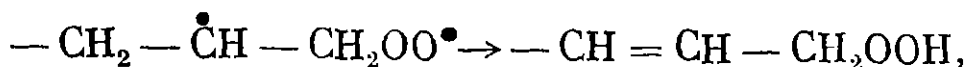
Метиленовая группа, соседняя с двойной связью, является местом, подвергающимся действию свободного радикала, образующегося при распаде перекиси. Дальнейший процесс взаимодействия с кислородом протекает по цепному механизму, в котором начало цепи кладет этот свободный радикал:



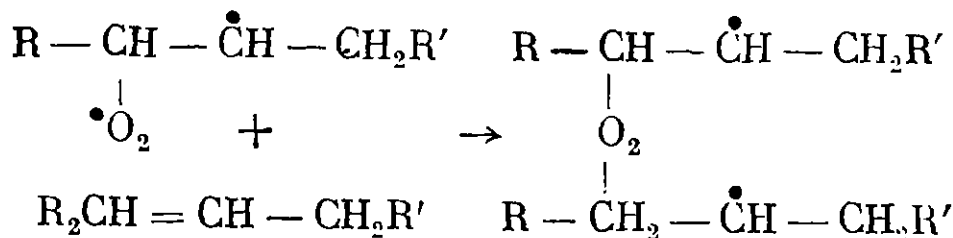
Гидроперекиси могут затем образоваться при помощи отнятия атома водорода, находящегося в α -положении у другой молекулы олефина, по схеме



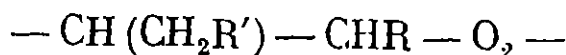
или же в результате внутримолекулярной реакции перехода атома водорода по уравнению



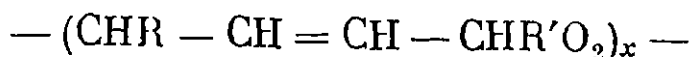
что имеет небольшое значение, так как эта реакция не приводит к дальнейшему развитию цепи, а представляет пример обрыва цепи. Также возможно образование полимерных перекисей в результате взаимодействия перекисного радикала с двойной связью по следующей схеме:



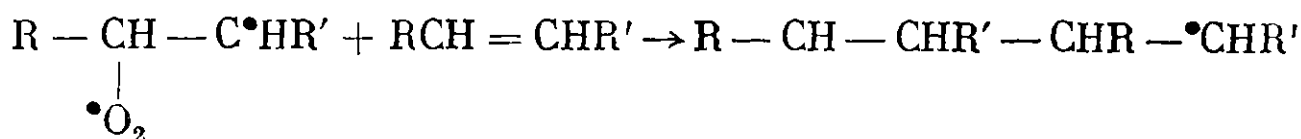
и в результате реакции конечного свободного радикала с кислородом возникает полимерная цепь с повторяющимися структурными единицами



В случае диенов присоединение может иметь место за счет двойных связей концевых углеродных атомов, приводя к такому соединению:



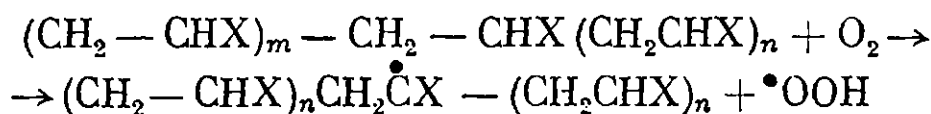
Однако дальнейшее взаимодействие радикалов возможно и посредством реакции с двойной связью следующей молекулы по типу обычной винильной полимеризации



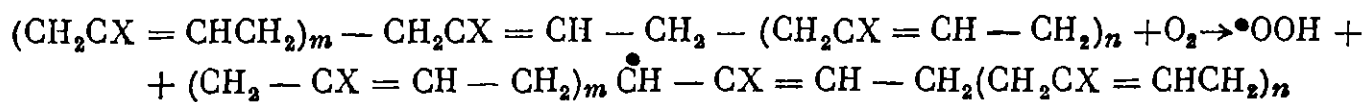
Эта реакция на 17 ккал экзотермичнее для моно- или 1,4-диолефинов и на 10 ккал экзотермичнее для 1,3-диолефинов.²⁷⁷ Следовательно, реакция должна быть весьма вероятна, особенно при низком давлении кислорода. В противоположность этому свободный α -метиленовый радикал гораздо менее способен вызывать полимеризацию, так как теплота реакции присоединения его к двойной связи будет эндотермичнее на 2 ккал для моноолефинов, на 1 ккал для 1,3-диолефинов и на 6 ккал для 1,4-диолефинов.

Обе предыдущие реакции представляют два альтернативных процесса, приводящих к полимерным перекисям или полимерным углеводородам, соответственно. Оба они могут происходить одновременно, и поэтому строение получаемого продукта сильно зависит от условий его образования. Эти возможные пути реакции не исследованы еще в достаточной степени, однако Медведев и Цейтлин установили тесную связь между окислением и полимеризацией и показали, что окисление стирола при повышенной температуре сопровождается заметным образованием полимера.²⁷⁸

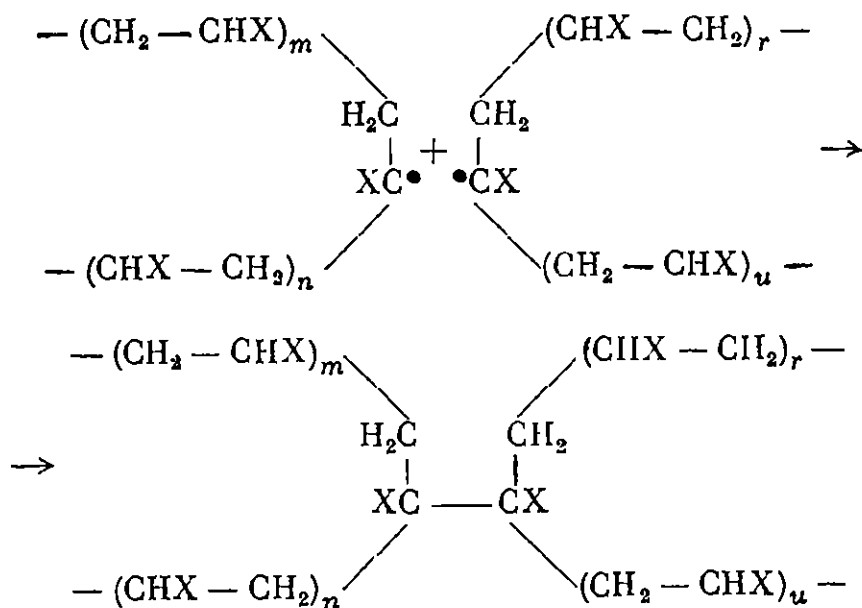
Кислород может играть большую роль и в процессе разветвления молекул, вызывая сначала образование активных центров в молекуле полимера посредством отрыва атома водорода, по одной из следующих схем:



или

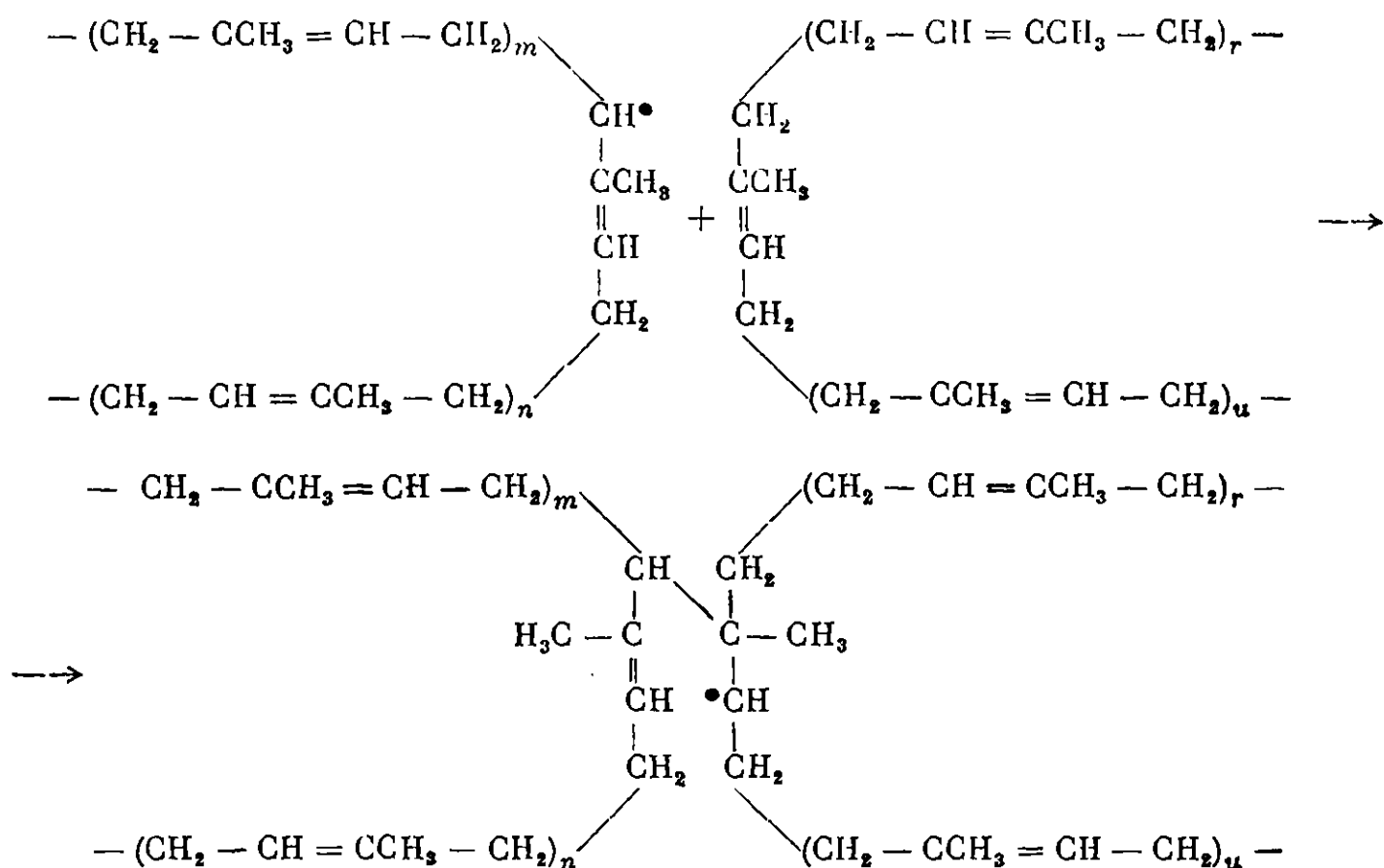


Возникающие в результате этих реакций активные молекулы могут затем соединяться друг с другом, образуя разветвленные молекулы, или, наоборот, могут подвергаться деструкции. Разветвление возможно в результате соединения активных центров друг с другом



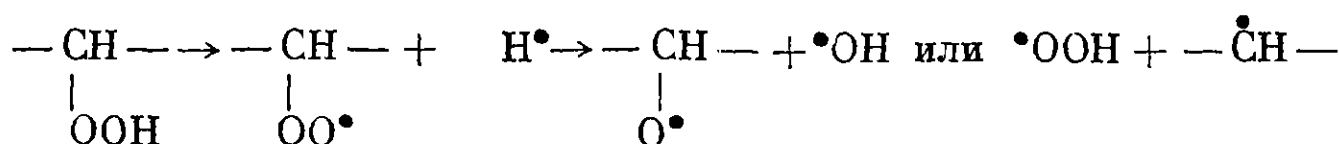
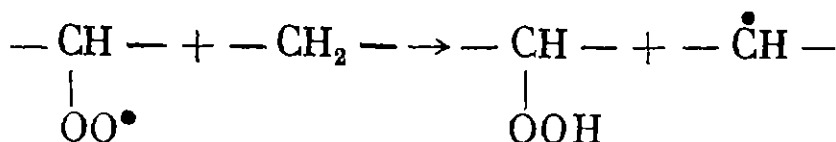
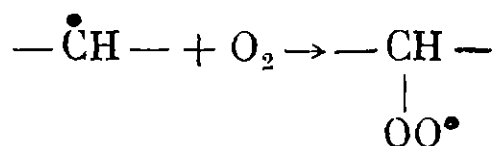
Несомненно, что возможность встречи двух макромолекул таким образом, чтобы они могли соединиться вышеуказанным способом, с точки зрения

стерической весьма мало вероятна, почему подобный способ разветвления цепей у винильных полимеров не должен играть большой роли. Совсем иная картина у диеновых полимеров, где благодаря наличию большого числа двойных связей весьма легко может произойти реакция между активным центром и двойной связью



Таким образом, основная роль кислорода при окислении мономеров и полимеров заключается в образовании свободных радикалов, реакции которых — разветвление и сшивание цепей — вызывают значительное изменение физических свойств полимеров.²⁸⁰

Присоединение кислорода к свободным радикалам может приводить к разветвлению цепей в соответствии со следующей схемой:



Действительный механизм термического распада гидроперекисей является еще неясным, но автокаталитическая природа многих окислительных реакций указывает, что в первичном процессе имеет место образование активного радикала, подобного OH. Этот радикал может далее реагировать с двойной связью или же отнимать атом водорода от углеводородной цепи.

10. СОВМЕСТНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Совместная полимеризация (сополимеризация) приобрела в настоящее время большое значение в синтезе новых высокомолекулярных соединений как важнейший метод, позволяющий изменять свойства полимера в желаемом направлении.

Впервые совместную полимеризацию открыл в 1899 г. Солонина.²⁸¹ Он нашел, что при действии двуокиси серы на аллиловые эфиры образуются высокомолекулярные полисульфоны. Впоследствии реакция образования полисульфонов изучалась другими авторами на большом числе олефинов.²⁸² Бутилкаучук, бутадиенстирольный (буна-S) и бутадиенакрилонитрильный (буна-N) каучуки, саран и многие другие являются наиболее важными представителями сополимеров. Приведенные примеры не исчерпывают всего списка известных и широко применяющихся на практике сополимеров. Можно без преувеличения сказать, что сополимеры различных типов, несомненно, будут являться в будущем основным видом синтетических полимеров и вытеснят полимеры, получаемые из одного какого-либо мономера, так как, подбирая различные сочетания соответствующих мономеров, мы можем в очень широком диапазоне изменять свойства получаемого полимера: увеличивать и уменьшать его механическую прочность, повышать и понижать его температуру плавления, растворимость и т. д.

Кроме этого, оказывается возможным расширить круг исходных веществ, так как значительное число соединений, не способных полимеризоваться сами по себе, легко полимеризуется совместно с другими непредельными веществами. В качестве примера могут быть названы малеиновый ангидрид, эфиры малеиновой кислоты, стильбен, двуокись серы, гликоли, диамины и др.

Известно, что не все полимеризующиеся соединения могут совмещаться друг с другом и давать сополимеры. Так, смесь стирола и винилацетата образует только полистирол, а полимеризация винилацетата задерживается.²⁸³

Известно, что бутадиен не дает сополимеров с винилхлоридом, метилвиниловым эфиром и винилкарбазолом и легко образует сополимеры с винилиденхлоридом, бензальцетоном, изопропенилметилкетонам, метилметакрилатом, метилакрилатом, N-диизобутилакриламидом, β -винилнафталином, хлоропреном, дихлорстиролом.²⁸⁴

С другой стороны, как уже отмечалось, многие не способные к полимеризации соединения легко вступают в совместную полимеризацию с другими веществами. Так, например, диэтиленгликолевый эфир малеиновой кислоты сополимеризуется со стиролом;²⁸⁵ Вагнер-Яурегг⁹⁰ обнаружил, что стильбен и малеиновый ангидрид дают сополимер, несмотря на то, что в отдельности ни тот, ни другой не способны к полимеризации. Он назвал этот процесс «гетерополимеризацией».

Лосев и Тростянская²⁸⁶ наблюдали совместную полимеризацию метилвинилового эфира с акрилатами и малеиновым ангидридом. Шостаковский²⁸⁷ нашел, что винилэтиловый эфир дает сополимер с хлористым винилом под влиянием перекиси бензоила, хотя в чистом виде винилэтиловый эфир нечувствителен к действию перекисей и способен полимеризоваться только при наличии кислот или хлоридов металлов.

Очевидно, все эти случаи могут быть поняты и объяснены влиянием стереохимических факторов, а также полярностью реагирующих веществ.

Рядом ученых²⁸⁸ была исследована попарно сополимеризация стирола, метилметакрилата, акрилонитрила и винилиденхлорида. Полученные результаты приведены в табл. 59.

Таблица 59

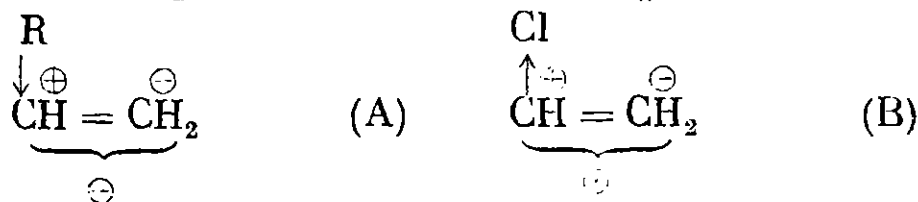
Относительная скорость сополимеризации

Мономер	Р а д и к а л			
	стирол	акрилонитрил	метилметакрилат	винилиденхлорид
Стирол	(1.0)	25.0	2.0	7.0
Акрилонитрил	2.5	(1.0)	0.8	2.7
Метилметакрилат . . .	2.0	7.0	(1.0)	4.1
Винилиденхлорид . . .	0.5	1.1	0.4	(1.0)

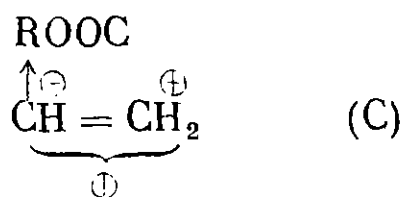
Как видно из этих данных, единого порядка в реакционной способности мономеров нет. В каждом случае имеется различная скорость, определяемая характером свободного радикала, с которым реагирует мономер.

Эти зависимости объясняются полярностью двойной связи, вызываемой влиянием заместителя, вследствие чего имеет место различная тенденция к сочетанию с различными радикалами (см. стр. 222).

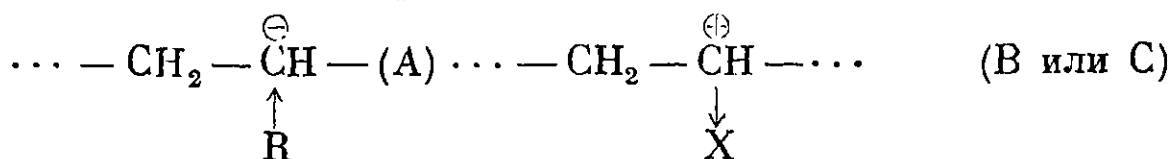
Заместители у двойной связи не только поляризуют лабильные π -электроны, но также притягивают или отталкивают электроны.²⁸⁹ Поэтому, как и в бензольном кольце, могут быть три возможности. Алкильная группа, так же как алкокси и аминогруппы (А) и атом галоида (В), поляризует лабильные π -электроны, отталкивая их к β -атому. Кроме того, алкильная группа увеличивает электронную плотность у двойной связи, а галоид ее уменьшает. Это изображено на следующих формулах:



Заместители, ориентирующие в бензольном ядре в метоположение (карбонильная, нитрильная, сульфо- и нитрогруппа), подобно галоиду отталкивают электроны от олефиновой связи, однако поляризуют π -электроны в противоположном направлении



Понятно, что охотнее полимеризуются совместно те мономеры, в которых более богатая электронами (отрицательная, типа А) связь находится в одном мономере, а более бедная электронами (положительная, типа В или С) двойная связь — в другом. Если принять, что заместитель, вызывающий полярность двойной связи, может подобным же образом вызывать полярность соответствующего свободного радикала, то из мономеров типа А отдавать электроны должен относительно отрицательный углерод, в то время как у мономеров типа В или С это должен делать относительно положительный атом углерода. Присоединение отрицательного (или положительного) радикала к положительной (или отрицательной) двойной связи должно являться важным фактором, способствующим совместной полимеризации вследствие понижения энергии активации для процесса роста цепи



Известно, что при совместной полимеризации исходные компоненты совмещаются обычно в каком-то определенном соотношении, и поэтому, если взять избыток одного из них, наряду с сополимерами может образоваться полимер, состоящий только из молекул избыточного мономера. Возможно также, что избыток мономера остается незаполимеризованным.

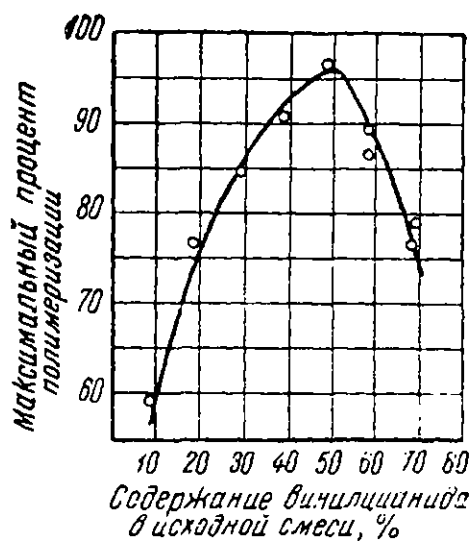


Рис. 115. Зависимость максимального процента превращения от содержания винилцианида в исходной смеси ²⁹¹

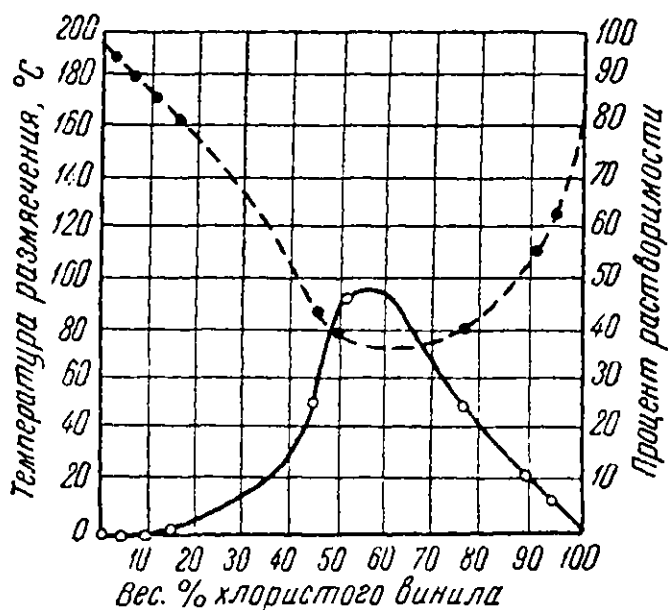


Рис. 116. Зависимость температуры размягчения и растворимости от состава сополимеров хлористого винила и хлористого винилидена ²⁹⁵

— — — температура размягчения; — растворимость

Смесь мономеров, в которой они содержатся в таких же количествах, как и в образующемся сополимере, называется «азеотропной смесью».

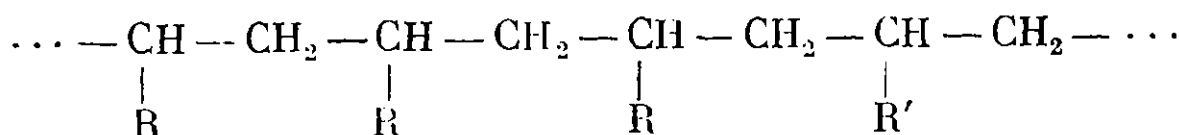
Абкин и Медведев ²⁹⁰ доказали, что могут существовать азеотропные смеси двух мономеров, при полимеризации которых оба мономера исчерпываются с одинаковой скоростью и входят в одинаковом проценте в состав полимера. На рис. 115 показано, как изменяется процент полимеризации винилцианида в зависимости от содержания его в исходной смеси.

Сополимеры двух винильных соединений обычно имеют более низкую температуру плавления и лучше растворимы, чем каждый из соответствующих полимеров. Так, например, сополимер хлористого винила и винилацетата (15—20%) растворяется лучше и более прочен механически (винилит). На рис. 116, 117 и 118 показаны найденные Павловичем зависимости изменения свойств сополимеров от содержания исходных веществ ^{295–297}

Другими примерами получения полимеров с улучшенными качествами являются сополимер винилхлорида и винилиденхлорида (саран), ²⁹³ сополимер винилхлорида и метилакрилата (миполам), ²⁹⁴ сополимер бутадиена со стиролом (буна-S) и сополимер бутадиена с нитрилом акриловой кислоты (буна-N). ¹⁹⁶ Причина этих изменений заключается в нарушении регулярного строения цепей макромолекулы. Благодаря этому уменьшается возможность их более тесного соприкосновения, свойственная чистым полимерам, и увеличивается эластичность продукта (см. стр. 60).

Сополимеры обычно имеют довольно нерегулярное строение и остатки

обоих мономеров располагаются главным образом беспорядочно. ²⁹⁸ Следовательно, строение цепи можно изобразить следующей схемой:



Эта неправильность в чередовании нарушается, и цепи становятся более однородными с увеличением полярности мономеров.

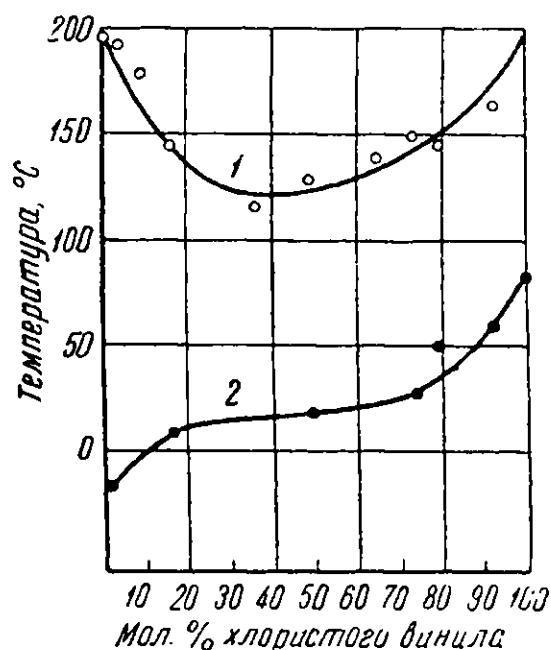


Рис. 117. Зависимость температур плавления и стеклования от состава сополимеров хлористого винила и хлористого винилидена.²⁹⁶

1 — температура плавления; 2 — температура стеклования

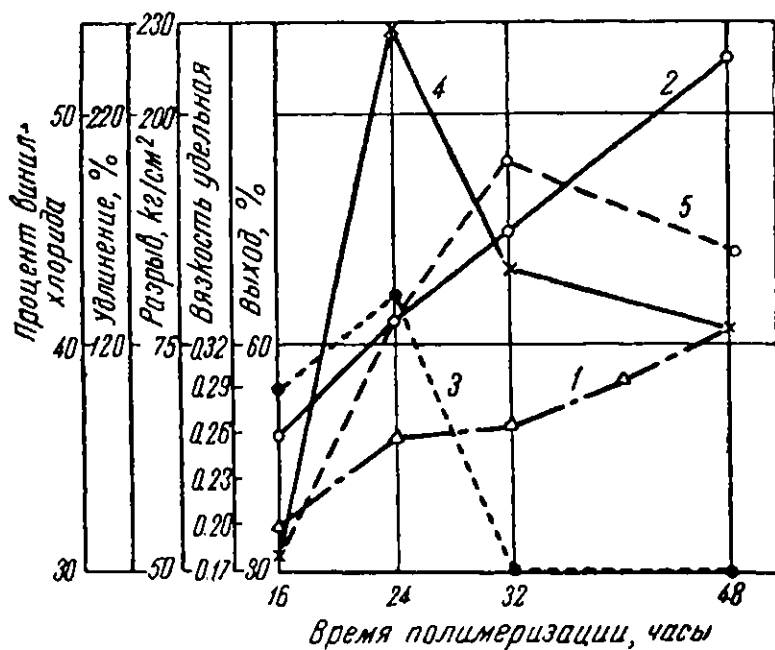


Рис. 118. Зависимость свойств сополимеров хлористого винила с хлористым винилиденом от продолжительности полимеризации.²⁹⁷

1 — выход сополимера, %; 2 — содержание хлористого винила в сополимере, %; 3 — удельная вязкость; 4 — прочность на разрыв, кг/см²; 5 — удлинение, %

Штаудингер и Шнейдер ²⁹⁹ показали, что сополимер хлористого винила и винилацетата может быть разделен на фракции с различным содержанием хлора, т. е. он является неоднородным по составу.

Стирол и аллилхлорид дают сополимеры, молекулярный вес которых тем ниже, чем больше аллилхлорида взято в реакцию. ³⁰⁰

При совместной полимеризации изопрена и стирола (40 : 60) в эмульсии сначала образуется сополимер, содержащий 80% стирола. По мере хода реакции содержание стирола в сополимере падает до 60%. Следовательно, стирол входит в полимер быстрее, чем изопрен, и образующийся на различных этапах реакции полимер неодинаков по своему составу. ³⁰¹

В ряде случаев найдено, что один из компонентов полностью сохраняется в виде мономера.

Способность к совместной полимеризации может быть установлена только на опыте, и выяснению этого вопроса было посвящено много работ. ^{302,303}

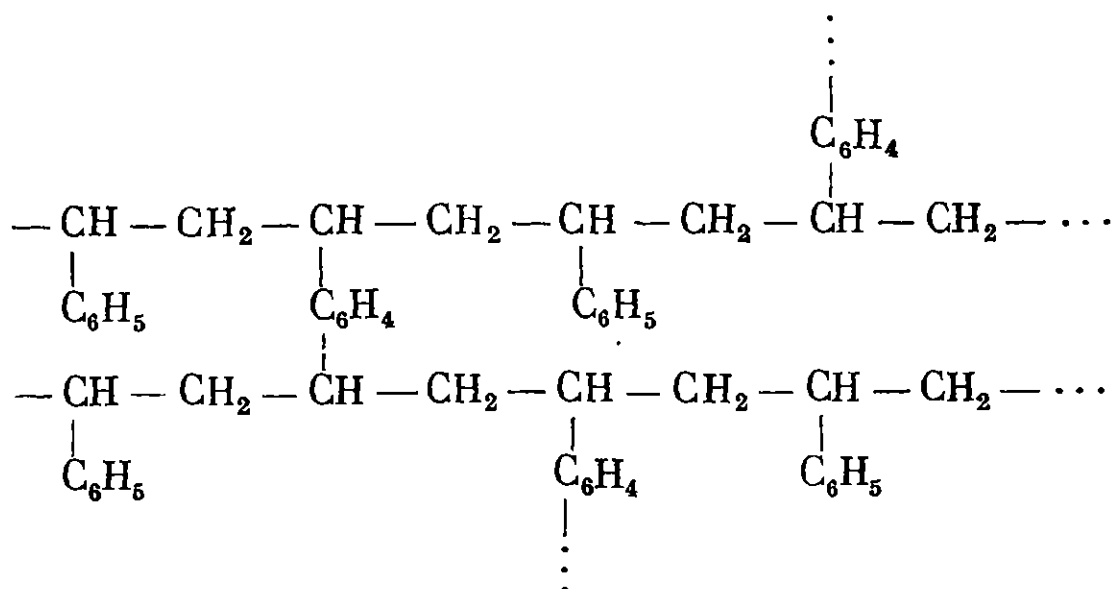
Совместная полимеризация может давать также и продукты с пониженной растворимостью и даже совершенно нерастворимые и соответственно более высокоплавкие и более прочные механически («сшитые» молекулы). Для этого применяют в качестве второго компонента соединение, имеющее две разделенные двойные связи, например дивинилбензол, дивинилацети-

лен, дивинилсульфид, дивинилсульфон, 1,3,5-гексатриен, аллиловый эфир акриловой или метакриловой кислоты, диаллиловый эфир адипиновой или любой другой дикарбоновой кислоты и т. п.

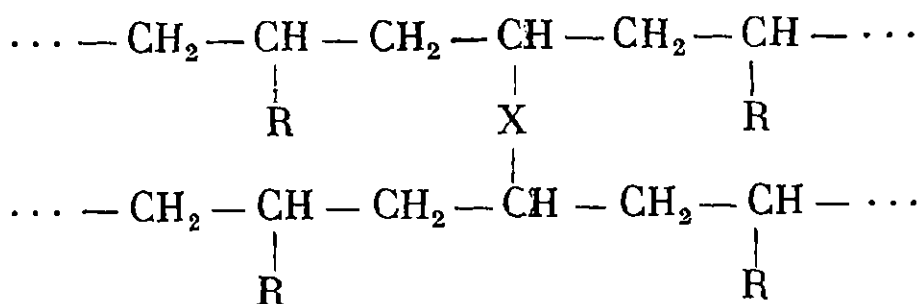
Активность сшивающих добавок со стиролом и метилметакрилатом уменьшается в следующем порядке: дивинилацетилен > дивинилсульфид > дивинилсульфон > гексатриен > дивиниловый эфир, дивинилсульфоксид, диаллил, изопрен.¹⁰⁷

Дивинилсульфоксид, диаллил и бутадиен совсем не образуют трехмерных молекул со стиролом и метакриловыми эфирами. Дивиниловый эфир не дает трехмерного сополимера со стиролом и, наоборот, легко сополимеризуется, давая трехмеры с эфирами акриловой и метакриловой кислот и с винилацетатом.¹⁰⁷

В результате совместной полимеризации с подобными веществами происходит сшивание макромолекул поперечными мостиками, приводящее к образованию трехмерных молекул. В зависимости от количества сшивающей добавки изменяется количество поперечных связей, а следовательно, меняются и свойства полимера. Штаудингер⁴⁸ открыл впервые это явление, изучая полимеризацию стирола с добавками дивинилбензола³⁰⁴ и изобразил строение полученного сополимера следующей схемой:

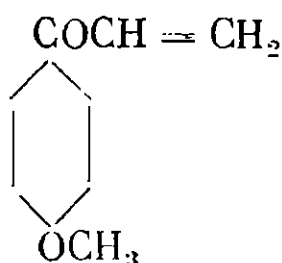


Берлин³⁰⁵ высказал предположение, что при образовании трехмерных молекул посредством совместной полимеризации наряду с функциональной структурой реагирующих молекул и степенью поляризации двойных связей важную роль играют пространственные трудности, вызываемые большими размерами группы R по сравнению с группой X и сольватацией группы R, а также способность цепей образовывать меандровые формы, затрудняющие связывание различных цепей. Он считает, что пространственным условием трехмерной сополимеризации и сшивания является такое соотношение величин X и R, когда $X \gg R$:



Интересно отметить, что существуют соединения, имеющие всего лишь одну двойную связь и тем не менее дающие неплавкие и нерастворимые

полимеры. Так, кетобутанол $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ легко полимеризуется при стоянии, образуя нерастворимый и неплавкий стеклообразный продукт;⁹¹ п-анизилдивинилкетон

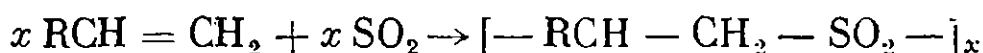


на свету в течение дня легко превращается в нерастворимый полимер.⁹²

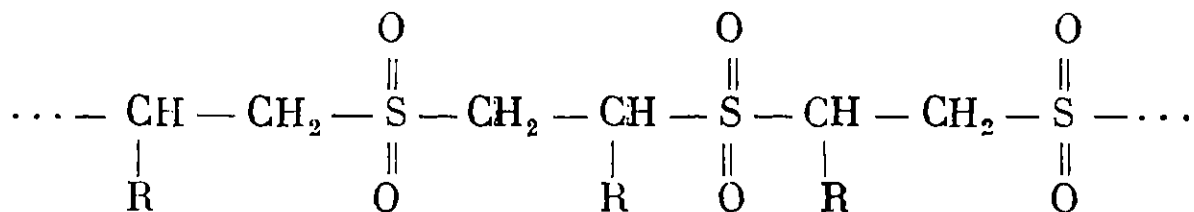
Другим примером, показывающим улучшение свойств при помощи сополимеризации, является бутилкаучук.¹³²

Полимер изобутилена благодаря своему насыщенному характеру не способен вулканизоваться, но если к исходному изобутилену добавить 5% изопрена, получающийся полимер — бутилкаучук — обладает двойными связями и поддается вулканизации.

Следует отметить также, что к совместной полимеризации принадлежат случаи образования полимера посредством присоединения друг к другу молекул двух таких веществ, которые сами по себе совершенно не способны полимеризоваться. Примером подобной реакции является упоминавшееся нами взаимодействие двуокиси серы с различными олефинами,^{281,282} приводящее к образованию полисульфонов.

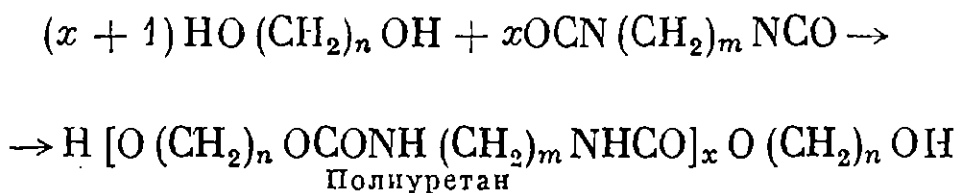
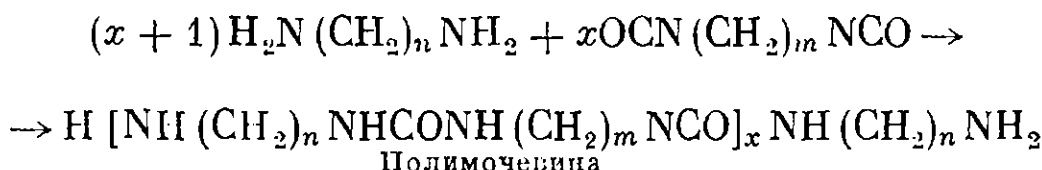


Последние имеют следующее строение:



Подобная реакция изучена Ушаковым³⁰⁶ на примере взаимодействия с сернистым ангидридом этилцеллюлозы, содержащей небольшое число аллильных групп.

Вторым примером такого типа реакции, которую с полным основанием можно назвать «ступенчатой сополимеризацией», является реакция образования полимочевин, полиуретанов и тому подобных продуктов, получающихся при реакции диизоцианатов с диаминами, гликолями и другими полифункциональными соединениями.⁵



11. СПОСОБЫ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

На практике применяют следующие основные способы полимеризации: в блоке, в растворе, в газовой фазе и в эмульсии. Каждый из них имеет свои преимущества и недостатки и находит применение на практике в зависимости от назначения изготавливаемого полимера.

Полимеризация в блоке

В этом случае мономер с добавкой катализатора помещают в форму, где он при нагревании, иногда под давлением, затвердевает, превращаясь в сплошную массу (блок). Таким образом можно получать готовые изделия, а также плиты и листы. В большинстве случаев эти блоки являются полуфабрикатами.

Этот способ применяется для получения прозрачных изделий из стирола и метилметакрилата.

Полимер, полученный таким методом, содержит остатки мономера и катализатора. Он отличается повышенной полидисперсностью и большой склонностью к старению, что является результатом трудности отвода тепла, выделяющегося при экзотермической реакции полимеризации.

Полимеризация в растворе

Этот способ можно осуществить в двух вариантах. В первом случае применяют растворитель, в котором хорошо растворяется образующийся полимер (лаковый способ). В результате получается раствор полимера (лак). Процесс проводят, растворяя мономер и катализатор в растворителе и затем нагревая для завершения реакции. Образовавшийся раствор выливают в жидкость, не растворяющую полимер, который и выпадает в осадок. После промывки и сушки получают конечный продукт. Продукт получается более равномерный в отношении полидисперсности, но, как правило, более низкомолекулярный. При этом способе возможно более точное поддержание температуры за счет поглощения тепла растворителем и снижения скорости процесса.

Причины более низкого молекулярного веса у полимеров, полученных в растворе, заключаются в уменьшении концентрации мономера и обрыве цепей под влиянием растворителя. Особенное значение этот способ приобретает для получения низкомолекулярных полимеров. В качестве растворителей в этом случае употребляют четыреххлористый углерод, хлороформ и т. д.

Этот способ полимеризации дает возможность регулировать молекулярный вес получаемых полимеров применением различных количеств растворителей, что в ряде случаев может быть существенным.

Вторым вариантом этого способа является применение таких растворителей, которые растворяют мономер и не растворяют полимер. В этом случае образующийся полимер выпадает в виде осадка или слоя масла, постепенно твердеющего. При этом получается более равномерный, чем в первом случае, продукт с несколько более высоким молекулярным весом. Процесс полимеризации проводят таким образом: к раствору мономера прибавляют катализатор и нагревают при энергичном перемешивании механической мешалкой. Когда полимеризация закончится, отфильтровывают выпавший осадок полимера, промывают свежей порцией растворителя и высушивают.

Этот способ полимеризации является переходным к эмульсионному способу, в котором в качестве среды употребляется жидкость, не растворяющая ни мономера, ни полимера.

Полимеризация в газовой фазе

Реакция полимеризации в газовой фазе может протекать как в присутствии катализаторов, так и без них. Для этой цели рекомендовано большое число катализаторов: активный уголь, карбонилы железа, никеля, кобальта, молибдена, вольфрама и хрома,³⁰⁷ металлический никель, алюминий, силикагель, стеклянная вата и др.

При высоких температурах, имеющих обычно место в случае газовой полимеризации, получают сравнительно низкомолекулярные продукты, как это наблюдали для бутадиена Лебедев,²³¹ Жаворонков,³⁰⁸ Волжинский, Коган³⁰⁹ и др.

Лебедев и Коблянский,³¹⁰ а также Слободин и Рачинский³¹¹ изучали полимеризацию ряда олефинов под влиянием флорида в паровой фазе; в большинстве случаев получались низкомолекулярные вещества (от димеров до пентамеров). Подробнее о полимеризации в газовой фазе см. у Эглоффа.³¹²

Полимеризация в эмульсии

Полимеризация в эмульсии является сравнительно новым способом получения высокополимеров. Впервые исследование реакции полимеризации в эмульсии было сделано Остромысленским¹⁷⁶ в 1915 г. Впоследствии этот способ подвергался всестороннему изучению рядом ученых и получил большое распространение.

Догадкин исследовал полимеризацию дивинила,^{177,198,246} Павлович^{295—297} — винилхлорида, Вильямс и Валкер²⁵⁵ — хлоропрена. Специальные вопросы эмульсионной полимеризации изучали: Штаудингер,³¹⁴ Марк,^{315—318} Медведев,³³⁹ Юрженко,³¹⁹ Рутовский³⁴⁸ и др.^{320—325}

Описанные ранее способы полимеризации в блоке и в газовой фазе имеют тот недостаток, что при низкой температуре реакция протекает слишком медленно, а при высокой температуре становится труднее регулировать температуру, и во многих случаях, например у дивинила, резко возрастает выход димера.

Регулирование температуры можно разрешить применением растворителя, но это удорожает и усложняет производство и приводит к получению более низкомолекулярных продуктов.

Полимеризация в эмульсии лишена этих недостатков; ее осуществляют следующим образом: исходный мономер при помощи механической мешалки или энергичного взбалтывания распределяется в воде, к которой добавлен эмульгатор и инициатор (часто добавляют также и регулятор). Применение водной среды, обладающей малой вязкостью, обеспечивает большую скорость реакции на всех ее стадиях, легкий отвод тепла и контроль за температурой, а также образование равномерного продукта. При этом получается обычно так называемый «латекс», представляющий коллоидную систему, в которой дисперсной средой является вода, а диспергированной фазой — частицы полимера. Этот латекс часто применяется непосредственно в таком виде для пропитки тканей. Свойство синтетических латексов и их применение подробно описаны Воюцким.³²²

Для выделения полимера латекс обрабатывают различными кислотами или солями, под действием которых происходят коагуляция и выделение полимера. Этот же результат достигается центрифугированием латекса.

Состав фаз и компоненты при эмульсионной полимеризации:

- 1) основная фаза — вода — до 60% по весу;
- 2) мономеры — 15—30%;
- 3) эмульгатор — 0.2—2.0% от веса мономеров;

4) стабилизатор (защитный коллоид, желатина и т. п.) — 2—5%;

5) регулятор поверхностного натяжения — 0.1—0.5% (обычно алифатический спирт — амиловый, гексиловый или октиловый, присутствие которого позволяет контролировать размер частиц мономера и степень контакта с инициатором, если последний растворен в воде);

6) инициатор — 0.1—1.0%;

7) регулятор — 2—5% (CCl_4 , меркаптаны и т. п. — устраняют разветвление цепей полимера);

8) буфер — 2—4% (фосфаты, карбонаты, ацетаты и т. п. — поддерживают нужное и устойчивое pH среды).

Эмульгаторы. В качестве эмульгаторов употребляются соединения с полярной молекулой, одна конечная группа которых является гидрофильной, а другая гидрофобной (растворимой в мономере), благодаря чему образуется защитный слой вокруг капель эмульсии. На практике употребляются мыло, олеаты аммония, натрия и магния, миристинат натрия, сапонин, соли линолевой кислоты, натриевые соли изопропилнафталинсульфокислоты, солянокислый цетилдиметилбензилпиридин и многие другие.

Опыты Юрженко³²⁶ с различными эмульгаторами, в том числе и с твердыми (каолин, бентониты), приводят к выводу, что природа эмульгатора играет существенную роль. Юрженко расположил эмульгаторы по активности в следующий ряд: олеаты калия и натрия > олеат аммония > канифольное мыло > некаль > казеинат натрия.

Следует отметить, что природа эмульгатора, как это установили Догадкин и другие, изучая полимеризацию бутадиена, играет существенную роль и сказывается на скорости реакции и на свойствах полимера,^{198,210,211,212,327} что видно на рис. 119.

Инициаторы. Обычно применяются перекисные соединения, растворимые в воде или в мономере: перекись водорода, персульфат калия или аммония, перекись натрия, перекись бензоила, перекись мочевины, перборат натрия, диазоаминобензол,¹⁷⁷ окисленный натуральный каучук²⁴⁸ и многие другие.

Перечисленные соединения либо сами являются инициаторами, способными образовать свободные радикалы, либо относятся к окислителям, под действием которых образуются перекиси неопределенного мономера, являющиеся источником свободных радикалов. В случае инициаторов, растворимых в мономере, инициирование происходит в среде последнего. Инициаторы, растворимые в воде, начинают реакцию в водной фазе.

Талмуд, Гальдинг и Альдакушкин³²⁸ исследовали полимеризацию бутадиена без инициаторов в эмульсии по способу Догадкина и нашли, что в отсутствие кислорода воздуха полимеризации не происходит. Инициатором реакции является перекись бутадиена, образующаяся при действии кислорода воздуха.

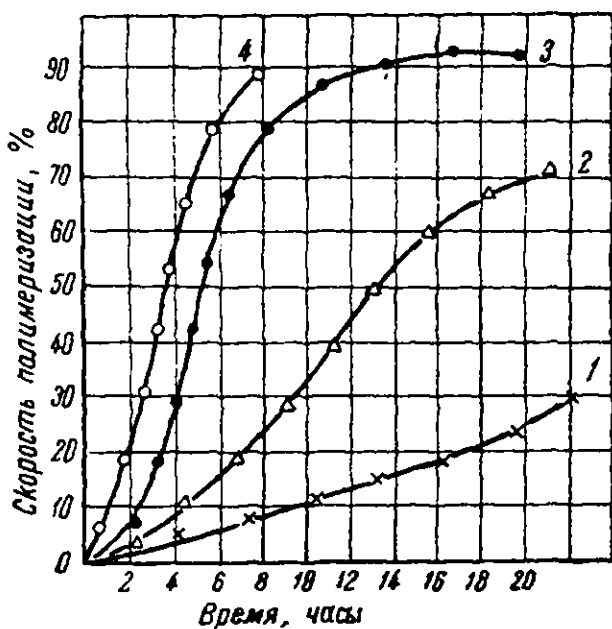


Рис. 119. Полимеризация бутадиена-1,3 при различных концентрациях олеата натрия³²⁷
1—0.75%; 2—1.5%; 3—3%; 4—6%

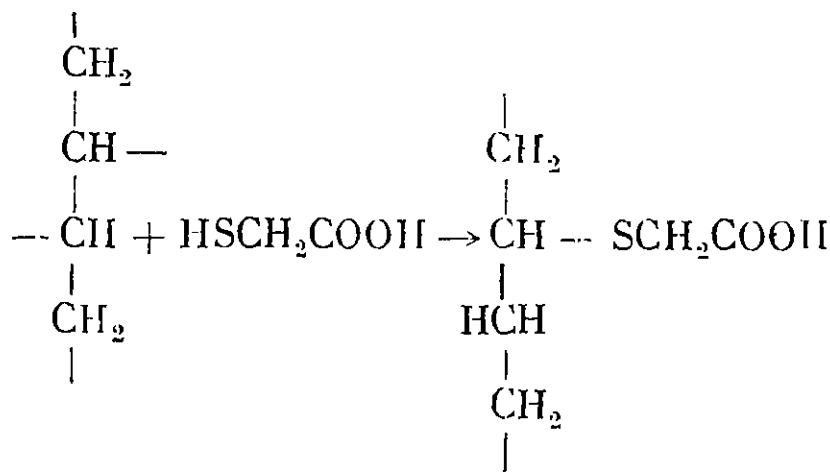
Природа инициаторов сказывается на свойствах полученного латекса. Растворимые в воде инициаторы дают нормальный латекс, а не растворимые в воде — простую суспензию полимера в воде, наиболее крупнозернистая часть которой при этом оседает на дно.

Прибавление небольшого количества азотнокислого серебра (0.15 ч. по весу) при эмульсионной полимеризации бутадиена и стирола сильно ускоряет реакцию и повышает выход полимера.³²⁹ Еще более эффективным активатором является нитрофосфат железа в присутствии восстановителей, образующий окислительно-восстановительную систему (редокссистема), ускоряющую распад инициатора и образование свободных радикалов, благодаря чему можно проводить полимеризацию при низких температурах.³⁵²

Регуляторы. Назначение регуляторов — устранять разветвление цепей у растущей молекулы. Это разветвление цепей может приводить к образованию поперечных связей между цепями, что дает полимеры с повышенной твердостью и пониженной растворимостью. В качестве регуляторов^{253,330} употребляются различные меркаптаны, сера, полисульфиды, четыреххлористый углерод и т. п.

Как показали Клебанский и Сорокина,²⁵³ регуляторы и ингибиторы имеют одинаковый механизм действия и отличаются лишь по активности.

Регуляторы вступают в химическое соединение с молекулой полимера. Схема действия изученной Клебанским и Сорокиной тиогликолевой кислоты следующая:



Кольтгофф и Гаррис³³¹ исследовали полимеризацию стирола с бутадиеном и нашли, что меркаптаны являются промоторами и модифицирующими средствами в эмульсионной полимеризации. Особенно активным оказался додецилмеркаптан. Авторы предлагают следующее эмпирическое уравнение, связывающее вязкость полученного полимера со степенью превращения мономера и количеством меркаптана, вступившего в реакцию:

$$[\eta] = \left[\frac{ap}{R_0R} + \frac{b}{R_0} \int_0^p \frac{dp}{dR} dp \right]^c,$$

где η — приведенная вязкость $[\eta] = \frac{\ln \eta_{\text{отн}}}{c}$; где $\eta_{\text{отн}}$ — относительная вязкость, c — концентрация в г на 100 мл растворителя;
 p — степень превращения мономера в полимер;

- R — использованное количество меркаптана;
 R_0 — взятое количество меркаптана;
 a — константа, равная 0.22;
 b — константа, равная 1.12;
 c — константа, равная 0.66.

Авторы исходят из того, что на конце каждой макромолекулы имеется один остаток меркаптана. Мол. вес определяется при этом по уравнению

$$\lg M = 4.95 + 1.49 \lg [\eta].$$

Реакция среды. Реакция среды оказывает большое влияние на скорость полимеризации, выход полимера и его свойства. Это объясняется тем, что скорость разложения таких катализаторов, как перекись водорода, персульфат калия и другие, зависит от рН среды.

Чем выше рН, тем энергичнее разлагаются эти соединения и, следовательно, тем больше будет активных центров и тем больше скорость полимеризации. Для всякого катализатора имеется такое рН, при котором скорость разложения катализатора оптимальна. Кроме того, рН среды очень существенно для устойчивости латекса.

Влияние рН на процесс полимеризации в эмульсии определяется еще и тем, что от него зависит сопряженное растворение, определяющее весь ход процесса:

Таблица 60

Влияние рН на выход полибутадиена
(по Догадкину)

рН	8.65	8.90	9.10	9.05	9.35
Выход полимера в %		50.88	47.80	50.10	101.60
от мономера	40.88				

В процессе полимеризации необходимо поддерживать постоянное значение рН.³²³ С этой целью Догадкин прибавляет фосфаты, в результате чего возрастают скорость полимеризации и выход полимера. Кроме того, фосфаты осаждают ионы тяжелых металлов, являющиеся ингибиторами полимеризации.

Механизм реакции. Механизм эмульсионной полимеризации еще не изучен во всех деталях, и поэтому существует много моментов, требующих объяснения. Однако имеющиеся в литературе данные позволяют нарисовать общую схему превращений.

Процесс полимеризации происходит тремя путями, а именно: в водном растворе мономера, в каплях мономера, а также в сопряженном растворе мономера. Удельный вес каждого из этих процессов зависит от природы мономера (его растворимости в воде и др.), а также от количества эмульгатора, природы и типа катализатора, рН среды, температуры и т. п.

Обычно меньшее значение имеет процесс полимеризации мономера, растворенного в воде, ввиду совершенно незначительной растворимости большинства мономеров (так, например, стирол растворяется в воде в количестве всего 0.002%). Полимеризация в растворе протекает очень медленно.^{314, 324}

Процесс полимеризации в каплях имеет тем большее значение, чем грубее эмульсия и чем меньше взято эмульгатора. Вообще полимеризация возможна и в отсутствие эмульгатора в виде грубой дисперсии, не содержащей мицелл, получаемой посредством механического раздробления

при помощи встряхивания.³¹⁶ При этом получают шарики полимера диаметром от 0.1 до 10 мм. В этом случае лучшими катализаторами оказались те, которые растворимы в углеводороде. Закономерности этого процесса такие же, как и в конденсированной фазе.

Наиболее важным из перечисленных выше трех путей является полимеризация в коллоидном и в истинном растворе. Подробный обзор по вопросу сопряженной растворимости и ее значении в эмульсионной полимеризации имеется в статье Воюцкого и Зайцевой.³²¹

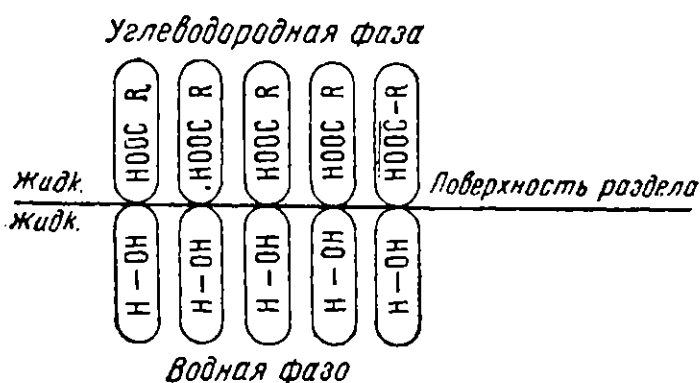


Рис. 120. Строение адсорбционного слоя на поверхности раздела двух жидкостей

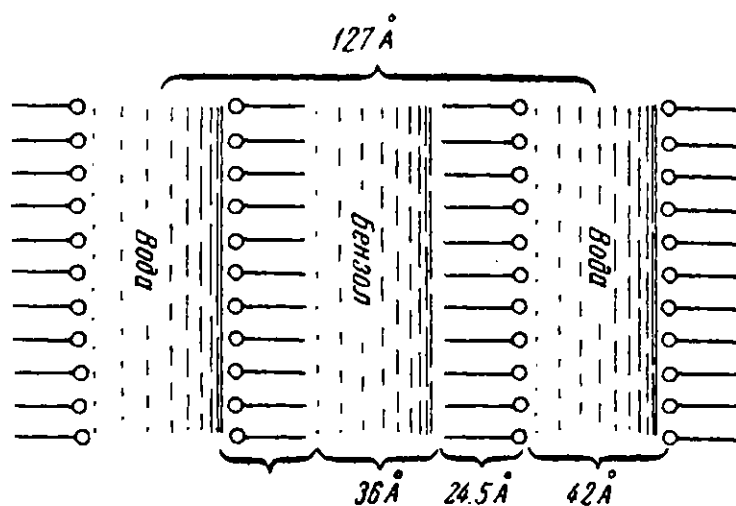


Рис. 121. Строение пластинчатой коллоидной мицеллы

Сопряженный раствор образуется за счет проникновения мономера в слой мицелл, образованных гидрофобными хвостами молекул эмульгатора.^{332, 333} Как это доказано еще Лэнгмюром, полярные молекулы на поверхности воды располагаются в виде мономолекулярного слоя, имеющего сходство с частоклом, причем гидрофильные полярные группы соприкасаются с поверхностью воды, а гидрофобные неполярные направлены в противоположном направлении (рис. 120).

Такое же расположение имеется в концентрированных растворах мыл и в строении больших мицелл. Углеводородные молекулы могут проникать в мицеллы между неполярными группами, образуя сопряженный раствор. На рис. 121 приведена схема такой мицеллы для 9.12%-ного раствора олеата натрия, содержащего 0.791 г бензола на 1 г олеата. В этом случае бензол проникает между слоями молекул мыла и образует прослойку толщиной 36 Å.

Молекулы мономера, попав в глубь мицеллы, ориентируются и полимеризуются.

Некоторые ученые³³⁵ считают, что полимерные ядра иницируются посредством полимеризации мономерного слоя около 10 Å толщиной, растворенного в мыльной мицелле. Образовавшиеся там полимерные молекулы извергаются из мицеллы в водную фазу, где и образуют полимерное ядро ($d=25$ Å), которое растворяет мономер и образует частичку в латексе. Размер частиц является обратной функцией от концентрации мыла. Рост полимерных частиц зависит от диффузии мономера из капелек эмульсии в частицы полимера.

Сопряженная растворимость очень сильно зависит от присутствия электролитов, их концентрации и, следовательно, от среды. Наличие сопряженной растворимости приводит к тому, что значительная часть полимера в синтетических латексах присутствует в виде мельчайших частиц (0.01—0.1 μ), величиной того же порядка, что и мицеллы, и во много

раз меньше тех капелек мономера, которые имеются в исходной эмульсии^{336, 337} (0.8—7.2 μ).

Различное влияние мыл на скорость полимеризации, по мнению Хомиковского, Заболотской и Медведева,^{338, 339} связано со способностью полимеров набухать и растворяться в собственных мономерах. В случае полимеров, не набухающих в своих мономерах (винилцианид),^{338, 339} полимеризация под влиянием водорастворимых перекисей протекает в молекулярном растворе мономера в воде. При полимеризации веществ, способных вызывать набухание полимера (например, метилметакрилат), существенное значение имеет дальнейшая реакция в частицах полимера, внутрь которых диффундирует мономер.³³⁹ Хомиковский, Заболотская

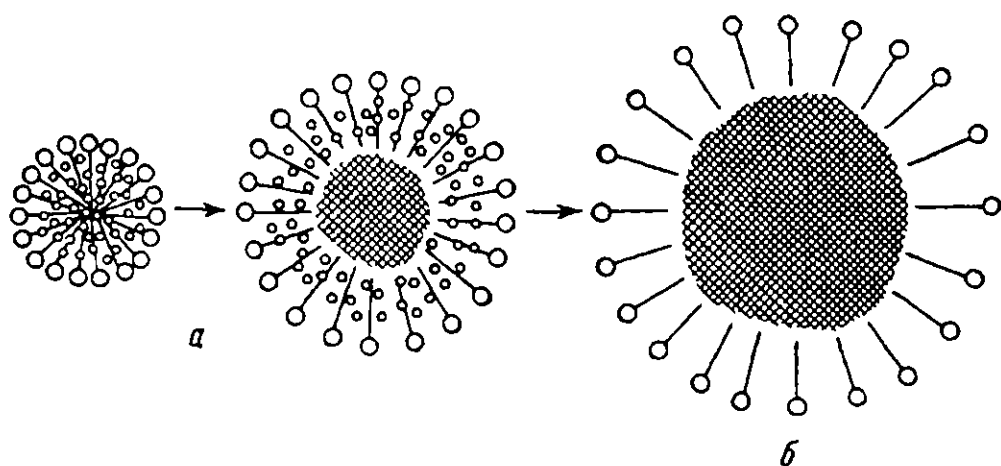


Рис. 122. Схема образования глобулы полимера (б) из мономера, растворенного в мицелле эмульгатора (а)

и Медведев³³⁹ приходят к заключению, что полимеризация под влиянием инициаторов, растворимых в воде, не связана непосредственно с коллоидной растворимостью мономеров. Последняя линейно зависит от концентрации мыла и при больших концентрациях возрастает быстрее, чем концентрация эмульгатора в системе. Поэтому они допускают, что в этом случае инициирование и начальный рост цепей осуществляются в молекулярном растворе мономера в воде.³³⁹ При этом образуются полимерные частицы, размер которых определяется концентрацией поверхностно-активного вещества и его стабилизирующей способностью. В случае набухающих полимеров дальнейшая реакция протекает в тех частицах, в которые диффундирует мономер из водного раствора и из мицелл мыла. Повышение общей скорости реакции в полимерных частицах по сравнению со скоростью полимеризации в растворе или в массе обусловлено уменьшением скорости обрыва цепей с участием двух радикалов вследствие больших значений вязкости в частицах или образования в них полимерных сеток. Как было показано Медведевым,^{340, 341} повышение вязкости и образование трехмерных сетчатых структур уменьшают, а иногда и полностью устраняют реакции рекомбинационного обрыва и, следовательно, приводят к увеличению общей скорости реакции. При этом условия, благоприятные для уменьшения скорости обрыва цепей, в отличие от случая полимеризации в массе, возникают в полимерных частицах в самом начале полимеризационного процесса.³³⁹

Догадкин³⁴² полагает, что полимеризация происходит в капле мономера, удерживаемой в диспергированном состоянии при помощи эмульгаторов; активация происходит при этом на поверхности раздела фаз. Юрженко считает, что эмульсионная полимеризация протекает в сферических мицеллах эмульгатора.^{326, 343} Далее был предложен^{341, 344} более сложный механизм эмульсионной полимеризации с участием пластинчатых

мицелл, ³⁴² в которых начинается процесс, переходящий затем в водную фазу. ³⁴⁶ Доказано также, что и в водном растворе и в каплях ²⁵⁷ могут протекать процессы как инициирования, так и полимеризации. обстоятельный обзор представлений об эмульсионной полимеризации дан в статьях Хомиковского ³⁴⁷ и Воюцкого. ³²¹

Рутовский, Гончаров и Муравин ³⁴⁸ классифицируют различные виды эмульсионной полимеризации с применением или без применения эмульгаторов по преобладающему механизму на такие четыре типа:

1. Гранульная (т. е. идущая в каплях мономера) полимеризация в водной среде в присутствии инициаторов, растворимых в мономере, без применения стабилизаторов, не влияющих на растворимость мономера в дисперсионной среде, или с применением высокодисперсных порошков. ³⁴⁹

2. Эмульсионная полимеризация в водном растворе при безэмульгаторном процессе в присутствии растворимых в воде инициаторов (персульфаты натрия, калия, аммония).

3. Комбинированная, гранульно-эмульсионная полимеризация, проводимая обычно без эмульгаторов, с инициаторами, растворимыми как в мономере, так и в воде, или же при совместном применении инициаторов, растворимых в воде и в мономере.

4. Мицеллярная полимеризация с применением в качестве эмульгаторов коллоидных электролитов. Мицеллярной полимеризации обычно сопутствуют гранульная полимеризация (особенно при применении растворимых в мономере инициаторов) и полимеризация в водном растворе (при применении инициаторов, растворимых в воде).

Рутовский, Гончаров и Муравин для изучения эмульсионной и гранульно-эмульсионной полимеризации применили метод подкрашивания мономера красителем, растворимым в мономере, но не растворимым в дисперсионной среде. Одновременное применение двух типов инициаторов (растворимого в воде и в мономере), как указывают Рутовский, Гончаров и Муравин, позволяет легко регулировать размеры и полидисперсность гранул, а также количественное соотношение полимера в гранулах и в стойкой дисперсии. ³⁴⁸

Энергия активации E_w и фактор вероятности A_w , характеризующий число столкновений при полимеризации без эмульгаторов в капельном состоянии, равны ³¹⁵

$$E_w = 25\,000 \text{ кал/моль}; A_w = 1.2 \cdot 10^{16},$$

т. е. такие же, как и при полимеризации стирола в конденсированной системе. При введении мыла реакция ускоряется, и значения этих величин оказываются равными

$$E_w = 17\,200 \text{ кал/моль}; A_w = 1.8 \cdot 10^{11},$$

что является результатом ориентации и поляризации молекул мономера, попавших в высокоориентированную структуру мицеллы. Понижение энергии активации на 8000 кал/моль при неизменном A_w должно было бы увеличить скорость реакции в 10^6 раз. Однако снижение энергии активации в данном случае сопровождается одновременным уменьшением фактора A в данном случае: $\frac{A_w}{A_s} = 6 \cdot 10^4$; таким образом, общее увеличение скорости реакции полимеризации составит величину около 160 раз по сравнению с реакцией в конденсированной фазе.

Понижение фактора A_w в случае гетерогенного процесса показывает, что молекулы, находящиеся в мицелле, гораздо менее доступны для инициатора, чем те же молекулы в конденсированной фазе.³¹⁵ Очевидно, такая же зависимость имеется и для частиц, вызывающих передачу или обрыв цепи. Этим объясняется то обстоятельство, что полимеры, полученные полимеризацией в эмульсии, имеют обычно более высокий молекулярный вес, чем при полимеризации в блоке.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Шорыгин. Химия целлюлозы. Госхимиздат, 1939; E. Heuser, The Chemistry of cellulose, N. Y., L. 1946; The Chemistry of the Amino Acids and Proteins, edited by C. L. A. Schmidt, Springfield. Illinois, 1945.
2. J. Berzelius. Jahresber. 12, 63 (1833).
3. Н. Н. Семенов. Усп. хим. 5, 321 (1936).
4. Г. Штаудингер. Высокомолекулярные органические соединения (пер. с нем.). ОНТИ, Л., 1935, стр. 254.
5. O. Bayer. Modern Plastics 27, № 10, 149 (1947).
6. R. E. Burk. Усп. хим. 8, 83 (1939); Ind. Eng. Chem. 30, 1054 (1938); А. Д. Петров, Л. И. Аннус. Изв. АН СССР, ОХН № 2, 271 (1940); ЖФХ 14, 1308 (1940).
7. H. Staudinger, M. Luthi. Helv. Chim. Acta 8, 41, 65, 67 (1925); H. Staudinger соотр. Ann. 474, 145 (1929); F. Walker. J. Am. Chem. Soc. 55, 2821 (1933); M. Madano, C. Trogus, K. Hess. Ber. 67, 174 (1934).
8. А. Я. Якубович. Усп. хим. 14, 314 (1945).
9. Böhler. Герм. пат. 335984 (1917).
10. A. V. Lourenço. Ann. Chim. Physique 67 (3), 275 (1863); H. Staudinger, O. Schweitzer. Ber. 62, 2395 (1929); H. Staudinger, H. Lohmann. Ann. 505, 41 (1933); H. Staudinger, M. Staudinger. Z. phys. Chem. 37, 403 (1937).
11. G. D. Jones, A. Langsjoer, M. M. C. Neumann, J. Zomlefer. J. org. Chem. 9, 125 (1944).
12. F. J. van Natta, I. W. Hill, W. H. Carothers. J. Am. Chem. Soc. 56, 445 (1934).
13. И. Кнулянец, З. Роговин, Ю. Рымашевская, Э. Хаит. ЖОХ 17, 987 (1947).
14. А. М. Бутлеров. ЖРФХО 5, 187, 302 (1873); 8, 279, 351 (1873); 9, 38 (1877); 11, 197 (1879); 14, 199 (1882); С. В. Лебедев, Е. П. Филопенко. Ber. 58, 163 (1925); С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянский. Ber. 63, 103 (1930); H. L. Fischer. Ind. Eng. Chem. 34, 202 (1942); Rubb. Age 51, 408 (1942).
15. И. Л. Кондаков. J. prakt. Chem. [2], 54, 109 (1901); Ученые записки Юрьевского университета, 1902, № 2.
16. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. Введение к изучению высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, М., 1946, стр. 23—25.
17. В. В. Коршак, К. К. Самплавская. ДАН СССР 59, 497 (1948).
18. Г. Штаудингер. Высокомолекулярные органические соединения. Л., 1935, стр. 153—224; H. Staudinger, A. Steinhöfer. Ann. 517, 35 (1935); П. П. Шорыгин, Н. В. Шорыгина. ЖОХ 5, 555 (1935); С. Медведев, П. Цейтлин. Acta physicochim. 20, 3 (1945); ЖФХ 18, 13 (1944).
19. С. В. Лебедев, Е. П. Филопенко. Ber. 58, 163 (1925); В. Н. Белов, Б. М. Лебедев. ЖОХ 11, 754 (1941); В. В. Коршак, К. К. Самплавская. ЖОХ 59, 497 (1948).
20. С. В. Лебедев, Е. П. Филопенко. Ber. 58, 163 (1925).
21. C. Hell, F. Wiegandt. Ber. 37, 1431 (1907).
22. J. F. Norris, R. Thomas, E. M. Brown. Ber. 43, 2958 (1910).
23. М. Львов. Ber. 11, 1258 (1878); М. Кучеров. Ber. 14, 1533 (1881); И. И. Остромысленский. ЖРФХО 44, 213 (1912); 47, 1915 (1911).
24. Савич. ЖРФХО 1860, 431.
25. А. Сабанеев. Ann. 178, 116 (1875); 216, 252 (1883); R. Anschütz. Ann. 221, 141 (1883).
26. А. Сабанеев. Ann. 178, 122 (1875); А. Сабанеев, П. Дворкович. Ann. 216, 280 (1883).

27. Н. Biltz. Ber. 35, 1530 (1902).
28. В. Г. Моор, Н. В. Стригалова, А. В. Фрост. ЖОХ 7 (69), 860 (1937); Н. Tropsch, C. I. Parrish, T. Egloff. Ind. Eng. Chem. 28, 581 (1936).
29. С. В. Лебедев, Е. П. Филоненко. Ber. 58, 163 (1925).
30. И. И. Остромысленский. ЖРФХО 48, 1192 (1916); П. И. Павлович. Пром. орг. хим. 2, 127 (1936); Ж. резин. пром. 12, 1041 (1935); М. Кучеров. Ber. 14, 1533 (1881); В. В. Коршак, В. А. Замятина. Ж. пр. хим. 14, 809 (1941); D. E. Baumann. Ann. 163, 317 (1872); H. Staudinger, M. Brunner, W. Feist. Helv. Chim. Acta 13, 805 (1930); C. S. Marvel, I. H. Sampel, M. F. Roy. J. Am. Chem. Soc. 61, 3241 (1939); H. Staudinger, J. Schneiders. Ann. 541, 151 (1939).
31. А. Е. Фаворский, И. Ж. Иоцич. ЖРФХО 30, 998 (1898); И. И. Остромысленский. ЖРФХО 48, 1136, 1150 (1916); H. Staudinger, W. Feist. Helv. Chim. Acta 18, 832 (1930).
32. E. Burk. Усп. хим. 8, 83 (1939); Ind. Eng. Chem. 30, 1054 (1938).
33. M. Mouneyrat. Bull. [3] 19, 182 (1898); H. J. Prins. J. prakt. Chem. [2] 89, 415 (1914).
34. E. L. Martin. Ам. пат. 2396713; Chem. Abstr. 40, 3936 (1946).
35. А. И. Лазарев, М. Ф. Сорокин. Хим. пром. № 4, 20 (1946); C. B. Jeltton. Plastics and Resins 5, № 5, 14 (1946); M. M. Renfrew, C. E. Lewis. Ind. Eng. Chem. 38, 870 (1946).
36. W. T. Miller, A. L. Dittmar, R. L. Ehrenfeld, M. Prober. Ind. Eng. Chem. 39, 333 (1947).
37. В. В. Коршак. Изв. АН СССР, ОХН 1949, 269.
38. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина. Химическая связь и строение молекул. Госхимиздат, М., 1946, стр. 228.
39. G. S. Whitby, W. Gallay. Can. J. Research. 6, 280 (1932).
40. В. В. Коршак, К. К. Самплавская. ДАН СССР 59, 497 (1947).
41. В. Н. Белов, Б. М. Лебедев. ЖОХ 11, 745 (1941).
42. A. E. Dunstan, E. Hague, R. Wheeler. J. Soc. Chem. Ind. 51, 131 (1932); Ind. Eng. Chem. 26, 307 (1934); М. В. Краузе, М. С. Немцев, Е. А. Соскина. ДАН СССР 2, 301 (1934); ЖОХ 5, 343, 356 (1935); А. Д. Петров, Л. И. Анцус, Е. А. Пожилцова. Ж. пр. хим. 5, 790 (1932).
43. А. И. Лазарев, М. Ф. Сорокин. Хим. пром. № 4, 20 (1946); F. Hahn, M. Macht, F. Fletcher. Ind. Eng. Chem. 37, 526 (1945).
44. С. В. Лебедев соотр. Ber. 63, 103, 1432 (1930); ЖОХ 4, 13 (1934); V. N. Ipratief, A. V. Grosse. Ind. Eng. Chem. 28, 461 (1936).
45. H. Staudinger, K. Frey, W. Starck. Ber. 60, 1782 (1927); W. H. McDowell, W. O. Kenyon. J. Am. Chem. Soc. 62, 416 (1940); С. Каменская, С. С. Медведев. Acta physicochim. 13, 565 (1940); C. S. Marvel, E. H. Riddle. J. Am. Chem. Soc. 62, 2666 (1940).
46. А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский. ЖОХ 13, 1 (1943); М. Ф. Шостаковский. ЖОХ 13, 674 (1943); ДАН СССР 41, 124 (1943); ЖОХ 14, 102 (1944); В. В. Коршак, В. А. Замятина. ЖОХ 15, 947 (1946).
47. П. П. Шорыгин, Н. В. Шорыгина. ЖОХ 5, 555 (1935).
48. H. Staudinger, W. Heyer. Ber. 67, 1164 (1934).
49. C. S. Marvel, J. H. Saunders, C. G. Overberger. J. Am. Chem. Soc. 68, 1085 (1946).
50. C. S. Marvel, J. H. Saunders, C. G. Overberger. J. Am. Chem. Soc. 68, 1088 (1946).
51. C. S. Marvel, R. E. Allen, C. G. Overberger. J. Am. Chem. Soc. 66, 475 (1944).
52. C. S. Marvel, C. G. Overberger. J. Am. Chem. Soc. 67, 2250 (1945); 68, 2106 (1946).
53. П. П. Шорыгин, Н. В. Шорыгина. ЖОХ 9, 845 (1939).
54. R. L. Frank, C. E. Adams и др. J. Am. Chem. Soc. 68, 1365 (1946).
55. С. Н. Ушаков, П. А. Матузов. ЖОХ 14, 120 (1944); Ж. пр. хим. 17, 435, 538 (1944); C. S. Marvel, G. E. Scherz. J. Am. Chem. Soc. 65, 2054 (1943).
56. C. S. Marvel, N. S. Moon. J. Am. Chem. Soc. 62, 54 (1940).
57. C. S. Marvel, C. G. Overberger, R. E. Allen, J. H. Saunders. J. Am. Chem. Soc. 68, 736 (1946).

58. C. S. Marvel, C. G. Overberger, R. E. Allen, H. N. Johnston, J. H. Saunderson, J. D. Young. *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 86 (1946).
59. A. B. Hersberger, J. C. Reid, R. G. Heiligmann. *Ind. Eng. Chem.* **37**, 1073 (1945).
60. М. М. Котон, А. П. Ватинова, Ф. С. Флоринский. *Ж. пр. хим.* **14**, 181 (1941).
61. H. J. Watermann, J. J. Leendette, A. C. Poorten. *Rec. trav. Chim.* **54**, 245 (1935).
62. F. R. Mayo, F. M. Lewis. *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1594 (1944); R. M. Fuoss, G. J. Cathers, *J. Polymer Science* **2**, 19 (1947).
63. J. I. Jones. *British Plastics* **18**, 286 (1946); А. И. Лазарев, М. Ф. Сорокин. *Хим. пром.* № **5**, 148 (1947).
64. D. D. Reynolds, W. O. Kenyon. *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 911 (1947).
65. J. Braun, G. Kirschbaum. *Ber.* **52**, 2261 (1920).
66. K. H. Meyer, H. Hopff. *Ber.* **54**, 2274 (1921).
67. K. H. Meyer. *Natural and Synthetic High Polymers*. N. Y.—London, 1942, стр. 118.
68. T. Timmell. *Tek. Tid.* **76**, 578 (1946); *Chem. Abstr.* **40**, 5693 (1946).
69. С. В. Лебедев и соавт. *ЖРХО* **42**, 949 (1910); **43**, 1124 (1911); **45**, 1925 (1913); С. В. Лебедев, С. Р. Сергиенко. *АН СССР* **3**, 79 (1935); *ЖОХ* **5**, 1839 (1935); С. В. Лебедев, М. А. Хохловкин, Л. И. Кулибина, В. П. Бегатова. *Синтетический каучук* **5**, 2 (1936); К. Березан, А. Добромыслова, Б. Догадкин. *Изв. АН СССР, серия химич.* **409** (1936); А. Абкин, С. Медведев. *ЖФХ* **13**, 705 (1939).
70. А. Е. Фаворский. *Изв. АН СССР* **979** (1937); С. В. Лебедев. *ЖРХО* **45**, 1249 (1913); И. Кондаков. *J. prakt. Chem.* (2), **64**, 109 (1901); C. Harries. *Ann.* **383**, 184 (1911); С. В. Лебедев. *ЖРХО* **42**, 949 (1910).
71. С. В. Лебедев, Н. А. Скавронская. *ЖРХО* **56**, 1249 (1913).
72. Н. Д. Зелинский, Я. И. Денисенко, М. С. Эвентова, С. Н. Хромов. *Синтетический каучук* № **4**, 11 (1933).
73. А. П. Терентьев, Л. А. Солохин. *Синтетический каучук* № **5**, 9 (1933); H. Staudinger, L. Lautenschlager. *Ann.* **188**, 1 (1931).
74. С. Медведев, М. Лазарева. *ЖФХ* **13**, 1389 (1939); W. H. Carothers, J. Williams, A. M. Collis, J. E. Kirby. *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 4203 (1931); W. H. Carothers, D. D. Coffmann. *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 4071 (1932).
75. W. H. Carothers. *Ind. Eng. Chem.* **26**, 30 (1934).
76. С. В. Лебедев, Б. К. Мережковский. *ЖРХО* **45**, 1249 (1913).
77. M. Sabatier, J. B. Senderens. *C. r.* **128**, 1173 (1899); **130**, 259, 1559 (1900); B. J. A. Nienwland, W. S. Calcoff, F. B. Downing, A. S. Carter. *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 4197 (1931).
78. F. G. Miller. *Helv. Ch. Acta* **8**, 826 (1925); F. Strauss, L. Kollek. *Ber.* **59**, 1664 (1926).
79. A. Baeyer. *Ber.* **18**, 2269 (1885).
80. И. Иоцич. *ЖРХО* **35**, 1269 (1903).
81. E. Ott, C. Dittus. *Ber.* **76**, 13, 180 (1943).
82. L. Mignonas, L. Saint Annon. *C. r.* **188**, 959 (1929).
83. А. Л. Клебанский, Ц. А. Дранильцина, И. М. Добромильская. *АН СССР* **2**, 229 (1935).
84. И. Н. Назаров. *Усп. хим.* **14**, 3 (1945).
85. J. Liebig. *Ann.* **14**, 140 (1835); V. Grignard, J. Reif. *Bull.* [4] **1**, 116 (1907); H. Pauly, K. Feuerstein. *Ber.* **62**, 309 (1929).
86. П. П. Шорыгин, В. В. Коршак. *Ber.* **68**, 840 (1935).
87. C. Moureaux, C. Dufraisse. *Bull.* [4], **31**, 1152 (1922); **35**, 1564, 1572, 1591 (1924); *Soc. Chem. Ind.* **47**, 819, 848 (1928); **48**, 736 (1928).
88. C. S. Marvel, C. L. Levesque. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 280 (1938); **61**, 3234 (1939).
89. H. Staudinger, B. Ritzenthaler. *Ber.* **67**, 1773 (1934).
90. T. Wagner-Jauregg. *Ber.* **63**, 3913 (1930).
91. А. А. Берлин. *Усп. хим.* **8**, 1850 (1939).
92. C. Mannich, D. Lammering. *Ber.* **55**, 3510 (1922).
93. G. W. Kahlbaum. *Ber.* **13**, 2348 (1860); **18**, 2108 (1885).
94. H. Staudinger, E. Trommsdorf. *Ann.* **502**, 201 (1933).
95. G. V. Schulz, A. Dinglinger. *J. prakt. Chem.* **157**, 15 (1949); J. H. Wakendale, M. G. Evans, J. K. Kilhonn. *J. Polymer Science* **1**, 466 (1946).
96. А. А. Берлин, И. Ф. Богданов. *ЖОХ* **17**, 1699 (1947).

197. А. Я. Дринберг, Ш. Н. Толант, Б. М. Фундылер. В сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 172.
98. J. Bertram, R. Kürsten. J. prakt. Chem. [2], 51, 325 (1895).
99. C. Mourén. Bull. [3], 9, 386, 413, 424 (1893).
100. C. K. Doscher, J. H. Kaul, G. O. Cragwall, W. H. Stabuer. Ind. Eng. Chem. 33, 315 (1941); W. Simpson. J. Soc. Chem. Ind. 65, 107 (1946).
101. Д. А. Кардашев, П. С. Лезнов, В. П. Нуждина. Хим. пром. № 2, 5 (1945).
102. P. L. Nichols, E. Janovsky. J. Am. Chem. Soc. 67, 46 (1945).
103. F. M. Lewis, D. Perkins. J. Ind. Eng. Chem. 15, 290 (1923).
104. С. Н. Ушаков, А. М. Итенберг. ЖОХ 7, 2495 (1937).
105. Ю. Вольнов, А. Реутт. ЖОХ 10, 1600 (1940).
106. J. H. S. Davis, A. E. Oxford. J. Chem. Soc. 1931, 224.
107. W. Norrish, A. Brokman. Proc. Roy. Soc. (London), A 163, 205 (1937).
108. F. Fechter, A. Brisswinger. Ber. 36, 1200 (1903).
109. E. Hallo. Ber. 61, 895 (1928).
110. R. L. Drew, W. N. Haworth. Soc. 1927, 775.
111. W. H. Carothers, F. J. van Natta. J. Am. Chem. Soc. 52, 314 (1930).
112. А. А. Волков, Б. Н. Меншуткин. ЖРФХО 30, 559 (1898).
113. J. Prochazka. Chem. Listy 37, 208 (1943).
114. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина. Химическая связь и строение молекул. Госхимиздат, М.—Л., 1946, стр. 257, 260, 262.
115. P. I. Flory. J. Polymer Science 2, 37 (1947).
116. L. K. Tong, W. O. Kenyon. J. Am. Chem. Soc. 67, 1278 (1945); 69, 1402, 2245 (1947).
117. A. Evans, E. Turrall. J. Polymer Science 2, 387 (1947).
118. С. В. Лебедев. Жизнь и труды. Изд. АН СССР, 1938, стр. 624.
119. С. В. Лебедев, Г. Коблянский, М. Хохловкин, Н. Куйбина, М. Гольдман. Труды опытного завода литер Б, 4, 46 (1935).
120. С. Лебедев, М. Хохловкин, А. Калачева. Ж. пр. хим. 9, 1605 (1935).
121. E. Roberts, A. F. Walton, J. A. Jessop. J. Polymer Science 2, 420 (1947).
122. M. Luschinsky. Z. phys. Chem. A 182, 384 (1938).
123. Г. Штаудингер. Высокомолекулярные органические соединения. ОНТИ, М., 1935, стр. 288.
124. G. Coldfinger, D. Josefowitz, H. Mark. J. Am. Chem. Soc. 65, 1432 (1943).
125. А. М. Хохловкин. В сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». Изд. АН СССР. М.—Л., 1949, стр. 339.
126. P. Flory. J. Am. Chem. Soc. 59, 249 (1937).
127. П. В. Зимаков. Окись этилена. Госхимиздат, М., 1946, стр. 27, 29.
128. H. Staudinger, R. Endle, J. Herold. Ber. 46, 2466 (1913).
129. В. Горяинов, А. Бутлеров. Ann. 169, 147 (1873); Ber. 6, 561 (1873); А. М. Бутлеров. Ann. 189, 44 (1877); Ber. 9, 1605 (1876).
130. С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянский. Ber. 63, 103, 1432 (1930).
131. С. В. Лебедев, Е. П. Филоненко. Ber. 58, 163 (1925); C. Hurd, L. U. Spence. J. Am. Chem. Soc. 51, 3561 (1929).
132. R. M. Thomas, T. C. Zimmer, L. B. Turner, R. Rosen, P. Frölich. Ind. Eng. Chem. 32, 299 (1940).
133. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. ОНТИ, 1933.
134. Н. Н. Семенов. Усп. хим. 5, 321 (1936).
135. С. С. Медведев. Пром. орг. хим. 3, 472 (1937).
136. Amer. pat. 2241321; 2241322; Chem. Abstr. 35, 5128, 5129 (1941).
137. H. Staudinger. Ber. 38, 1735 (1905); F. O. Rice, J. Greenberg. J. Am. Chem. Soc. 56, 2132 (1934).
138. H. Dostal, H. Mark. Z. phys. Chem. B 29, 299 (1935).
139. H. Mark, R. Raff. Z. phys. Chem. B 31, 275 (1936).
140. H. W. Melville. Proc. Roy. Soc., London. A 163, 511 (1937); 167, 99 (1938); 175, 392 (1940).
141. Г. Штаудингер. Высокомолекулярные органические соединения. ОНТИ, Л., 1935, стр. 223.
142. X. С. Багдасарьян. ЖФХ 18, 294 (1944).
143. H. S. Taylor, A. A. Vernon. J. Am. Chem. Soc. 53, 2527 (1931).
144. H. W. Melville. Trans. Rubber Industry 15, 209 (1939); Proc. Roy. Soc. 163, 511 (1937).
145. G. Gell. Trans. Far. Soc. 34, 712 (1938).

146. E. R. Blaet, B. E. Ostberg. *J. Polymer Res.* 1, 239 (1946).
147. X. C. Багдасарьян. В сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 339.
148. Л. Рубановский. *ЖФХ* 4, 431 (1933).
149. Н. Я. Демьянов, Н. Д. Прянишников. *ЖРФХО* 58, 462 (1926).
150. Н. Д. Прянишников. *Ber.* 61, 1358 (1928).
151. M. Berthelot. *C. r.* 111, 471 (1890); 126, 570 (1898).
152. Д. Н. Андреев. *Изв. АН СССР, ОХН* 1938, 1039; 1941, 297.
153. W. Szukiewicz, *Poczniki. Chem.* 13, 245 (1933).
154. G. Gockler, F. N. Martin. *Trans. Electrochem. Soc.* 74, prepar., 16, стр. 15 (1938).
155. W. D. Coolidge. *Science* 62, 441 (1925).
156. Б. Бызов. *ЖРФХО* 53, 166 (1922).
157. G. W. Heisig. *J. Am. Chem. Soc.* 55, 2304 (1933).
158. G. W. Heisig. *J. Am. Chem. Soc.* 53, 4460 (1931); 54, 2328 (1932).
159. Н. В. Шорыгина, Е. И. Петрова. *ЖОХ* 15, 173 (1945).
160. S. C. Lind, S. D. Bardwell. *Science* 62, 422 (1925).
161. R. Moens, A. Juliard. *Bull. Sci. Acad. Roy. Belg.* 13, 201 (1927).
162. C. Walling, E. R. Briggs. *J. Am. Chem. Soc.* 68, 1141 (1946).
163. С. В. Лебедев. *ЖРФХО* 41, 1818 (1909); 42, 726 (1910); 43, 1124 (1911).
164. О. Мамонтова, А. Абкин, С. Медведева. *ЖФХ* 1, 36 (1940).
165. Г. Штаудингер. *Высокомолекулярные органические соединения*. ОНТИ, Л., 1935, стр. 147.
166. W. Chalmers. *J. Am. Chem. Soc.* 56, 912 (1934).
167. H. Dostal. *Monatsh.* 67, 163 (1935); 69, 424 (1936); 70, 409 (1937).
168. G. Gell. *Trans. Far. Soc.* 32, 656 (1936).
169. G. Gell, E. K. Rideal. *Trans. Far. Soc.* 31, 969 (1936).
170. G. V. Schulz. *Z. phys. Chem. B* 30, 379 (1935).
171. G. V. Schulz, E. Husemann. *Z. phys. Chem.* 24, 187 (1936); P. Flory. *Ann. Chem. J.* 59, 204 (1937); H. Dostal, H. Mark. *R. Raff. Ind. Eng. Chem.* 29, 595 (1937).
172. H. Mark. *Chem. Weekblad* 33, 514 (1935).
173. С. Е. Н. Bawn. *Trans. Far. Soc.* 32, 178 (1936).
174. С. Медведев, О. Корицкая, Е. Алексеева. *ЖФХ* 17, 398 (1943).
175. M. S. Kharasch, E. V. Jensen, W. H. Urry. *J. org. Chem.* 10, 386 (1945); M. S. Kharasch, H. C. McBay, W. H. Urry. *J. org. Chem.* 10, 394 (1945).
176. И. И. Остромысленский. *ЖРФХО* 47, 1472, 1928 (1915).
177. В. Баландина, К. Березан, А. Добромыслова. Б. Догадкин. *Изв. АН СССР, серия VII*, 1936, 397.
178. G. V. Schulz, G. Wittig. *Naturwiss.* 1, 27, 387 (1939).
179. А. Кракау. *ЖРФХО* 10, 238 (1878).
180. E. H. Farmer. *Trans. Far. Soc.* 38, 340 (1942).
181. А. Абкин, С. Медведев. *Trans. Far. Soc.* 23, 286 (1936); *ЖОХ* 13, 705 (1939).
182. C. C. Price. *Advancing Front in Chemistry*, vol. 5, 1945, стр. 39.
183. H. M. Hulburt, R. A. Harman, A. V. Tobolsky, H. Eyring. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 44, 371 (1943); R. A. Harman, H. Eyring. *J. Chem. Phys.* 10, 557 (1942).
184. H. M. Hulburt, H. Eyring. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 44, 371 (1943); C. C. Price. Там же 44, 351 (1943).
185. А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов. *ЖОХ* 2, 348, 368, 371 (1932); D. V. Sickmann, O. K. Rice. *J. Chem. Phys.* 4, 608 (1936).
186. P. L. Cramer. *J. Am. Chem. Soc.* 56, 1234 (1934).
187. H. Wieland, S. Schapiro, H. Metzger. *Ann.* 513, 99 (1934).
188. С. Медведев, О. Корицкая, Е. Алексеева. *ЖФХ* 17, 398 (1943); M. S. Kharasch, H. C. Brown. *J. Am. Chem. Soc.* 61, 3432 (1939); M. S. Kharasch, S. S. Kane, H. C. Brown. Там же 53, 526 (1941).
189. I. W. Breitenbach, A. Springer, E. Abrachaczik. *Osten. Chem. Ztg.* 41, 182 (1938).
190. C. C. Price, R. W. Kell, E. Krebs. *J. Am. Chem. Soc.* 64, 1103 (1942); C. C. Price, Tate. *Ibid.* 65, 517 (1943); P. D. Bartleff, Cohen. *J. Am. Chem. Soc.* 65, 543 (1943); Blomquist, Johnson, Sykes. Там же 65, 2443 (1943).
191. A. Katchalsky, H. Wechsler. *J. Polymer Res.* 1, 229 (1946).

192. H. F. Pfann, D. J. Salley, H. Mark. J. Am. Chem. Soc. **66**, 983 (1944).
193. H. F. Pfann, V. Z. Williams, H. Mark. J. Polymer Res. **1**, 14 (1946).
194. М. Ф. Шостаковский. В сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 40.
195. P. Bartlett, K. Nozaki. J. Am. Chem. Soc. **69**, 2299 (1947).
196. C. Koningsberger, G. Salomon. J. Polymer Science **1**, 200 (1946).
197. D. E. Strain. Ind. Eng. Chem. **30**, 345 (1938).
198. К. Березан, А. Добромыслова, Б. Дюгадкин. Изв. АН СССР, серия VII, 1936, 409.
199. Т. И. Юрженко. В сб. «Труды третьей конференции по высокомолекулярным соединениям». М., 1948, стр. 109.
200. H. G. Grimm, R. Brill, C. Hermann, C. Peters. Naturwissenschaften. **26**, 29, 479 (1938); Ann. phys. **34**, 393 (1939).
201. Ф. С. Ромм. ЖОХ, **10**, 1784 (1940).
202. М. Ф. Шостаковский. В сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 43.
203. С. С. Медведев. Trans. Far. Soc. **32**, 411 (1936); С. С. Медведев, О. Корицкая, Е. Алексеева. ЖФХ **17**, 391 (1943); С. С. Медведев, П. Цейтлин. ЖФХ **18**, 13 (1944).
204. С. Е. Бреслер. В сб. «Труды первой и второй конференций по высокомолекулярным соединениям». Изд. АН СССР, М., 1945, стр. 17.
205. J. Abere, G. Coldfinger, H. Mark, H. Natus. Ann. N. Y. Acad. Sci. **14**, 267 (1943); C. C. Price. Там же **44**, 351 (1943); H. M. Hulburt, R. S. Harmon, A. V. Tobolsky, H. Eyring. Там же **14**, 371 (1943).
206. С. Медведев, С. Каменская. Acta physicochim. **13**, 565 (1940).
207. J. Harmon. Анг. пат. 2396261; Chem. Abstr. **40**, 3466 (1946).
208. F. A. Ford. Ам. пат. 2394761; Chem. Abstr. **40**, 2469 (1946).
209. J. Risi, G. Gavin. Can. J. Research **14**, 255 (1936).
210. Nozaki. J. Polymer Science **1**, 454 (1946).
211. F. K. Mayo, M. Lewis, C. Walling. J. Am. Chem. Soc. **70**, 1529 (1948).
212. С. С. Медведев, О. М. Корицкая, Е. П. Алексеева. ЖФХ **17**, 398 (1943).
213. C. Walling, E. Briggs. J. Am. Chem. Soc. **68**, 1141 (1946).
214. X. С. Багдасарьян. ЖФХ **18**, 294 (1944).
215. А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев. В сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 56.
216. J. Williams. J. Chem. Soc., London, 775 (1940).
217. D. D. Eley, D. C. Pepper. Trans. Far. Soc. **43**, 112 (1947).
218. А. М. Бутлеров. Ann. **189**, 44 (1877); Ber. **9**, 1605 (1876).
219. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. Синтез и исследования высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 136.
220. B. W. H. Hunter, R. V. John. J. Am. Chem. Soc. **55**, 1248 (1933).
221. K. Ziegler, F. Grössmann, H. Kleiner, O. Schafer. Ann. **473**, 1 (1929).
222. K. Ziegler, H. Kleiner, F. Dersch, H. Wolltham. Ann. **473**, 57 (1929), 511, 1 (1934).
223. H. C. Whitmore. Ind. Eng. Chem. **26**, 94 (1934).
224. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. Синтез и исследования высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 136.
225. М. Ф. Шостаковский. В сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 37.
226. М. Ф. Шостаковский. Изв. АН СССР, ОХН **1943**, 456; ЖОХ **13**, 674 (1943).
227. Г. Штаудингер. Высокомолекулярные органические соединения. ОНТИ, Л., 1935, стр. 256.
228. L. M. Carruthers, R. G. Norrish. Trans. Far. Soc. **32**, 195 (1936).
229. J. Prochazka. Chem. Abstr. **40**, 2113 (1946).
230. H. Mark. Allgemeine Grundlagen der hochpolymeren Chemie. Leipzig, 1940, стр. 317—320.
231. С. В. Лебедев, М. А. Хохловкин, Н. И. Кулибина, А. П. Бегатова. Ж. пр. хим. **7**, 130 (1936); Синтетический каучук **5**, № 1, 2 (1936).
232. Г. Г. Коблянский, К. Б. Пиотровский. Синтетический каучук **5**, № 3, 3 (1936).
233. М. А. Хохловкин. Синтетический каучук **5**, № 4, 12 (1936).

234. С. Медведев, П. Цейтлин. ЖФХ 18, 13 (1944).
235. G. V. Schulz, E. Husemann. Z. phys. Chem. B 36, 194 (1937); B 39, 246 (1938).
236. M. W. Perrin. Trans. Far. Soc. 35, 1064 (1939).
237. P. W. Bridgman, J. B. Conant. Proc. Nat. Acad. Sci. 15, 680 (1929); G. Tammann, A. Pape. Z. anorg. allg. Chem. 200, 113 (1931); I. B. Conant, W. Peterson. J. Am. Chem. Soc. 54, 628 (1932); I. B. Conant, C. O. Tongberg. J. Am. Chem. Soc. 52, 1609 (1930); E. W. Fawcett, R. O. Gibson. J. Chem. Soc. 1934, 598; G. L. Schapiro, Leinstein. Newitt. J. Chem. Soc. 1937, 1784.
238. H. W. Starkweather. J. Am. Chem. Soc. 56, 1870 (1934).
239. Н. Д. Зелинский. Л. Ф. Верещагин. Изв. АН СССР, ОХН 1945, 44.
240. Л. Верещагин, В. Деревицкая, З. Роговин. ЖФХ 21, 233 (1947).
241. H. Staudinger, A. Schwalbach. Ann. 488, 39 (1931); ср. Skirrow. Chem. Ind. 1938, 1117.
242. H. Staudinger, E. Trommsdorf. Ann. 502, 208 (1933).
243. H. Staudinger. Helv. Chim. Acta 12, 935 (1929).
244. A. Springer. Kautschuk 1938, 139, 197, 210, 219.
245. Б. В. Бызов. Ж. пр. хим. 6, 1072 (1933); М. А. Лурье, В. А. Игнатюк. Синтетический каучук 1, № 13, 12 (1932).
246. Н. Баландина, К. Березан, А. Добромыслова, Б. Догадкин. Изв. АН СССР, сер. VII, 1936, 423.
247. R. L. Frank и др. Ind. Eng. Chem. 39, 887, 893 (1947).
248. J. W. Breitenbach, K. Horeischy. Ber. 74 B, 1386 (1941); J. W. Breitenbach. Ber. 75 B, 505 (1942); W. Kern, K. Feuerstein. J. prakt. Chem. 158, 1861 (1941).
249. Fiser, Oxford. J. Am. Chem. Soc. 64, 2060 (1942); Fiser, Clap, R. Daudt. Там же 64, 2052 (1943).
250. Foord. J. Chem. Soc. 1940, 48.
251. C. C. Price, D. A. Durham. J. Am. Chem. Soc. 65, 757 (1943); C. C. Price. Там же 65, 2380 (1943).
252. J. Goldfinger, J. Skeist, H. Mark. J. Phys. Chem. 47, 578 (1943).
253. А. Л. Клебанский, Р. М. Сорокина. Труды третьей конференции по высокомолекулярным соединениям. М., 1947, стр. 10.
254. А. И. Савельев, О. Т. Арбидан, А. В. Златогурский. Синтетический каучук 5, № 14, 10 (1936).
255. J. W. Williams, H. Q. Walker. Ind. Eng. Chem. 25, 199 (1933).
256. М. А. Лурье, М. Н. Марушкин, Н. М. Афанасьев, А. Т. Пименов. Синтетический каучук 3, № 6, 6 (1934).
257. M. S. Kharasch, W. Nudenberg, E. V. Jensen, R. E. Fischer, D. L. Mayfield. Ind. Eng. Chem. 39, 830 (1947).
258. F. A. Bovey, J. M. Kolthoff. J. Am. Chem. Soc. 69, 2143 (1947).
259. М. Ф. Маргаритов. В сб. «Высокомолекулярные соединения», вып. 8, Госхимиздат, 1949, стр. 35.
260. С. Каменская, С. Медведев. ЖФХ 14, 922 (1940).
261. С. Медведев, О. Корицкая, Е. Алексеева. ЖФХ 17, 391 (1943).
262. G. V. Schulz, Dinglinger, E. Husemann. Z. phys. Chem. B 43, 385 (1939).
263. C. C. Price, C. E. Adams. J. Am. Chem. Soc. 67, 1674 (1945).
264. F. J. Kolthoff, Harries. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 18, 161 (1946).
265. W. V. Smith. J. Am. Chem. Soc. 68, 2059, 2064, 2069 (1946).
266. H. R. Snyder, I. M. Stewart, R. E. Allen, R. J. Dearborn. J. Am. Chem. Soc. 68, 1422 (1946).
267. B. R. Mozingo, D. E. Wolf, S. A. Harries, K. Folkers. J. Am. Chem. Soc. 65, 1013 (1943).
268. H. Staudinger, A. Schwalbach. Ann. 488, 33 (1931).
269. H. Staudinger, H. W. Kohlschutter. Helv. Chim. Acta 64, 2091 (1931).
270. H. Staudinger, E. Urich. Helv. Ch. Acta 62, 1127 (1929).
271. C. E. Barnes. J. Am. Chem. Soc. 67, 217 (1945).
272. А. Н. Бах. Усп. хим. 3, 177 (1934).
273. E. H. Farmer, H. P. Koch, D. A. Sutton. J. Chem. Soc. 1943, 541.
274. E. H. Farmer. J. Chem. Soc. 1942, 121, 139.
275. F. A. Bovey, I. M. Kolthoff. J. Am. Chem. Soc. 69, 2143 (1947).
276. H. Staudinger. Ber. 63, 105 (1930).

277. J. L. Bolland, G. Gee. Trans. Far. Soc. **42**, 236 (1946).
278. С. Медведев, П. Цейтлин. Acta physicochim. **20**, 3 (1945).
279. Synthetic Resins and allied Plastics. Ed. R. S. Morrel, II Изд., Oxford University Press, London, 1943, стр. 427.
280. A. V. Tobolsky, K. Mesobrian. J. Am. Chem. Soc. **67**, 785 (1945); E. H. Farmer, A. Sundhalingham. J. Chem. Soc. **1943**, 125.
281. В. Соломина. ЖРФХО, **30**, 826 (1898).
282. B. W. F. Seyer, E. G. King. J. Am. Chem. Soc. **55**, 3140 (1933); D. S. Frederick, H. D. Cogan, C. S. Marvel. J. Am. Chem. Soc. **56**, 1815 (1934); C. S. Marvel, F. J. Glovis. J. Am. Chem. Soc. **60**, 2622 (1938); M. S. Kharasch, E. Sternfeld. J. Am. Chem. Soc. **62**, 2559 (1940).
283. H. Hoff. Angew. Chem. **51**, 432 (1938).
284. E. R. Weidlein. Chem. Eng. News **24**, 771 (1946).
285. J. B. Rust. Ind. Eng. Chem. **32**, 64 (1940).
286. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская. ЖОХ **17**, 122 (1947).
287. М. Ф. Шостаковский. В сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». Изд. АН СССР. М.—Л., 1949, стр. 42.
288. F. M. Lewis, F. R. Mayo, W. F. Hulse. J. Am. Chem. Soc. **67**, 1701 (1945).
289. C. C. Price. J. Polymer Res. **1**, 84 (1946).
290. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев. ДАН СССР **56**, 177 (1947).
291. А. Абкин, С. Медведев, Л. Гиндин. В сб. «Труды третьей конференции по высокомолекулярным соединениям». М., 1948, стр. 29.
292. С. О. Сигме, S. D. Douglas. Ind. Eng. Chem. **33**, 1123 (1936).
293. W. C. Goggin, R. D. Lowry. Ind. Eng. Chem. **33**, 327 (1942).
294. K. H. Meyer. Natural and Synthetic High Polymer. N. Y., 1942, стр. 106.
295. П. И. Павлович. В сб. «Труды третьей конференции по высокомолекулярным соединениям». М., 1948, стр. 40.
296. Там же, стр. 42.
297. Там же, стр. 43.
298. C. S. Marvel, Jokes, Mastin, Schertz. J. Am. Chem. Soc. **64**, 2356 (1942).
299. H. Staudinger, E. Schneiders. Ann. **541**, 151 (1939).
300. T. Alfrey, J. G. Harrison. J. Am. Chem. Soc. **68**, 299 (1946).
301. E. Dyer, D. Munroe. J. Am. Chem. Soc. **68**, 2726 (1946).
302. И. П. Лосев. Пром. орг. хим. **12**, 654 (1940).
303. Б. Н. Рutowский, Г. С. Гончаров. Ж. пр. хим. **14**, 542 (1944); Б. Н. Рutowский, Н. И. Якобсон. Ж. пр. хим. **14**, 528 (1941); C. S. Marvel, R. L. Frank. J. Am. Chem. Soc. **64**, 1675 (1942).
304. H. Staudinger, E. Husemann. Ber. **68**, 1618 (1935).
305. А. А. Берлин. Усп. хим. **9**, 664 (1940).
306. С. Н. Ушаков. В сб. «Труды первой и второй конференций по высокомолекулярным соединениям». 1945, стр. 35.
307. Англ. пат. 340004; фр. пат. 683984.
308. П. В. Жаворонков. Каучук и резина **4**, № 11, 10 (1940).
309. И. А. Волжинский, Г. М. Коган, О. М. Неймарк. Синтетический каучук **5**, № 11, 4 (1936).
310. С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянский. Ber. **63**, 103 (1930).
311. Я. М. Слободин, Ф. Ю. Рачинский. ЖОХ **17**, 37 (1947).
312. Г. Эглофф, Р. Э. Шаад, Ч. Д. Лоури, Г. Т. Болльман, Б. Левинсон. Разложение и полимеризация углеводов (пер. с англ.). ОНТИ, Л., 1935.
313. П. И. Павлович. Пром. орг. хим. **2**, 127 (1936); Ж. резин. пром. **12**, 1041 (1937).
314. H. Staudinger, W. Frost. Ber. **68**, 2351 (1935).
315. W. H. Hohenstein, G. Siggia, H. Mark. India Rubbe J. **111**, 173 (1944).
316. W. R. Hohenstein, Vingiello, H. Mark. India Rub. World. **110**, 291 (1944).
317. W. R. Hohenstein, H. Mark. J. Polymer Science **1**, 127 (1946).
318. W. R. Hohenstein, H. Mark. J. Polymer Science **1**, 549 (1946).
319. А. И. Юрженко. В сб. «Труды третьей конференции по высокомолекулярным соединениям». Изд. АН СССР, М., 1947, стр. 54.
320. С. С. Воюцкий, Е. И. Дзядель. Колл. журн. **7**, 238 (1941).
321. С. С. Воюцкий, М. А. Зайцева. Усп. хим. **16**, 69 (1947).
322. С. С. Воюцкий. Коллоидная химия синтетических латексов. Гизлегпром, М.—Л., 1946.

323. C. F. Fryling. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **16**, 1 (1944); C. F. Fryling, E. W. Harrington. Ind. Eng. Chem. **36**, 114 (1944).
324. H. Fikentscher. Angew. Chem. **51**, 433 (1934).
325. G. M. Barnett, W. H. Melville. Nature **156**, 661 (1945).
326. А. Юрженко. ЖОХ **16**, 1171 (1946).
327. П. И. Павлович. В сб. «Труды третьей конференции по высокомолекулярным соединениям». М., 1948, стр. 58.
328. С. Л. Талмуд, Р. М. Гальдинг, В. Я. Альдакушкин. ЖОХ **17**, 715 (1947).
329. L. W. Rainard. J. Polymer Science **2**, 16 (1947).
330. N. L. Semon. Chem. Eng. News. **21**, 1613 (1943).
331. I. M. Kolthoff, W. E. Harries. J. Polymer Science **2**, 41, 49 (1947).
332. McBain. Advances in Colloid Science, vol. I (1942); McBain, O'Connor. J. Am. Chem. Soc. **62**, 2855 (1940).
333. McBain. Nature **145**, 702 (1940); J. McBain, McBain. J. Am. Chem. Soc. **58**, 2610 (1936).
334. С. С. Воюцкий, Е. И. Дзядель. Колл. журн. **7**, 238 (1941).
335. W. D. Harkes, R. S. Stearus. J. Chem. Phys. **14**, 215 (1946).
336. А. И. Юрженко. ЖФХ **19**, 152 (1945).
337. G. Siggia, W. Hohenstein, H. Mark. India Rub. J. **111**, 432 (1945).
338. П. М. Хомиковский. ДАН СССР **60**, 615 (1948).
339. П. М. Хомиковский, Е. В. Заболотская, С. С. Медведев. В сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 53.
340. С. С. Медведев, О. М. Корицкая, Е. Н. Алексеева. ЖФХ **17**, 391 (1943).
341. П. С. Шанторович, С. С. Медведев. ЖФХ **21**, 1163 (1947).
342. Б. Догадкин и др. Изв. АН СССР, серия химич. **1936**, 397, 409, 424.
343. А. Юрженко, Минц. ДАН СССР **47**, 106 (1945); **50**, 339 (1947); А. Юрженко, Колечкова. ДАН СССР **47**, 354 (1945).
344. V. D. Harkins, J. Chem. Phys. **14**, 47 (1946); Stearns, W. D. Harkins. J. Chem. Phys. **14**, 214, 215 (1946).
345. Б. Н. Рutowский, А. А. Берлин, К. Забырина, ЖОХ **11**, 550 (1941).
346. McBain, Richards. Ind. Eng. Chem. **38**, 742 (1946).
347. П. М. Хомиковский. В сб. «Высокомолекулярные соединения», вып. 7, 1948, стр. 1; вып. 8, 1949, стр. 1.
348. Б. Н. Рutowский, Г. С. Гончаров, Я. Г. Муравин. Хим. пром. № 3, 11 (1949).
349. G. M. Kline, G. M. Rooney, Grawford, J. Curts. Mod. Plast. **24**, № 11 (1947).
350. T. Goldfinger, K. E. Lauterbach. J. Polymer Science, **3**, 145 (1948).
351. S. G. Cohen, J. Am. Chem. Soc., **67**, 17 (1945).
352. R. D. Thomson. Ind. Eng. Chem. **41**, 986 (1949).
-

Глава VIII

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Синтез высокомолекулярных соединений из низкомолекулярных веществ может быть осуществлен двумя путями, а именно: при помощи процесса полимеризации или процесса поликонденсации. Термин поликонденсация стал употребляться сравнительно недавно, хотя ряд реакций этого типа известен уже не один десяток лет. Так, еще Бутлеров ¹ в 1859 г., изучая реакцию иодистого метилена с окисью серебра, обнаружил, что при этом имеет место образование полиоксиметилена — простейшего представителя ряда простых полиэфиров.

Меншуткин ² в 1881 г. впервые изучил кинетику процесса поликонденсации этиленгликоля с янтарной кислотой и тем положил начало применению кинетических методов в области поликонденсации.

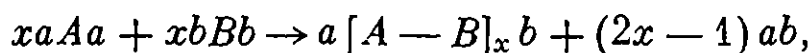
Такой продукт поликонденсации, как фенолформальдегидная смола, известен свыше 40 лет. Этот продукт до настоящего времени является важным материалом для производства прессованных пластмассовых изделий. Вслед за фенолформальдегидными смолами следуют такие продукты поликонденсации, как мочевиноформальдегидные, меламинформальдегидные, анилинформальдегидные, алкидные смолы, различного вида тиоколы, полиэферы, полиамиды и многие другие, число которых день ото дня увеличивается.

Широкое использование этих продуктов в промышленности сопровождалось развитием методов синтеза, и в настоящее время эта область получила весьма большое развитие и обогатилась рядом новых представителей. Развитие процессов поликонденсации привело к тому, что этим путем могут быть синтезированы почти все известные в настоящее время классы высокомолекулярных соединений, а для некоторых из них это единственный путь синтеза.

Уровень развития, достигнутый этой областью, позволяет в настоящее время сделать попытку рассмотреть с единой точки зрения весь научный материал, который уже накопился в литературе, и сделать попытку показать те общие закономерности, которыми управляется течение процессов поликонденсации.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Поликонденсацией называется процесс образования высокомолекулярных соединений из низкомолекулярных исходных веществ, который сопровождается одновременным выделением какого-либо низкомолекулярного продукта (воды, спирта, галогидоводорода, галогенида металла, аммиака, бензола и т. п.). ³ В общем виде процесс поликонденсации можно изобразить следующей схемой:

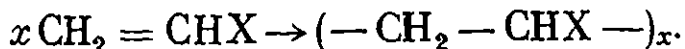


где A и B — соответствующие радикалы, a и b — функциональные группы, ab — низкомолекулярный продукт.

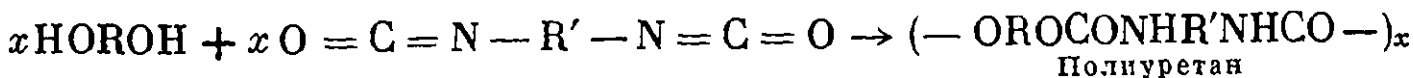
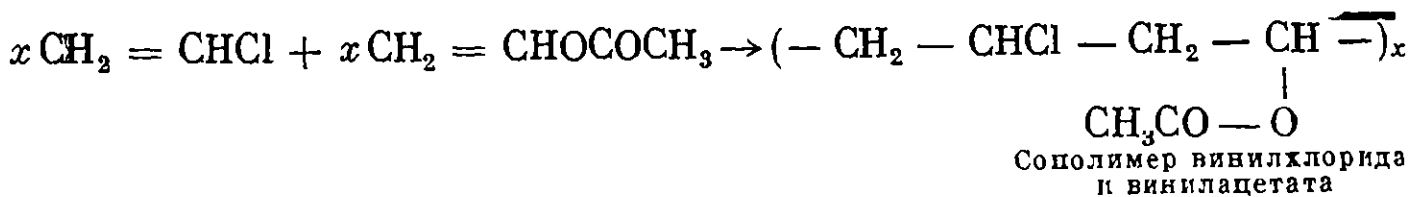
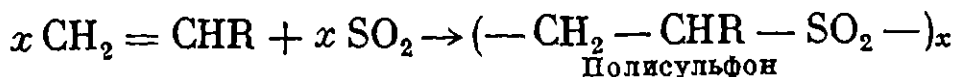
Следовательно, понятие поликонденсации объединяет ряд химических реакций, для которых общим является образование наряду с высокомолекулярными веществами и низкомолекулярного продукта. Иными словами, к этому типу будут принадлежать те химические реакции, которые по своей природе являются обменными реакциями. Это обстоятельство, как мы покажем далее, определяет весь характер взаимодействия реагирующих веществ и основные закономерности поликонденсационного равновесия. Все закономерности процесса поликонденсации резко отличают его от другого процесса, широко используемого для получения высокомолекулярных соединений, а именно, от ранее рассмотренного процесса полимеризации.

Вследствие этого необходимо подчеркнуть те различия, какие имеются между этими двумя процессами, тем более, что и до настоящего времени нет полного единомыслия среди ученых в том смысле, какой вкладывается в слова полимеризация, конденсация и тем более поликонденсация, и этот вопрос продолжает быть предметом обсуждения. Поликонденсация и полимеризация представляют название тех двух групп химических реакций, которые применяются для получения высокомолекулярных соединений. Эти реакции являются частными случаями тех двух основных типов реакций, на которые можно разбить все превращения в органической химии: это реакции присоединения и реакции замещения.

Полимеризация представляет частный случай реакции присоединения, когда большое число одинаковых или разных молекул присоединяются друг к другу. Поликонденсация представляет частный случай реакции замещения, в которой оба реагирующих компонента являются не менее чем бифункциональными веществами. Таким образом, продукт реакции полимеризации — полимер и исходное вещество — мономер находятся друг от друга в определенной генетической связи, а именно: полимер образуется за счет соединения большого числа молекул мономера друг с другом. Поэтому иногда, но не всегда, полимер может быть превращен в мономер посредством его деполимеризации; это зависит от строения полимера, его термической устойчивости и возможности побочных превращений. Полимеризация обычно представляет необратимый процесс, в то время как поликонденсация включает обратимые равновесные реакции. Наконец, основные отличия этих обоих процессов заключаются в том, что элементарный состав мономера и продукта его полимеризации один и тот же:

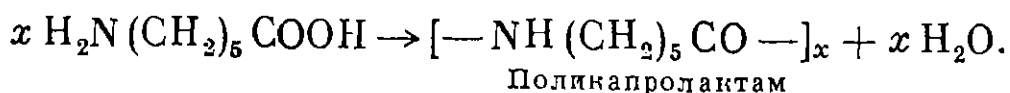
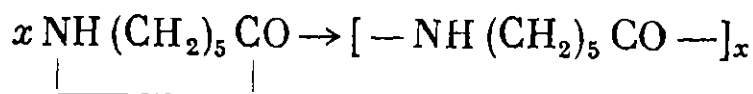
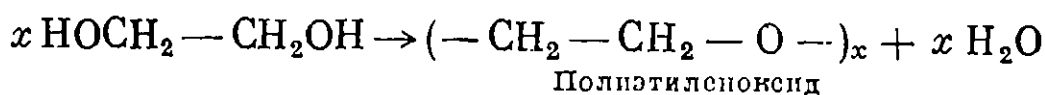
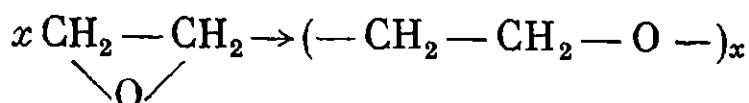
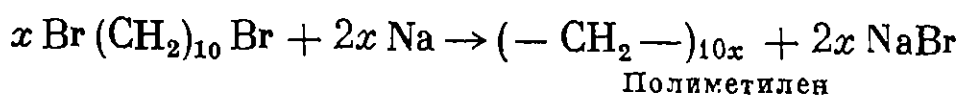
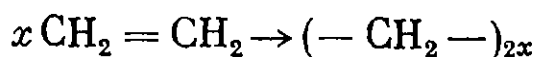


Это справедливо даже для случая совместной полимеризации, как можно видеть на примере следующих реакций:



Очевидно, что в этих случаях состав образующихся полимеров будет такой же, как и состав той исходной смеси, из которой они получились.

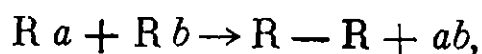
В противоположность этому высокомолекулярные вещества, получаемые посредством поликонденсации, имеют иной состав, чем те исходные вещества, из которых они получились, вследствие того, что часть исходного вещества отщепляется в виде воды, галоидоводорода и тому подобных низкомолекулярных соединений. Таким образом, отличие полимеризации и поликонденсации заключается в закономерностях процессов и в химической природе исходных веществ, а не в природе образующихся высокомолекулярных соединений. В настоящее время мы знаем уже немало примеров, когда одно и то же высокомолекулярное вещество может быть получено и тем и другим способом; в качестве примеров можно указать на полиметилен, полиэтиленоксид, поликапролактан, поликапролактон и другие, которые, как это показано на следующих уравнениях, образуются в зависимости от природы исходных веществ как посредством полимеризации, так и при помощи поликонденсации:



В связи с этим следует отметить полную нецелесообразность употребления предложенного Карозерсом⁴ названия «конденсационная полимеризация», которым он обозначал реакции получения высокомолекулярных соединений, содержащих в своей цепи атомы кислорода, азота и других элементов, т. е. тех соединений, которые в настоящее время принято обозначать как гетероцепные высокомолекулярные соединения. Ясно, что применение предложенного Карозерсом термина «конденсационная полимеризация» ничего, кроме излишней путаницы, дать не может, так как на приводимых выше примерах было ясно показано коренное различие этих двух процессов и возможность получения таких веществ как при помощи поликонденсации, так и при помощи полимеризации.

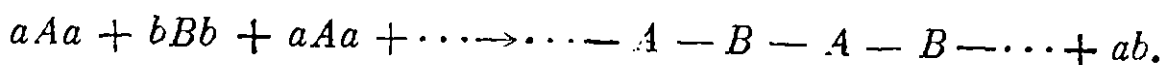
2. РАЗНОВИДНОСТИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Как видно из определения, процесс поликонденсации включает в себя ряд химических реакций конденсационного типа. Общим для них является возникновение новых связей между двумя остатками и выделение второго продукта (вода, хлористый водород и т. п.)³



где ab — H_2O , HX и т. п.

Единственное ограничение для исходных продуктов — наличие не менее двух функциональных групп, благодаря чему процесс может развиваться без ограничений в обе стороны



Таким образом, в реакции поликонденсации, в зависимости от строения исходных продуктов, могут быть представлены различные химические процессы, из которых важнейшими являются следующие: 1) этерификация; 2) амидирование; 3) алкилирование; 4) сульфидирование; 5) ангидризация.

Для иллюстрации этих процессов в табл. 61 приведены соответствующие функциональные группы, взаимодействие которых имеет место в реакции поликонденсации.

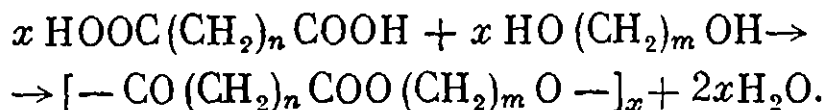
Для каждого из этих процессов возможно большое число вариантов в зависимости от строения исходных продуктов и от тех комбинаций, в каких они могут встречаться. Так, реакция этерификации, приводящая к образованию полиэфира, может быть осуществлена между дикарбо-

Таблица 61

Перечень функциональных групп и типов образующихся соединений

Функциональные группы		Тип образующегося соединения	Примечание
первая	вторая		
— OH	HOOC —	Полиэфир (сложный)	Под влиянием металлического натрия, магния и других металлов В присутствии хлористого алюминия, хлорного железа и тому подобных катализаторов
— OH	HO —	Полиэфир (простой)	
— OH	O = CH —	Полиацеталь	
— NH ₂	HOOC —	Полиамид	
— CHO	H ₂ N —	Полиамид (мочевиноформальдегидная смола)	
— Br	Br —	Углеводород	
— Cl	H — Ar	Углеводород	
— MgX	O = CH —	Полимерный спирт	
CH ₂ = O	H — Ar — OH	Полифенол (фенолформальдегидная смола)	
Cl	Na ₂ S ₄	Полисульфид (тиокол)	

новой, трикарбоновой или поликарбоновой кислотой, с одной стороны, и гликолем, глицерином или многоосновным спиртом, с другой стороны.



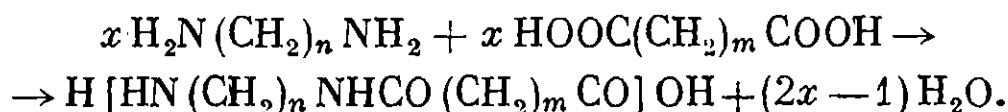
Но наличие двух компонентов не обязательно. Так, оксикислоты могут конденсироваться сами с собой, также образуя полиэфиры



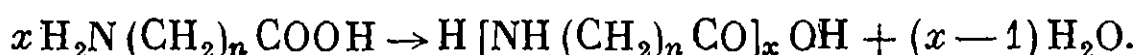
Возможна также этерификация (образование простого эфира) и при отщеплении воды от одних молекул гликоля, глицерина и тому подобных гидроксилсодержащих соединений, в результате чего будет иметь место образование полимерного простого эфира



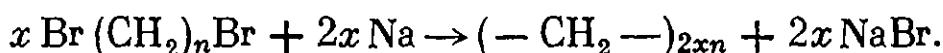
Процесс амидирования, в результате которого получается полиамид, может быть осуществлен посредством взаимодействия диаминов или полиаминов с ди- или поликарбоновыми кислотами.



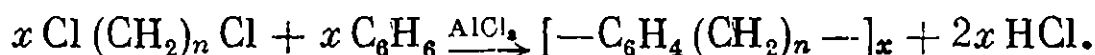
Возможно также амидирование при нагревании одной лишь аминокислоты



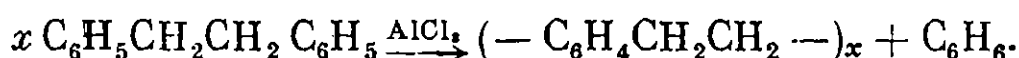
Реакция алкилирования может быть осуществлена в нескольких вариантах в зависимости от природы исходных продуктов. Так, при взаимодействии дигалоидопроизводных с металлическим натрием получают полиметилены



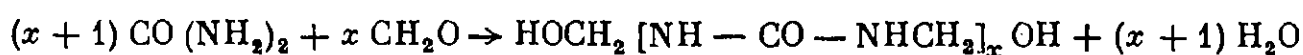
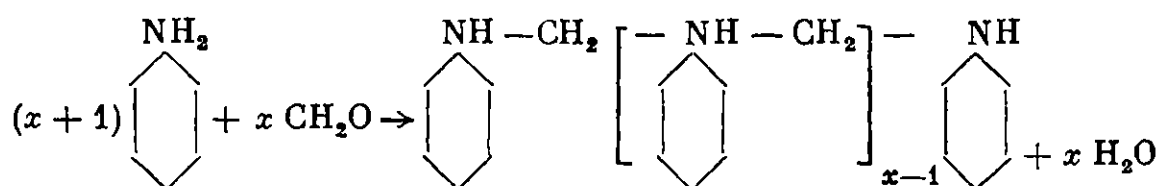
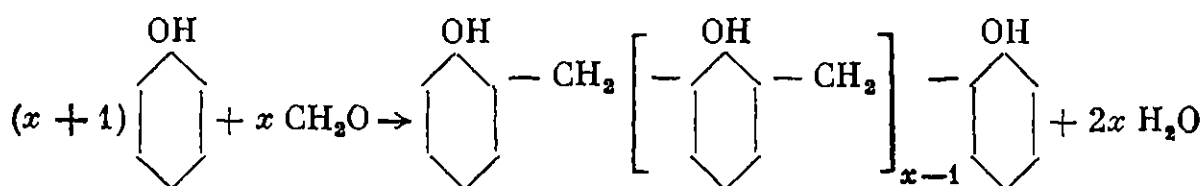
В присутствии хлористого алюминия дигалоидопроизводные могут конденсироваться с бензолом



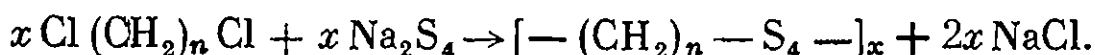
Некоторые углеводороды в присутствии этого катализатора также способны к поликонденсации. Так, симм. дифенилэтан при нагревании с хлористым алюминием в результате реакции переарилрования легко образует полифениленэтил, отщепляя бензол¹⁴⁰



К этому же типу принадлежит реакция алкилирования фенолов, анилина и мочевины и тому подобных соединений, происходящая при действии на них формальдегида и других альдегидов



Сульфидирование происходит при взаимодействии дигалоидопроизводных с сернистыми щелочами



3. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ИХ СПОСОБНОСТЬ К ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Систематического исследования по вопросу о влиянии строения исходных веществ на их способность к поликонденсации до сих пор еще не было проведено. Литературные данные по этому вопросу имеют весьма относительную ценность, так как опыты редко ставились в одинаковых условиях с учетом влияния различных чисто физических и физико-химических факторов, роль которых в процессах поликонденсации очень велика, как будет показано далее. Вследствие этого к литературным данным необходимо критическое отношение. С учетом этих замечаний следует рассматривать данные табл. 62—73 о поликонденсации различных веществ.

Пользуясь этими таблицами, можно получить представление о влиянии различных особенностей строения исходных веществ на результат реакции поликонденсации, имея в виду главным образом вопрос о том, какая существует связь между строением исходных веществ и свойствами получаемого высокомолекулярного вещества. Важнейшие особенности строения исходных веществ, существенные в этом случае, следующие: функциональность, склонность их к образованию циклов, а также возможность химического изменения функциональных групп. Все эти вопросы будут нами рассмотрены ниже.

Таблица 62

Продукты поликонденсации гликолей с дикарбоновыми кислотами

Г л и к о л ь	К и с л о т а	Температура плавления продукта, °С	Ссылка на литературу
HO(CH ₂) ₂ OH этиленгликоль	H ₂ CO ₃ угольная	39	5
	HOOC—COOH щавелевая	159; 172	6, 7
	HOOCCH ₂ COOH малоновая	Жидкость	7, 8
	HOOC(CH ₂) ₂ COOH янтарная	102—108	8, 9, 10, 11
	HOOCCH=CHCOOH фумаровая	Жидкость	8
	HOOCCH=CHCOOH малеиновая	88—95; 250	8, 10, 13
	HOOC(CH ₂) ₄ COOH адипиновая	50	8, 10, 14
	HOOC(CH ₂) ₆ COOH пикриновая	40—41; 80—81	15
	HOOC(CH ₂) ₇ COOH азелаиновая	52	10, 12
	HOOC(CH ₂) ₈ COOH себацциновая	{ 79—75 42; 81 35; 143	8, 9, 12, 16
	HOOC(CH ₂) ₉ COOH нонандикарбоновая		
	HOOC(CH ₂) ₁₀ COOH декандикарбоновая		
	HOOC(CH ₂) ₁₁ COOH ундекандикарбоновая	95—96	15
		145—146	

Т а б л и ц а 62 (продолжение)

Г л и н о л ь	К и с л о т а	Температура плавления продукта, °С	Ссылка на литературу
НО(CH ₂) ₂ ОН этиленгликоль	НООС(CH ₂) ₁₂ СООН	102—103	15
	додекандикарбоновая		
	НООССН(ОН)СН ₂ СООН . .	Твердый	10
	яблочная		
	НООССН ₂ С — СН ₂ СООН . .	»	10
	НО СООН \ / С лимонная		
	С ₆ Н ₄ (СООН) ₂	Жидкость	17
НОСН ₂ СН — ОН пропиленгликоль	фталевая		
	С ₆ Н ₄ (ОСН ₂ СООН) ₂	100	17
	резорциндиггликолевая		
	С ₆ Н ₄ (ОСН ₂ СООН) ₂	—	17
НО(CH ₂) ₃ ОН триметиленгликоль	гидрохинондиггликолевая	—	17
	дилинолевая	—	18
	НООССООН	178	6
	щавелевая		
	С ₆ Н ₆ (СООН) ₂	Жидкость	20
	фталевая		
	Н ₂ СО ₃	47—48	18
	угольная		
	НООССООН	87—88; 186—187	6
	щавелевая		
	НООС(CH ₂) ₂ СООН	52	8
	янтарная		
	НООС(CH ₂) ₄ СООН	81; 138	12
	адипиновая		
	НООС(CH ₂) ₆ СООН	108—110	15
	пробковая		
	НООС(CH ₂) ₈ СООН	{ 56 110 75	8
	себациновая		12
	НООС(CH ₂) ₁₆ СООН		9
	гексадекандикарбоновая		
НО(CH ₂) ₄ ОН тетраметиленгликоль	НН ₂ (СН ₂) ₅ СООН	{ 73*	22
	ε-аминокапроновая		
	НООС(CH ₂) ₁₆ СООН		
	гексадекандикарбоновая		
	С ₆ Н ₄ (СООН) ₂	Жидкость	8
	фталевая		
	С ₆ Н ₄ (ОСН ₂ СООН) ₂	134	17
	резорциндиггликолевая		
	С ₆ Н ₄ (ОСН ₂ СООН) ₂	—	17
	гидрохинондиггликолевая		
НО(CH ₂) ₄ ОН тетраметиленгликоль	Н ₂ СО ₃	{ 59 175—176 112	5
	угольная		15
	С ₆ Н ₄ (ОСН ₂ СООН) ₂		17
	резорциндиггликолевая		
	С ₆ Н ₄ (ОСН ₂ СООН) ₂	45—50; 140	17
НО(CH ₂) ₄ ОН тетраметиленгликоль	гидрохинондиггликолевая		
	НООС(CH ₂) ₂ СООН	42; 121	12
	янтарная		

* Триметиленгликоль конденсировался со смесью аминокaproновой и гексадекандикарбоновой кислот.

Таблица 62 (продолжение)

Г л и к о л ь	К и с л о т а	Температура плавления продукта, °С	Ссылка на литературу
HO(CH ₂) ₄ OH тетраметиленгликоль	HOOC(CH ₂) ₇ COOH азеланная	9	12
	HOOC(CH ₂) ₈ COOH себацಿನовая	6	12
HO(CH ₂) ₅ OH пентаметиленгликоль	H ₂ CO ₃ угольная	{ 117—118 44—46	{ 15 21
	HOOC(CH ₂) ₂ COOH янтарная	{ 19; 87	{ 12
	HOOC(CH ₂) ₈ COOH себацಿನовая	{ 37	{
	H ₂ CO ₃ угольная	{ 128—129 55—60	{ 15 5
HO(CH ₂) ₆ OH гексаметиленгликоль	HOOC — COOH щавелевая	66	6
	HOOC(CH ₂) ₂ COOH янтарная	{ 57 15; 110	{ 8 12
	HOOC(CH ₂) ₄ COOH адипиновая	{ 56 70	{ 8 12
	HOOC(CH ₂) ₇ COOH авеланиновая	59	12
	HOOC(CH ₂) ₈ COOH себацಿನовая	{ 67 47	{ 8 12
	C ₆ H ₄ (COOH) ₂ фталевая	Жидкость	8
	C ₆ H ₄ (OCH ₂ COOH) ₂ резорцидигликолевая	115	17
	C ₆ H ₄ (OCH ₂ COOH) ₂ гидрохинондигликолевая	{ 124 50—55	{ 17 17
	H ₂ CO ₃ угольная	97—98	15
	HOOC(CH ₂) ₂ COOH янтарная	{ 49; 86 47	{ 12 12
	H ₂ CO ₃ угольная	116; 22—23	15
	HOOC(CH ₂) ₂ COOH янтарная	71; 109	12
HO(CH ₂) ₇ OH гептаметиленгликоль	H ₂ CO ₃ угольная	95—95.5	15
	HOOC(CH ₂) ₂ COOH янтарная	71	12
HO(CH ₂) ₈ OH октаметиленгликоль	HOOC(CH ₂) ₄ COOH адипиновая	26	12
	C ₆ H ₄ (OCH ₂ COOH) ₂ резорцидигликолевая	86	17
	H ₂ CO ₃ угольная	55	15
	HOOC — COOH щавелевая	Жидкость	15
HO(CH ₂) ₉ OH нонаметиленгликоль	HOOC(CH ₂) ₂ COOH янтарная	»	15
	HOOC(CH ₂) ₃ COOH глутаровая	14	12
	HOOC(CH ₂) ₄ COOH адипиновая	77	12
	H ₂ CO ₃ угольная	55	15
	HOOC — COOH щавелевая	Жидкость	15
HO(CH ₂) ₁₀ OH декаметиленгликоль	HOOC(CH ₂) ₂ COOH янтарная	»	15
	HOOC(CH ₂) ₃ COOH глутаровая	14	12
	HOOC(CH ₂) ₄ COOH адипиновая	77	12
	H ₂ CO ₃ угольная	55	15

Т а б л и ц а 62 (продолжение)

Г л и к о л ь	К и с л о т а	Температура плавления продукта, °С	Ссылка на литературу
HO(CH ₂) ₁₀ OH декаметиленгликоль	HOOC(CH ₂) ₈ COOH	74	12
	себациновая		
	C ₆ H ₄ (COOH) ₂	Жидкость	12
	фталевая		
	C ₆ H ₄ (OCH ₂ COOH) ₂	86	17
HO(CH ₂) ₁₁ OH ундекаметиленгликоль	резорциндигликолевая		
	C ₆ H ₄ (OCH ₂ COOH) ₂	60—65	17
	гидрохиондигликолевая		
	дипиолевая	—	18
	H ₂ CO ₃	40—41	15
HO(CH ₂) ₁₂ OH додекаметиленгликоль	угольная		
	HOOC — COOH	23—24.5	15
	щавелевая		
	H ₂ CO ₃	11—12	15
	угольная		
HO(CH ₂) ₁₃ OH тридекаметиленгликоль	HOOC(CH ₂) ₂ COOH	12	12
	янтарная		
	H ₂ CO ₃	23—24.5	15
	угольная		
	HOOC(CH ₂) ₂ COOH	13	12
HO(CH ₂) ₁₄ OH тетрадекаметиленгликоль	янтарная		
	H ₂ CO ₃	21—22	15
	угольная		
	C ₆ H ₄ (COOH) ₂	Твердый	10, 19
	фталевая		
CH ₂ ОНСНОНСН ₂ ОН глицерин	HOOCС ₆ H ₄ — С ₆ H ₄ COOH	»	23
	дифеновая		
	HOOC(CH ₂) ₂ COOH	»	10
	янтарная		
	HOOC(CH ₂) ₄ COOH	»	10
	адипиновая		
	HOOC(CH ₂) ₇ COOH	»	10
	азелаиновая		
	HOOC(CH ₂) ₈ COOH	»	10
	себациновая		
	HOOCCH = CHCOOH	»	10
	фумаровая		
	HOOCCH ₂ CH(OH)COOH	»	10
	яблочная		
	HOOCCH ₂ C — CH ₂ — COOH	»	10
C(CH ₂ ОН) ₄ пентаэритрит	HO / COOH \		
	лимонная		
	HOOCС ≡ СCOOH	»	10
	ацетилендикарбоновая		
	C ₆ H ₄ (CO) ₂ O	»	24
	фталевый ангидрид		
	HOOC(CH ₂) ₈ COOH	»	24, 25, 26
	себациновая		
	HOOCCH = CHCOOH	»	24
	малеиновая		
	C ₆ H ₄ (CO) ₂ O	»	27
	фталевый ангидрид		
СН ₂ ОН(СНОН) ₃ СН ₂ ОН ксилит			

Таблица 63

Полиэфирь, полученные конденсацией оксикислот

Оксикислоты	Температура плавления продукта, °C	Ссылка на литературу
НОСН ₂ СООН гликолевая	220—223	28
СН ₃ СН(ОН)СООН молочная	—	29, 30, 31
НОС ₈ Н ₁₆ СООН оксинонаовая	64—66	22
НОС ₉ Н ₁₈ СООН оксидекаовая	66—80	15
НОС ₁₀ Н ₂₂ СООН оксиундекаовая	65	} 9, 22
НОС ₁₇ Н ₃₄ СООН оксоктадекаовая	95	

Таблица 64

Полиамиды, полученные конденсацией диаминов с дикарбоновыми кислотами

Д и а м и н	К и с л о т а	Температура плавления продукта, °C	Ссылка на литературу
Н ₂ N(CH ₂) ₂ NH ₂ этилендиамин	НООС(СН ₂) ₄ СООН адипиновая	308—310	32
	НООС(СН ₂) ₈ СООН себадиновая	272—274	32
Н ₂ N(CH ₂) ₄ NH ₂ тетраметилендиамин	НООС(СН ₂) ₄ СООН адипиновая	278—280	32, 33, 34, 35
	НООС(СН ₂) ₅ СООН пимелиновая	233	} 33, 34, 35
	НООС(СН ₂) ₆ СООН пробковая	250	
	НООС(СН ₂) ₇ СООН азелаиновая	223	
	НООС(СН ₂) ₈ СООН себадиновая	239	32—35
	НООС(СН ₂) ₉ СООН нонандикарбоновая	209	33, 35
	НООС(СН ₂) ₁₁ СООН ундекандикарбоновая	209	34
Н ₂ N(CH ₂) ₅ NH ₂ пентаметилендиамин	НООС(СН ₂) ₄ СООН адипиновая	223	34
	НООС(СН ₂) ₅ СООН пимелиновая	183	33—35
	НООС(СН ₂) ₆ СООН пробковая	202	33—35
	НООС(СН ₂) ₇ СООН азелаиновая	178	33—35
	НООС(СН ₂) ₈ СООН себадиновая	195	33—35
	НООС(СН ₂) ₉ СООН нонандикарбоновая	173	33, 35
	НООС(СН ₂) ₁₁ СООН ундекандикарбоновая		

Таблица 64 (продолжение)

Д и а м и н	К и с л о т а	Температура плавления продукта, °С	Ссылка на литературу
$H_2N(CH_2)_5NH_2$ пентаметилендиамин	$HOOC(CH_2)_{11}COOH$. . . ундекандикарбоновая	176	33—35
	$HOOC(CH_2)_{12}COOH$. . . додекандикарбоновая	178	33,35
	$HOOC(CH_2)_{14}COOH$. . . тетрадекандикарбоновая	167	33—35
	$HOOC(CH_2)_{18}COOH$. . . октадекандикарбоновая	167	34
$H_2N(CH_2)_6NH_2$ гексаметилендиамин	$HOOC(CH_2)_4COOH$. . . адипиновая	250	32—35
	$HOOC(CH_2)_5COOH$. . . пимелиновая	202	33—35
	$HOOC(CH_2)_6COOH$. . . пробковая	216	33—35
	$HOOC(CH_2)_7COOH$. . . авелаиновая	185	33—35
	$HOOC(CH_2)_8COOH$. . . себациновая	209	32—35
$H_2N(CH_2)_7NH_2$ гептаметилендиамин	$HOOC(CH_2)_4COOH$. . . адипиновая	226	33—35
	$HOOC(CH_2)_5COOH$. . . пимелиновая	196	
	$HOOC(CH_2)_8COOH$. . . себациновая	187	
	$HOOC(CH_2)_4COOH$. . . адипиновая	235	
$H_2N(CH_2)_8NH_2$ октаметилендиамин	$HOOC(CH_2)_6COOH$. . . пробковая	202	
	$HOOC(CH_2)_8COOH$. . . себациновая	197	
	$HOOC(CH_2)_4COOH$. . . адипиновая	204	
$H_2N(CH_2)_9NH_2$ нонаметилендиамин	$HOOC(CH_2)_4COOH$. . . адипиновая	163	
	$HOOC(CH_2)_8COOH$. . . себациновая	175	
	$HOOC(CH_2)_4COOH$. . . адипиновая	230	
$H_2N(CH_2)_{10}NH_2$ декаметилендиамин	$HOOC(CH_2)_8COOH$. . . себациновая	194	
	$HOOC(CH_2)_{11}COOH$. . . ундекандикарбоновая	172	
	$HOOC(CH_2)_8COOH$. . . себациновая	172	
$H_2N(CH_2)_{11}NH_2$ ундекаметилендиамин	$HOOC(CH_2)_8COOH$. . . себациновая	168	33,35,36
$H_2N(CH_2)_{12}NH_2$ дodeкаметилендиамин	$HOOC(CH_2)_8COOH$. . . себациновая	172	
$NH-(CH_2)_6-NH$ $CH_2CH(CH_3)_2$ $CH_2CH(CH_3)_2$ 1,6-дипибутилгексаметилендиамин	$HOOC(CH_2)_8COOH$. . . себациновая	188	32
$NH_2(C_6H_4)_2NH_2$ бензидин	$HOOC(CH_2)_4COOH$. . . адипиновая	395—400	

Таблица 64 (продолжение)

Д и а м и н	К и с л о т а	Температура плавления продукта, °С	Ссылка на литературу
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{NHC} \quad \text{CHNHNH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$ 1,4-циклогексиленамин	HOOC(CH ₂) ₈ COOH себадиновая	375—378	32
m-H ₂ NC ₆ H ₄ NH ₂ m-фенилендиамина	CS ₂ сероуглерод	180—230	37
	HOOC(CH ₂) ₄ COOH адипиновая	280; 293—296	37,38
	HOOC(CH ₂) ₈ COOH себадиновая	256—258	38
	o-C ₆ H ₄ (COOH) ₂ фталева	225	39,40
H ₂ N·CO·NH ₂ мочевина	HOOC·CH(C ₆ H ₅ CH ₂)COOH бензилмалоновая	—	39,40
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{NH} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$ гуанидин	HOOC·C(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ COOH . дипенилмалоновая	—	39,40
	HOOC·C ₆ H ₄ ·COOH фталева	—	39,40
	HOOC·CH(C ₆ H ₅ CH ₂)COOH . бензилмалоновая	—	39

Таблица 65

Полиамиды, полученные поликонденсацией аминокислот

А м и н о к и с л о т а	Температура плавления продукта, °С	Ссылка на литературу
H ₂ NCH(CH ₃)COOCH ₃ метиловый эфир аланина	—	41
H ₂ NCH(CH ₃)CONHCH(CH ₃)CONHCH(CH ₃)COOCH ₃ . . метиловый эфир диаланилаланина	—	41
H ₂ N(CH ₂)COOH гликоколь	—	42
H ₂ N(CH ₂) ₅ COOH ε-аминокапроновая	212—214	9,43,44

Таблица 66

Продукты поликонденсации дикарбоновых кислот с гликолями, диаминами и др.

К и с л о т а	Второй компонент	Температура плавления продукта, °С	Ссылка на литературу
H ₂ CO ₂ угольная	HO(CH ₂) ₂ OH этиленгликоль	39	} 5
	HO(CH ₂) ₃ OH триметилгликоль	47—48	
	HO(CH ₂) ₄ OH тетраметилгликоль	{ 59 175	

Т а б л и ц а 66 (продолжение)

К и с л о т а	Второй компонент	Температура плавления продукта, °С	Ссылка на литературу
Н ₂ СО ₃ угольная	НО(СН ₂) ₅ ОН	{ 44—46 117—118	5
	пентаметиленгликоль		15
	НО(СН ₂) ₆ ОН	{ 55—60 128—129	5
	гексаметиленгликоль		15
	НО(СН ₂) ₇ ОН	97—98	15
	гептаметиленгликоль		
	НО(СН ₂) ₈ ОН	116; 22—23	15
	октаметиленгликоль		
	НО(СН ₂) ₉ ОН	95—95.5	15
	нонаметиленгликоль		
	НО(СН ₂) ₁₀ ОН	{ 10—11 55	15,45
	декаметиленгликоль		
	НО(СН ₂) ₁₁ ОН	40—41	
	ундекаметиленгликоль		
	НО(СН ₂) ₁₂ ОН	11—12	
	додекаметиленгликоль		
	НО(СН ₂) ₁₃ ОН	23—24.5	
	тридекаметиленгликоль		
	НО(СН ₂) ₁₄ ОН	21—22	
	тетрадекаметиленгликоль		
	НО(СН ₂) ₁₈ ОН	36—37	
	октадекаметиленгликоль		
	НО(СН ₂) ₂ О(СН ₂) ₂ ОН	—	5
	диэтиленгликоль		
	НО(СН ₂) ₂ О(СН ₂) ₂ О(СН ₂) ₂ ОН	Жидкость	15
	триэтиленгликоль		
	НО(СН ₂ СН ₂ О) ₄ Н	42—44	15
	тетраэтиленгликоль		
НООС — СООН щавелевая	п-НОСН ₂ С ₆ Н ₄ СН ₂ ОН	{ 137—138 177—185	5
	п-ксилиленгликоль		
	м-С ₆ Н ₄ (ОН) ₂	197—202	5
	резорцин		
	п-С ₆ Н ₄ (ОН) ₂	—	5
	гидрохинон		
	о-С ₆ Н ₄ (ОН) ₂	—	5
	пирокатехин		
	НО(СН ₂) ₂ ОН	159—172	6
	этиленгликоль		
	НОСН ₂ СН — ОН	178	6
	 СН ₃ пропиленгликоль-1,2		
	НО(СН ₂) ₃ ОН	87—88; 186—187	6
	триметиленгликоль		
	НО(СН ₂) ₆ ОН	66	6
	гексаметиленгликоль		
НООССН ₂ СООН малоновая	НО(СН ₂) ₁₀ ОН	Жидкость	15,45
	декаметиленгликоль		
	НО(СН ₂) ₁₁ ОН	23—24.5	15,45
	ундекаметиленгликоль		
	НО(СН ₂) ₂ ОН	Жидкость	8
	этиленгликоль		
	НО(СН ₂) ₁₀ ОН	»	15,45
	декаметиленгликоль		

Таблица 66 (продолжение)

К и с л о т а	Второй компонент	Температура плавления продукта, °С	Ссылка на литературу
НООС(CH ₂) ₂ СООН яктарная	НО(CH ₂) ₂ ОН этиленгликоль	102—108; 131	8,9,12,46
	НО(CH ₂) ₃ ОН триметиленгликоль	52; 138	8,12
	НО(CH ₂) ₅ ОН пентаметиленгликоль	19	12
	НО(CH ₂) ₆ ОН гексаметиленгликоль	15,57,110	
	НО(CH ₂) ₇ ОН гептаметиленгликоль	49,86	
	НО(CH ₂) ₈ ОН октаметиленгликоль	71; 109	
	НО(CH ₂) ₉ ОН нонаметиленгликоль	71	12,15
	НО(CH ₂) ₁₀ ОН декаметиленгликоль	58; 109	
	НО(CH ₂) ₁₁ ОН ундекаметиленгликоль	42; 124	
	НО(CH ₂) ₁₂ ОН додекаметиленгликоль	12	
	НО(CH ₂) ₁₃ ОН тридекаметиленгликоль	13	12
	НО(CH ₂) ₁₄ ОН тетрадекаметиленгликоль	11	12
	НО(CH ₂) ₁₈ ОН октадекаметиленгликоль	13	12
	НООСОН = СНСООН фумаровая	Жидкость	8
	НООССН = СНСООН малеиновая	88—95; 25	8,13
НООС(CH ₂) ₃ СООН глутаровая НООС(CH ₂) ₄ СООН адипиновая	С(CH ₂ ОН) ₄ пентаэритрит	Не плавится	13
	НО(CH ₂) ₁₀ ОН декаметиленгликоль	14	12
	НО(CH ₂) ₂ ОН этиленгликоль	50	8
	НО(CH ₂) ₃ ОН триметиленгликоль	45	8
	НО(CH ₂) ₆ ОН гексаметиленгликоль	56; 70	8,12
	НО(CH ₂) ₉ ОН нонаметиленгликоль	26	12
	НО(CH ₂) ₁₀ ОН декаметиленгликоль	77	8
	ОН(CH ₂) ₂ О(CH ₂) ₂ ОН диэтиленгликоль	42—44	47
	НО(CH ₂ CH ₂ О) ₂ CH ₂ CH ₂ ОН . триэтиленгликоль	38—49; 59	12,47
	Н ₂ N(CH ₂) ₂ NH ₂ этилендиамин	308—310	32
	Н ₂ N(CH ₂) ₄ NH ₂ тетраметилендиамин	278—280	32—35

Т а б л и ц а 66 (продолжение)

К и с л о т а	Второй компонент	Температура плавления продукта, °С	Ссылка на литературу
HOOC(CH ₂) ₄ COOH адипиновая	H ₂ N(CH ₂) ₅ NH ₂ пентаметилендиамин	223	33—35
	H ₂ N(CH ₂) ₆ NH ₂ гексаметилендиамин	250	32—35
	H ₂ N(CH ₂) ₇ NH ₂ гептаметилендиамин	226	} 33—35
	H ₂ N(CH ₂) ₈ NH ₂ октаметилендиамин	235	
	H ₂ N(CH ₂) ₉ NH ₂ нонаметилендиамин	204	
	H ₂ N(CH ₂) ₁₀ NH ₂ децаметилендиамин	230	
	CH₂ — CH₂ H₂NCH CHNH₂ CH₂ — CH₂ 1,4-циклогексилдиамин	280	37
	NH₂ NH₂ m-фенилендиамин	293	38
	H ₂ N(CH ₂) ₄ NH ₂ тетраметилендиамин	233	33—35
	H ₂ N(CH ₂) ₅ NH ₂ пентаметилендиамин	183	33—35
HOOC(CH ₂) ₅ COOH пимелиновая	H ₂ N(CH ₂) ₆ NH ₂ гексаметилендиамин	202	33—35
	H ₂ N(CH ₂) ₇ NH ₂ гептаметилендиамин	196	33—35
	NH(CH ₂ CH ₂ OH) ₂ диэтаноламин	Не плавится	48
	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃ триэтаноламин	» »	48
	HO(CH ₂) ₂ OH этиленгликоль	40—41; 80—81	15, 45
	HO(CH ₂) ₃ OH триметиленгликоль	108—111	15
	HO(CH ₂) ₇ OH гептаметиленгликоль	47	12
HOOC(CH ₂) ₆ COOH пробковая	H ₂ N(CH ₂) ₄ NH ₂ тетраметилендиамин	250	} 33—35
	H ₂ N(CH ₂) ₅ NH ₂ пентаметилендиамин	202	
	H ₂ N(CH ₂) ₆ NH ₂ гексаметилендиамин	216	
	H ₂ N(CH ₂) ₈ NH ₂ октаметилендиамин	202	
	HO(CH ₂) ₂ OH этиленгликоль	52	12
	HO(CH ₂) ₄ OH тетраметиленгликоль	9	12
	HO(CH ₂) ₆ OH гексаметиленгликоль	59	12
	HO(CH ₂) ₂ OH этиленгликоль	52	12
HOOC(CH ₂) ₇ COOH азелаиновая	HO(CH ₂) ₂ OH этиленгликоль	52	12
	HO(CH ₂) ₄ OH тетраметиленгликоль	9	12
	HO(CH ₂) ₆ OH гексаметиленгликоль	59	12

Таблица 66 (продолжение)

Кислота	Второй компонент	Температура плавления продукта, °С	Ссылка на литературу
HOOC(CH ₂) ₂ COOH азелаиновая	H ₂ N(CH ₂) ₄ NH ₂ тетраметилендиамин	223	33—35
	H ₂ N(CH ₂) ₅ NH ₂ пентаметилендиамин	178	
	H ₂ N(CH ₂) ₆ NH ₂ гексаметилендиамин	185	
	H ₂ N(CH ₂) ₉ NH ₂ нонаметилендиамин	163	
HOOC(CH ₂) ₈ COOH себадиновая	HO(CH ₂) ₂ OH этиленгликоль	42,81; 79—75	8,9,12
	HO(CH ₂) ₃ OH триметиленгликоль	56; 110	8,12
	HO(CH ₂) ₄ OH тетраметиленгликоль	6	12
	HO(CH ₂) ₅ OH пентаметиленгликоль	32	
	HO(CH ₂) ₆ OH гексаметиленгликоль	47; 67	8,12
	HO(CH ₂) ₁₀ OH декаметиленгликоль	74	8
	HO(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OH диэтиленгликоль	15	12
	H ₂ N(CH ₂) ₂ NH ₂ этилендиамин	272	32,33,35
	H ₂ N(CH ₂) ₄ NH ₂ тетраметилендиамин	239	32—35
	H ₂ N(CH ₂) ₅ NH ₂ пентаметилендиамин	195	33—35
	H ₂ N(CH ₂) ₆ NH ₂ гексаметилендиамин	209	32—35,49
	H ₂ N(CH ₂) ₇ NH ₂ гептаметилендиамин	187	33—35
	H ₂ N(CH ₂) ₈ NH ₂ октаметилендиамин	197	
	H ₂ N(CH ₂) ₉ NH ₂ нонаметилендиамин	175	
	H ₂ N(CH ₂) ₁₀ NH ₂ декаметилендиамин	194	
	NH ₂ (CH ₂) ₁₁ NH ₂ ундекаметилендиамин	168	
	NH ₂ (CH ₂) ₁₂ NH ₂ додекаметилендиамин	172	33,35,36
	NH—(CH ₂) ₆ —NH CH ₂ CH(CH ₃) ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂ 1,6-дипровбутилгексаме- тилендиамин	188	
	m-C ₆ H ₄ (NH ₂) ₂ m-Фенилендиамин	256	38
	HO(CH ₂) ₂ OH этиленгликоль	35; 143	15
	HO(CH ₂) ₂ OH этиленгликоль	95—96	
HOOC(CH ₂) ₉ COOH нонандикарбоновая			
HOOC(CH ₂) ₁₀ OH декандикарбоновая			

Таблица 66 (продолжение)

К и с л о т а	Второй компонент	Температура плавления продукта, °С	Ссылка на литературу
НООС(СН ₂) ₁₁ СООН ундекандикарбоновая	НО(СН ₂) ₂ ОН	145—146	15
	этиленгликоль		
	Н ₂ N(СН ₂) ₄ NH ₂	209	} 33—35
	тетраметилендиамин		
НООС(СН ₂) ₁₂ СООН додекандикарбоновая	Н ₂ N(СН ₂) ₅ NH ₂	176	
	пентаметилендиамин		
	Н ₂ N(СН ₂) ₁₀ NH ₂	172	
	декаметилендиамин		
НООС(СН ₂) ₁₄ СООН тетрадекандикарбоновая	НО(СН ₂) ₂ ОН	102—103	15
НООС(СН ₂) ₁₆ СООН гексадекандикарбоновая	этиленгликоль		
	Н ₂ N(СН ₂) ₅ NH ₂	178	34
	пентаметилендиамин		
	НО(СН ₂) ₃ ОН	75—76	9
НООС(СН ₂) ₁₈ СООН октадекандикарбоновая	триметиленгликоль		
	НО(СН ₂) ₃ ОН	} 73*	} 50
	триметиленгликоль		
	Н ₂ N(СН ₂) ₅ СООН		
С ₆ Н ₄ (СООН) ₂ фталевая	ε-аминокапроновая		
	Н ₂ N(СН ₂) ₅ NH ₂	167	34
	пентаметилендиамин		
	НО(СН ₂) ₂ ОН	Жидкость	8,10,51
С ₆ Н ₄ (ОСН ₂ СООН) ₂ резорциндиггликолевая	этиленгликоль		
	СН ₃ СН(ОН)СН ₂ ОН	»	20
	1,2-пропиленгликоль		
	НО(СН ₂) ₃ ОН	»	8
С ₆ Н ₄ (ОСН ₂ СООН) ₂ резорциндиггликолевая	триметиленгликоль		
	НО(СН ₂) ₆ ОН	»	8
	гексаметиленгликоль		
	НО(СН ₂) ₁₀ ОН	225	39
С ₆ Н ₄ (ОСН ₂ СООН) ₂ резорциндиггликолевая	декаметиленгликоль		
	Н ₂ NCONH ₂	225	39
	мочевина		
	Н ₂ NC(=NH)NH ₂	—	39
С ₆ Н ₄ (ОСН ₂ СООН) ₂ резорциндиггликолевая	гуанидин		
	НО(СН ₂) ₂ ОН	100	17
	этиленгликоль		
	НО(СН ₂) ₃ ОН	134	17
С ₆ Н ₄ (ОСН ₂ СООН) ₂ резорциндиггликолевая	триметиленгликоль		
	НО(СН ₂) ₄ ОН	112	17
	тетраметиленгликоль		
	НО(СН ₂) ₆ ОН	115	17
С ₆ Н ₄ (ОСН ₂ СООН) ₂ резорциндиггликолевая	гексаметиленгликоль		
	НО(СН ₂) ₉ ОН	86	17
	нонаметиленгликоль		
	НО(СН ₂) ₁₀ ОН	86	17
С ₆ Н ₄ (ОСН ₂ СООН) ₂ резорциндиггликолевая	декаметиленгликоль		
	НО(СН ₂) ₂ ОН	—	17
	этиленгликоль		
С ₆ Н ₄ (ОСН ₂ СООН) ₂ резорциндиггликолевая	НО(СН ₂) ₃ ОН	—	17
	триметиленгликоль		

* Гексадекандикарбоновая кислота конденсировалась со смесью триметиленгликоля и ε-аминокапроновой кислоты.

Т а б л и ц а 66 (продолжение)

К и с л о т а	Второй компонент	Температура плавления продукта, °С	Ссылка на литературу
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2$ бензилмалоновая	$\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ тетраметиленгликоль	45—50; 140	17
	$\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{NH}_2$ гуанидин		39
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{COOH})_2$ дибензилмалоновая	H_2NCONH_2 мочевина		39
	$\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{NH}_2$ гуанидин		39

Т а б л и ц а 67

Полиангидриды дикарбоновых кислот

К и с л о т а	Температура плавления продукта, °С	Ссылка на литературу
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$. . . адипиновая	65—66	52
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$. . . пимелиновая	53—55	52
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$. . . пробковая	65—66	52
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$. . . азеланиновая	53—53.5	52
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$. . . себац *новая	79—80	47
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$. . . нонандикарбоновая	86—87	52
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$. . . декандикарбоновая	86—87	52
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$. . . ундекандикарбоновая	76—78	52
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$. . . додекандикарбоновая	89—91	52
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$. . . гексадекандикарбоновая	94—95	52

Таблица 68

Полиацетали, полученные из альдегидов и гликолей

А л ь д е г и д	Г л и к о л ь	Температура плавления продукта, °С	Ссылка на литературу
CH ₂ O формальдегид	HO(CH ₂) ₄ OH тетраметиленгликоль	68—69	53
	HO(CH ₂) ₅ OH пентаметиленгликоль	38—39	53
	HO(CH ₂) ₆ OH гексаметиленгликоль	38	53
	HO(CH ₂) ₈ OH октаметиленгликоль	71—72	53
	HO(CH ₂) ₈ OH нонаметиленгликоль	54—55	53
	HO(CH ₂) ₁₀ OH декаметиленгликоль	56—57	53
	HO(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OH триэтиленгликоль	Жидкость	53
CH ₃ CHO ацетальдегид	HO(CH ₂) ₄ OH тетраметиленгликоль	»	54
C ₆ H ₅ CHO бензальдегид	HO(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OH диэтиленгликоль	»	55

Таблица 69

Полисульфиды, полученные поликонденсацией дигалоидопроизводных с сернистыми щелочами

Дигалоидопроизводные	Полисульфиды	Ссылка на литературу
ClCH ₂ CH ₂ Cl дихлорэтан	Na ₂ S	56
	Na ₂ S ₂	56, 57
	Na ₂ S ₄	56, 57
C ₃ H ₆ Cl ₂ дихлорпропан	Na ₂ S ₄	56
Cl(CH ₂) ₃ Br триметиленхлорбромид	Na ₂ S ₄	57
Cl(CH ₂) ₃ Cl триметиленхлорид	Na ₂ S	58
J(CH ₂) ₆ J гексаметиленйодид	Na ₂ S	59
BrCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ Br 1,4-дибромбутан	Na ₂ S ₄	57
Смесь хлорированных углеводов	Na ₂ S ₄	56
Дихлордиэтиловый эфир	Na ₂ S ₄	57, 60

Таблица 70

Продукты конденсации альдегидов

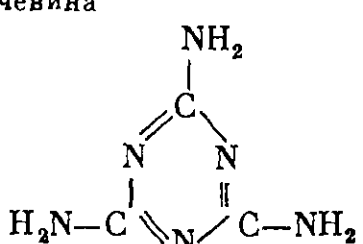
А л ь д е г и д	Второй компонент	Температура плавления продукта, °C	Ссылка на литературу
CH ₂ O формальдегид	C ₆ H ₅ OH Фенол	Не плав.	61,62
	CH ₃ C ₆ H ₄ OH крезол	131—164	63
	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ OH ксиленол	—	64
	C ₅ H ₁₁ C ₆ H ₄ OH п-трет.-амилфенол	—	65
	C ₆ H ₁₃ C ₆ H ₄ OH гексилфенол	—	66
	HOС ₆ H ₄ С ₆ H ₄ OH диоксидифенил	—	4,67
	HOС ₆ H ₄ CH ₂ С ₆ H ₄ OH диоксидифенилметан	—	46
	C ₆ H ₄ (OH) ₂ гидрохинон	—	68
	H ₂ NCONH ₂ мочевина	—	69
	 меламин	—	70
	H ₂ NCSNH ₂ тиомочевина	—	1,36
CH ₃ CHO ацетальдегид	H ₂ NCO(CH ₂) ₄ CONH ₂ адипамид	—	72
	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ NH ₂ п-толуолсульфамид	—	118
	C ₆ H ₅ OH Фенол	—	73
	CH ₃ C ₆ H ₄ OH крезол	—	63,73
C ₂ H ₅ CHO пропионовый альдегид	BrMgC ₁₀ H ₂₀ MgBr декаметиленмагниибромид	120	142
	C ₆ H ₅ OH Фенол	—	62
C ₃ H ₇ CHO масляный альдегид	C ₆ H ₅ OH Фенол	—	62
	C ₆ H ₅ OH Фенол	—	62
CH ₂ =CHCHO акролеин	C ₆ H ₅ OH Фенол	—	74
C ₆ H ₅ CHO бензальдегид	C ₆ H ₅ OH Фенол	—	68
	C ₆ H ₄ (OH) ₂ гидрохинон	—	75
C ₄ H ₃ CHO фурфурол	C ₆ H ₅ OH Фенол	—	

Таблица 71

Продукты конденсации галоидопроизводных

Галоидопроизводные	Второй компонент	Ссылка на литературу
CH_2Cl_2 метиленхлорид	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ фенол	76
	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ крезол	76
CH_2J_2 метилендиодид	Ag_2O окись серебра	20
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ дихлорэтан	C_6H_6 бензол	50,77,78
	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ этиленгликоль	42
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ хлористый бензил	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ хлористый бензил	79,80
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{F}$ фтористый бензил	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{F}$ фтористый бензил	81
$\text{ClCH}_2\text{OCH}_2\text{Cl}$ дихлордиметиловый эфир	$\text{H}_2\text{NCO}(\text{CH}_2)_4\text{CONH}_2$ адипамид	82
	$\text{H}_2\text{NCO}(\text{CH}_2)_8\text{CONH}_2$ себадамид	82
$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Br}_2$ декаметиленбромид	Натрий	83
$\text{п-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{Br})_2$ ω, ω' -п-ксилиленбромид	Магний	55

Таблица 72

Кремнийорганические соединения, применяемые для получения полимеров

Соединение		Ссылка на литературу
Название	Формула	
Диэтилдиэтоксимоносилан	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	84, 85
Этилтриэтоксимоносилан	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	
Аллилтриэтоксимоносилан	$\text{C}_3\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	
Изобутилтриэтоксимоносилан	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	
Бутилтриэтоксимоносилан	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	
Амилтриэтоксимоносилан	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	84,85
Гексилтриэтоксимоносилан	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	
Диэтилдихлормоносилан	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$	
Триэтоксидхлормоносилан	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiCl}$	
Тетраметоксимоносилан	$(\text{CH}_3\text{O})_4\text{Si}$	
Тетраэтоксимоносилан	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$	

Таблица 73

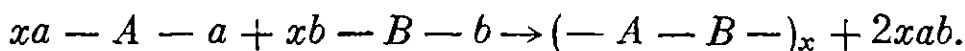
Продукты конденсации спиртов и фенолов

Название соединения	Структурная единица	Ссылка на литературу
Этиленгликоль	$-(CH_2)_n-O-$	42
Полиметиленкарбонат . .		86
Гексаметиленгликоль . .		87
Фенолы	$-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-O-$	88

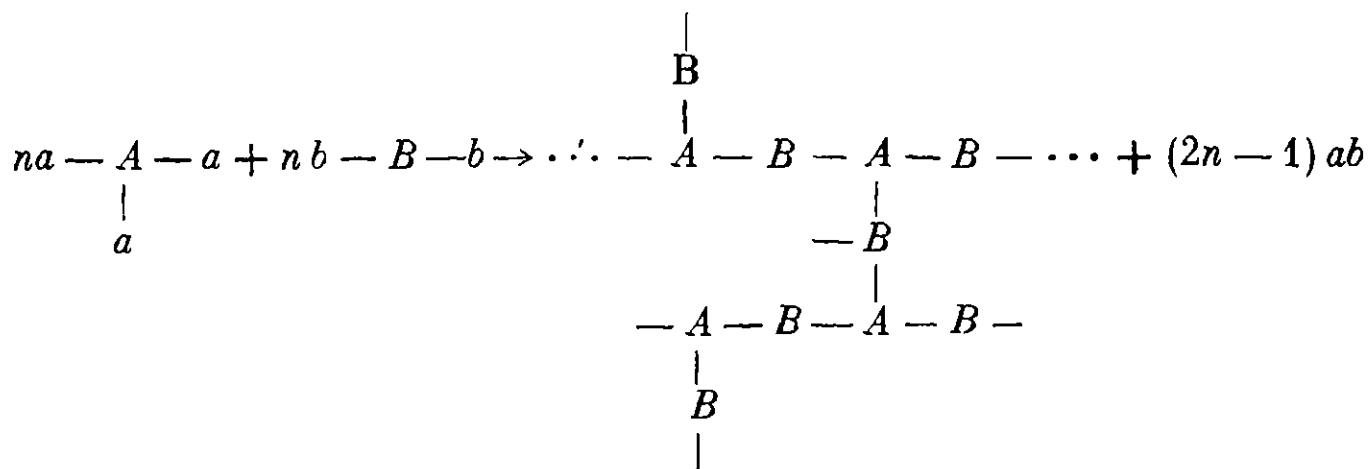
4. ФУНКЦИОНАЛЬНОСТЬ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ

Влияние функциональности исходных веществ проявляется совершенно отчетливо в том, образуются ли в результате реакции поликонденсации линейные, разветвленные или трехмерные вещества.

Монофункциональные соединения образуют лишь низкомолекулярные продукты. Если же в реакцию поликонденсации вступают бифункциональные соединения, то получается высокомолекулярное соединение с прямой цепью



Если в реакцию будет взят один бифункциональный, а другой трифункциональный компонент, то в конечном счете получится «спитая» трехмерная структура.⁸⁹ Примеры соединений такого типа — фенолформальдегидные, глифталевые и тому подобные смолы, превращение которых в трехмерную структуру можно изобразить следующей схемой:



Совершенно понятно, что если оба исходных компонента — три- или тетрафункциональные вещества, то возможность образования трехмерной структуры будет еще больше (подробнее см. стр. 290, 322). Кроме этих двух крайних случаев линейной и трехмерной структуры, может быть еще третий промежуточный случай образования разветвленной линейной структуры. Это, очевидно, будет возможно, если к двум реагирующим бифункциональным веществам будет прибавлено в виде небольшой примеси трифункциональное вещество.

Вопрос о влиянии функциональности исходных веществ был изложен Карозерсом¹⁵ следующим образом.

Если f — степень функциональности, т. е. число функциональных групп в молекуле, то N_0 — общее число функциональных групп в

реагирующем веществе, где N_0 — число исходных молекул. Если N — число молекул после реакции, то степень завершенности реакции

$$p = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 f},$$

а так как $\frac{N_0}{N} = x$ есть средняя степень полимеризации, то

$$p = \frac{2}{f} - \frac{2}{xf}.$$

Если x велико, то $p = \frac{2}{f}$. Тогда для бифункциональных соединений $p = \frac{2}{2} = 1$, т. е. не будет желатинизации, выражающейся в образовании трехмерной структуры; для трифункциональных соединений $p = \frac{2}{3}$, а для тетрафункциональных $\frac{1}{2}$ и т. д.; следовательно, во всех случаях, когда $p < 1$, имеет место желатинирование, т. е. образование трехмерного соединения. Влияние функциональности исходных веществ можно иллюстрировать данными табл. 74.

Таблица 74

Влияние функциональности исходных веществ на свойства продуктов поликонденсации

№ по пор.	Первое исходное вещество	Функцио- нальность	Второе исходное вещество	Функцио- нальность	Результаты реакции
1	Фталевый ангидрид	2	Метиловый спирт	1	Смола не образуется
2	»	2	Этиленгликоль	2	Образуется растворимая и плавкая смола
3	»	2	Пропиленгликоль	2	То же
4	»	2	Глицерин	3	Образуется твердая стекловидная, неплавкая и нерастворимая смола
5	»	2	Пентаэритрит	4	То же
6	»	2	Маннит	6	»

Следует, однако, оговориться, что иногда в процессе реакции имеет место изменение реактивности функциональных групп, приводящее к потере их активности. Так, автор совместно с Самплавской⁹⁰ и Андреевой⁹¹ наблюдал, что поликонденсация бензола с винилиденхлоридом или трихлорэтиленом не приводила к образованию трехмерных соединений, как это следовало бы ожидать. С винилиденхлоридом получался несимметричный дифенилэтилен, и реакция на этом останавливалась. С трихлорэтиленом получались более сложные продукты.

Эти примеры показывают на возможность внутримолекулярной компенсации функциональных групп.

Дринберг²⁵ ввел понятие «удельной функциональности», которая представляет отношение молекулярной функциональности, рассмотренной выше, к молекулярному весу. Удельная функциональность является показателем реакционной способности данного вещества: чем она больше, тем реакционноспособнее данное соединение. В табл. 75 приведены величины удельной потенциальной и молекулярной функциональности (вычисленные Дринбергом)²⁵ кислых моноэфиров наиболее распространенных поликарбиновых кислот и полиатомных спиртов.

Таблица 75

Значения молекулярной и удельной функциональности для кислых моноэфиров кислот и спиртов

Кислоты	Спирты				
	Диэтилен-гликоль	Этилен-гликоль	Глицерин	Пентаэритрит	Маннит

А. Молекулярная функциональность

Себадиновая	2	2	3	4	6
Фталевая	2	2	3	4	6
Адипиновая	2	2	3	4	6
Малеиновая	2	2	3	4	6
Трикарбаллиловая	3	3	4	5	7

Б. Удельная функциональность × 100

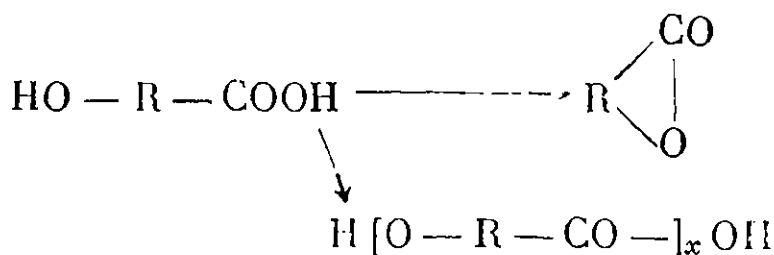
Себадиновая	0.67	0.81	1.08	1.24	1.61
Фталевая	0.78	0.95	1.25	1.42	1.81
Адипиновая	0.85	1.08	1.36	1.61	1.90
Малеиновая	0.98	1.25	1.50	1.71	2.11
Трикарбаллиловая	1.10	1.44	1.60	1.71	—

5. ВОЗМОЖНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ЦИКЛОВ

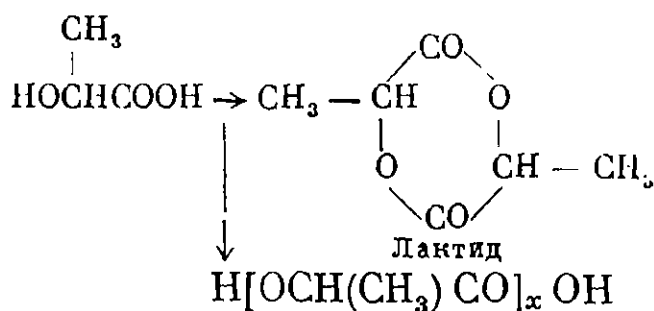
Возможность образования циклических соединений зависит от числа атомов, входящих в состав основного звена. Если число этих атомов равно пяти, шести или семи, то возникает опасность, что вместо макромолекулы получится большое число небольших циклических молекул, ибо, как известно, согласно теории напряжения Байера, легче всего образуются именно такие циклы, так как в их молекуле не происходит искажения валентных углов и не возникает внутренних напряжений.⁹² Следует отметить, что образованию этих циклов благоприятствуют и стереохимические отношения, возникающие в процессе взаимодействия функциональных групп.

Возможность конкуренции между реакцией образования линейных макромолекул и реакцией образования низкомолекулярных циклов была обнаружена Карозерсом⁴ на ряде изученных реакций поликонденсации.¹² Возможность циклизации особенно велика в случае гомополиконденсации оксикарбоновых и аминокарбоновых кислот, низшие члены которых

весьма склонны к циклизации и могут реагировать двояко, образуя лактон или полимер



Направление реакции зависит в первую очередь от строения оксикислоты и в меньшей степени — от условий реакции. Так, например, в случае молочной кислоты образуются и димерный циклический эфир — лактид и линейный полимер^{29,30,31}



При этом отмечается, что условия реакции и индивидуальный характер соединений могут существенно влиять на процесс, вызывая те или иные отклонения от средней нормы. Так, при проведении реакции в разбавленном растворе облегчается протекание внутримолекулярной реакции циклизации,⁹⁴ так же как и при нагревании полимера в вакууме, когда облегчается удаление побочных продуктов реакции.^{12,15,53,71,95}

Интересной иллюстрацией этой зависимости являются опыты Бреслера и Гликиной,⁴¹ которые нашли, что эфир аланина при нагревании до 50° под давлением 5000 атм. образует циклический дикетопиперазин, в то время как эфир триаланина в этих же условиях вступает в реакцию поликонденсации и образует полипептиды с коэффициентом полимеризации 12—15.

В табл. 76 приведены данные о сравнительной склонности к циклообразованию у соединений различного строения.⁹⁶

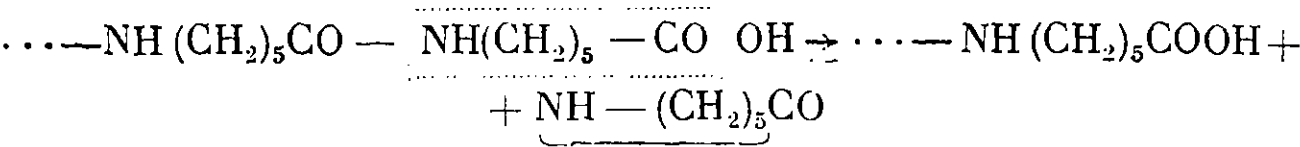
В этой таблице не даны результаты реакции, если она приводит к образованию пятичленного звена продукта, так как тогда во всех случаях образуются исключительно циклические продукты. При шестичленном звене, как мы видим, положение несколько меняется в пользу линейных соединений. Однако и в этом случае перевес получает все же циклический продукт. В тех случаях, когда образуется семичленное звено, положение меняется в пользу линейного продукта, который сопровождается образованием некоторого количества циклического соединения, могущего превращаться в свою очередь в линейный продукт.^{43,44} Наконец, при звене, имеющем в своем составе восемь и более атомов, циклические продукты в нормальных условиях уже не возникают. Их появление имеет место лишь в результате термического распада линейных полимеров при высокой температуре. В этом последнем случае число атомов в звене не играет столь большого значения, так как почти с одинаковой легкостью образуются циклические продукты, имеющие до 20 атомов в цикле⁹⁹ (рис. 123). Образование таких циклических соединений при термической деструкции

Таблица 76

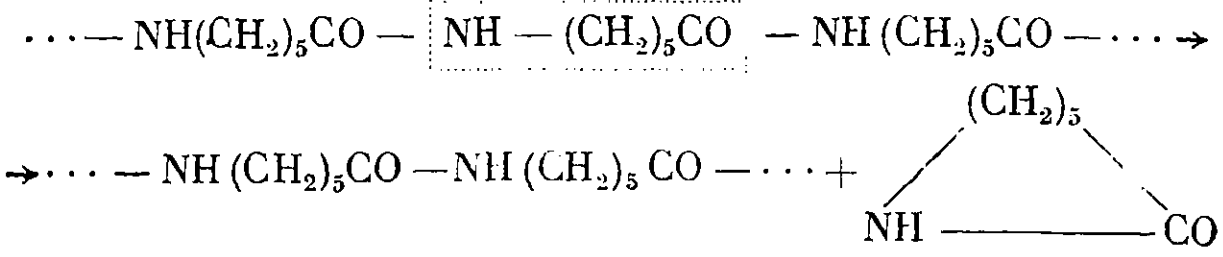
Склонность к образованию циклов или цепей в зависимости от строения структурной единицы

Тип соединения	Структурная единица	Продукт реакции при шестичленном звене	Продукт реакции при семичленном звене
ω -Гидроксикарбоновая кислота	$-\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CO}-$	Образуются циклический и полимерный продукты, самопроизвольно превращающиеся друг в друга	Образуется главным образом циклический продукт, могущий превращаться в цепной ⁹⁷
α -Гидроксикарбоновая кислота	$-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{COO}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CO}-$	Первичным продуктом является линейный полиэфир; превращение в цикл редко ^{15, 29, 30, 31, 83}	
Алкиленкарбонат	$-(\text{CH}_2)_n\text{OCO}-$	Образуются и циклический и полимерный продукты, могущие превращаться друг в друга ⁵	Образуется только линейный полимер ⁵
Ангидрид дикарбоновой кислоты	$-\text{CO}(\text{CH}_2)_n\text{CO}-$	Образуется только циклический продукт	Образуется линейный полимер, превращающийся в циклический ⁵²
Алкиленформаль	$-(\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{O}-$	Образуется только циклический продукт ⁵³	Образуются и циклический продукт и линейный полимер, превращающиеся друг в друга ⁵³
ω -Аминокарбоновая кислота	$-\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{CO}-$	Образуется только циклический продукт ⁵⁵	Образуются и циклический продукт и линейный полимер, способные взаимно превращаться при высокой температуре ⁴³
α -Аминокарбоновая кислота	$-\text{NH}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{CO}-$	Обычно образуется циклический продукт, но иногда могут получиться и линейные полимеры ⁴²	
Алкиленсульфид	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$	Образуются линейные полимеры; превращаются в циклический продукт с трудом ^{56, 98}	
Алкиленэфирсульфид	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$	Образуется линейный полимер ^{57, 60}	

полимеров может происходить, например у поликапролактама, как в результате внутримолекулярной реакции соответствующих концевых групп



так и вследствие внутренней реакции между амидными связями



В обоих случаях решающим является величина кольца. В случае возможности образования пяти-, шести- и семичленных колец реакция протекает особенно легко.^{7,11}

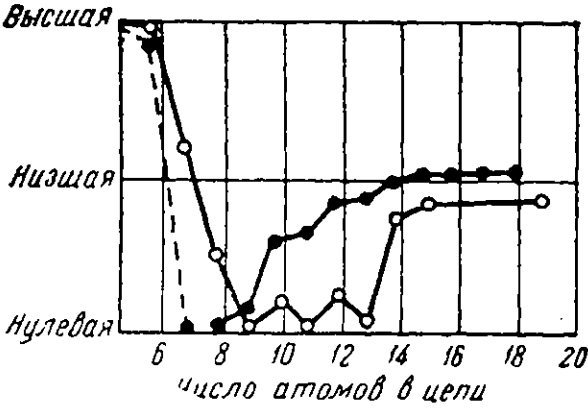
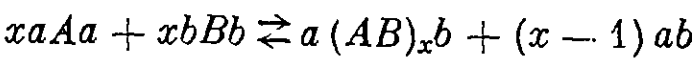


Рис. 123. Легкость образования циклов в зависимости от числа членов цепи ¹⁷
—●— легкость образования циклических мономеров; —○— стабильность циклических мономеров

Первая из этих схем является, повидимому, несколько более вероятной, хотя не исключена возможность превращения по обеим схемам. В заключение отметим, что если вопрос о влиянии числа атомов в исходных веществах в некоторой степени освещен, то вопрос о влиянии ряда других особенностей строения еще совершенно не ясен, и его разрешение — задача будущего.

6. РОЛЬ ДЕСТРУКТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Процессы поликонденсации протекают обычно при повышенных температурах и часто в присутствии катализаторов, т. е. в таких условиях, когда как исходные вещества, так и продукты их превращения находятся в активном состоянии и весьма склонны к различным превращениям. Из их числа до последнего времени весьма существенной считалась лишь реакция деструкции образующегося высокомолекулярного соединения при действии низкомолекулярного продукта реакции, наличие которого определяет обратимый характер всего процесса:



Поэтому для получения наиболее высокомолекулярных продуктов старались проводить процесс в условиях, максимально способствующих удалению низкомолекулярных продуктов из сферы реакции, посредством пропускания тока инертного газа, применения вакуума и т. п.⁹⁵ С этой целью был сконструирован так называемый молекулярный куб (см. рис. 124). Однако в последнее время было найдено, что продукты, образующиеся в результате реакции поликонденсации, содержат в своей молекуле связи, достаточно чувствительные и способные разрываться также и под действием ряда других веществ, среди которых особенно важны исходные продукты или вещества аналогичной им химической природы.¹⁰⁵ Так, в случае полиамидов была установлена способность к деструктивной реакции ацидолиза при действии моно- и дикарбоновых кислот, а также к реакции аминолиза под влиянием аминов.¹⁰⁴ У полиэфиров была найдена реакция ацидолиза их под влиянием моно- и дикарбоновых кислот,¹⁴ а также реакция алкоголиза под влиянием спиртов и гликолей.^{14,106,107}

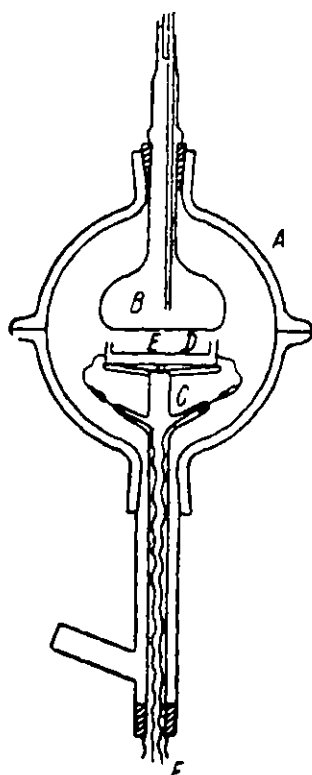


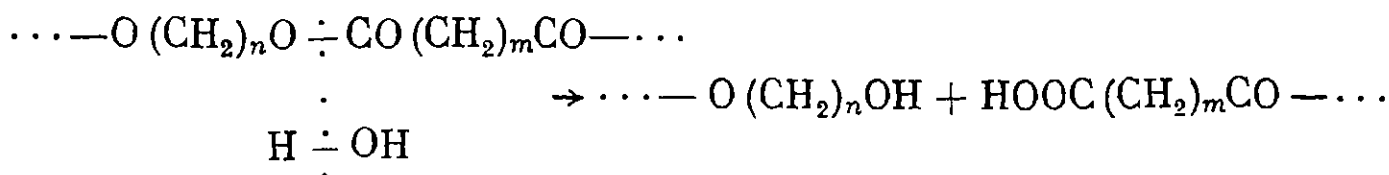
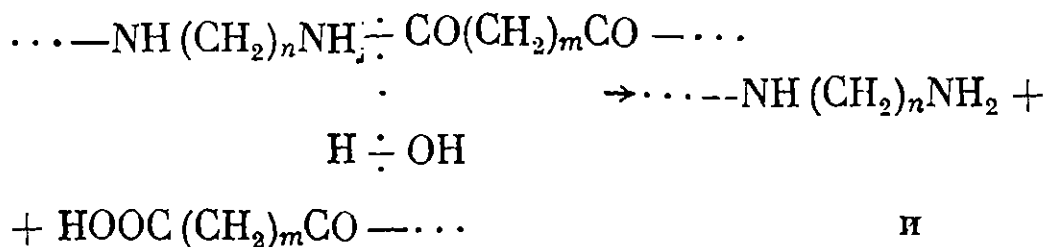
Рис. 124. Молекулярный перегонный куб⁹

Фенолформальдегидные смолы оказались неустойчивыми к действию фенолов, и было найдено, что они при этом сравнительно легко деструктируются. Эту реакцию можно было бы назвать «фенолизом».⁶²

У мочевиноформальдегидных смол была обнаружена реакция «формолиза» под действием формальдегида.⁶⁹ Все эти реакции интересны не только сами по себе, но и потому, что они, несомненно, имеют место в ходе самого процесса поликонденсации и накладывают свой отпечаток как на весь ход процесса, так и на свойства образующихся продуктов.

Все эти деструктивные реакции также являются обратимыми и равновесными процессами. Их особенности будут изложены ниже.

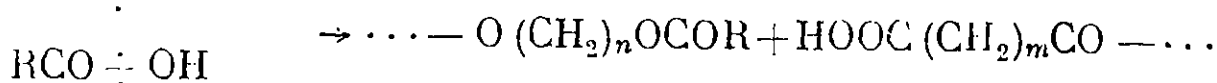
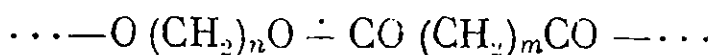
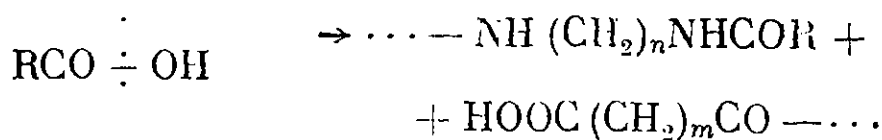
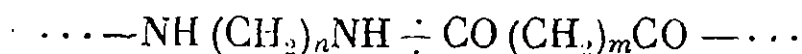
а) Ацидолиз. Реакция гидролиза представляет процесс, изображаемый в случае полиамида и полиэфира следующей схемой:



Такие соединения, как карбоновые кислоты и спирты, можно рассматривать как продукты замещения водородного атома воды на алкильную или ацильную группу



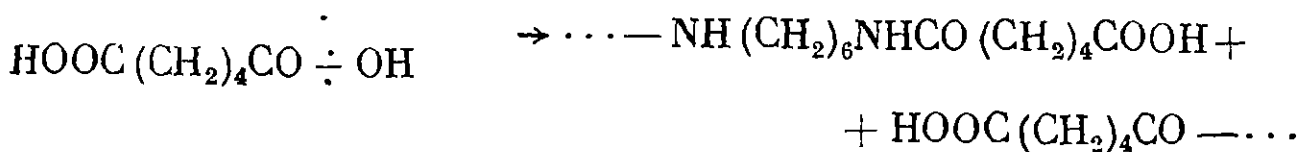
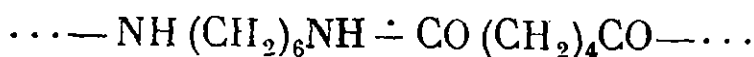
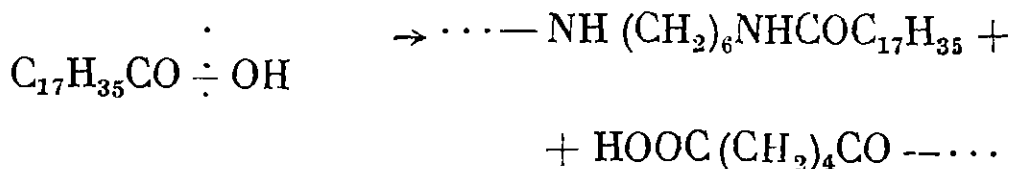
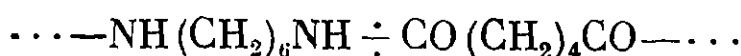
Тогда вышеуказанные реакции при замене воды карбоновой кислотой будут изображаться следующим образом:



Это и будет реакция ацидолиза полиамида, впервые обнаруженная автором совместно с Рафиковым и Пинкиной,^{49,108} и ацидолиза полиэфира, впервые найденная автором совместно с Голубевым.¹⁴

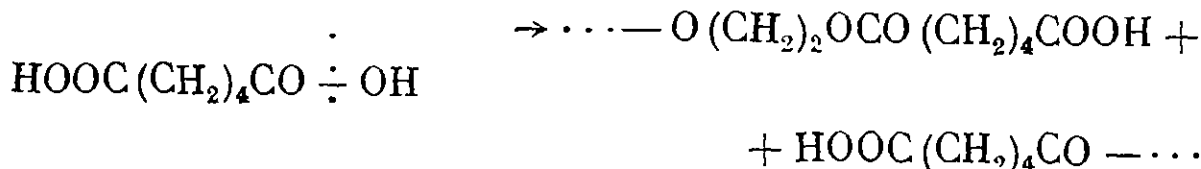
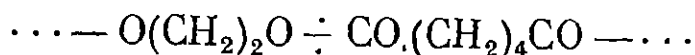
Если вместо карбоновой кислоты применить спирт, гликоль или диамин, то в первых двух случаях будем иметь реакцию алкоголиза или гликолиза,^{14,106} а в третьем случае — реакцию аминολиза, впервые обнаруженную автором совместно с Замятиной;¹⁰⁴ оба эти случая будут рассмотрены ниже.

Реакция ацидолиза полиамида была изучена автором совместно с Замятиной¹⁰⁴ на примере действия стеариновой или адипиновой кислоты на полиамид и протекает по следующему уравнению:



Следует отметить, что по своему механизму, связанному с переходом гидроксильной группы, эта реакция представляет новый пример реакции «переамидирования», наблюдавшейся ранее автором совместно с Пахомовым¹⁰⁸ при нагревании диамида адипиновой кислоты с уксусной кислотой.

Коршак и Голубев¹¹ изучили ацидолиз полиэфиров под влиянием адипиновой кислоты, протекающий по следующему уравнению:



Было найдено, что закономерности процесса ацидолиза одинаковы во всех изученных случаях.

Степень деструкции продуктов, подвергавшихся ацидолизу, оказалась прямо пропорциональной количеству взятой для реакции карбоновой

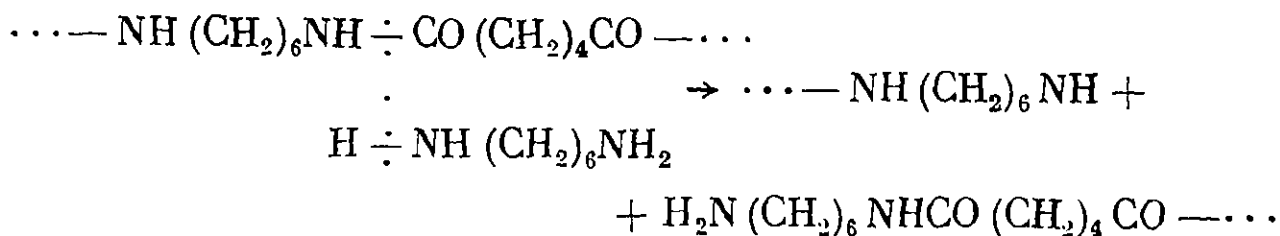
кислоты. На этом основании оназалося возможным вычисление молекулярного веса продуктов деструкции (см. стр. 122).

Реакция ацидолиза интересна еще и тем, что она показывает, как небезразлично в отношении деструкции нагревание гетероцепных высокомолекулярных соединений с веществами, им генетически близкими. Примером этого, помимо ацидолиза, а также ниже описываемых реакций аминоллиза и гликолиза, служит реакция обмена цепей.¹¹⁰

Особенность реакции ацидолиза — неодинаковая подверженность ей молекул различной длины. Как показали Коршак и Замятина,^{104,110} а также Рафилов, Коршак и Челнокова,¹¹¹ самые длинные макромолекулы особенно подвержены ацидолизу, вследствие чего в первую очередь происходит деструкция наиболее длинных молекул. Это приводит к тому, что продукты ацидолиза являются сравнительно гомогенными и почти не содержат молекул, значительно отличающихся по своему молекулярному весу от среднего значения, свойственного данному образцу полимера.¹¹⁰ Объяснение этого явления было дано автором в более ранних работах^{105,112} и изложено выше на стр. 123. Отсюда следует, что если смесь веществ с различными молекулярными весами подвергнется деструкции, в результате ее может получиться продукт, в составе которого все молекулы будут иметь близкие размеры.

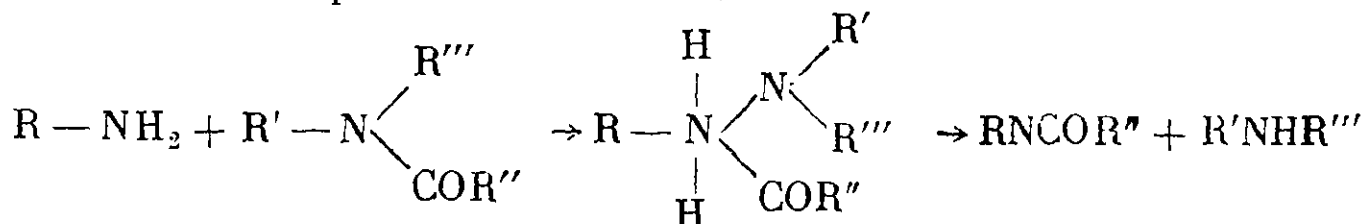
б) А м и н о л и з. Реакция аминоллиза полиамидов была впервые обнаружена и изучена Коршаком и Замятиной¹⁰⁴ на примере реакции полиамидов. При этом степень деструкции полиамида оказалась прямо пропорциональной количеству примененного диамина. На рис. 81 (стр. 125) изображена кривая, полученная при нагревании полиамида с различными количествами гексаметилендиамина.

Реакция, протекающая в этом случае, выражается следующим уравнением:

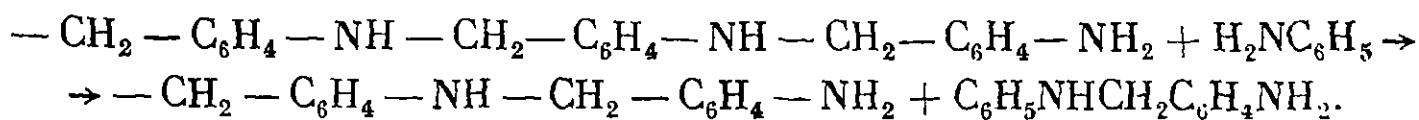


Как видно, эта реакция представляет также процесс переамидирования.

Порай-Кошиц¹¹³ считает, что механизм реакции переамидирования может быть изображен такой схемой:



Аминолиз также протекает при действии анилина на анилиноформальдегидную смолу¹¹⁴



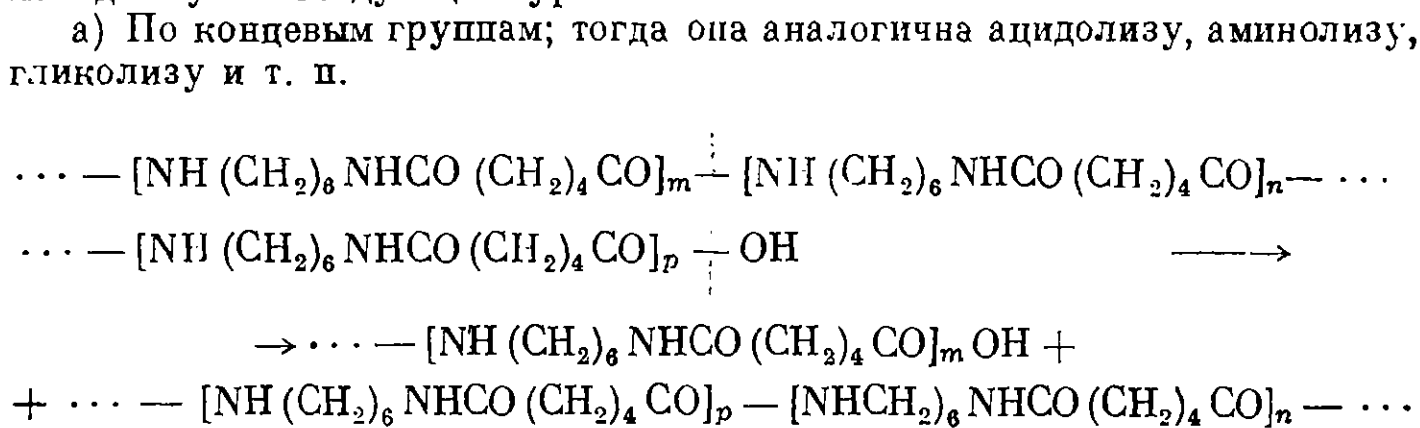
Особенно энергично эта деструкция происходит в присутствии кислот.

в) А л к о г о л и з. Кинетика алкоголиза полиэфира из декаметилэтиленгликоля и адипиновой кислоты была исследована Флори.¹⁰⁷ Он нашел,

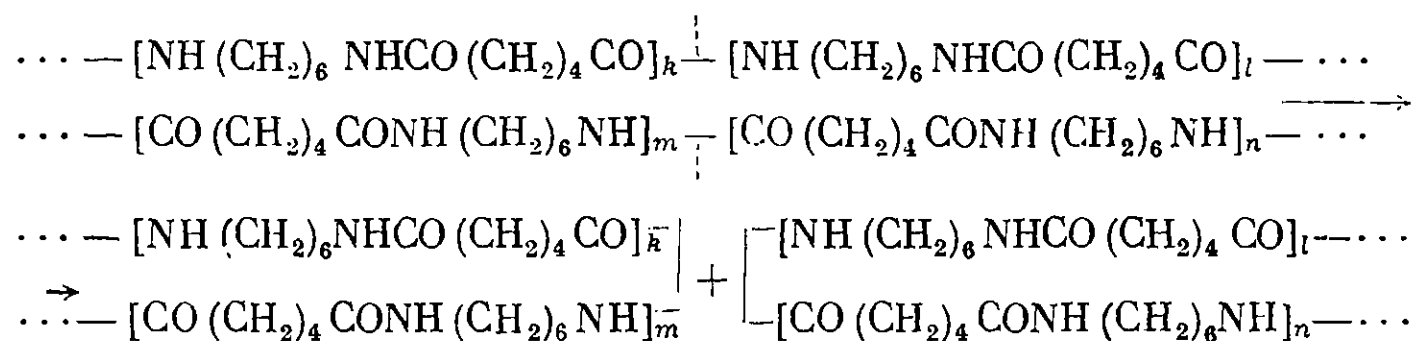
В данном случае мы имеем сравнительно редкий случай реакции расщепления углерод-углеродной связи в отсутствие катализаторов. Необходимость в последних отпадает вследствие достаточной подвижности реагирующих связей в исходных молекулах.

Большая лабильность метиленовых связей в фенолформальдегидной смоле была показана Петровым ⁶² и на других реакциях. Он нашел, что при нагревании фенолформальдегидной смолы (резита) с водной щелочью происходит деструкция, и смола на 40% превращается в растворимую форму.

е) **Обменные реакции.** Приведенные примеры деструктивных реакций, в которых активным реагентом является исходное вещество, показывают, что подобные превращения возможны под влиянием любого химически идентичного им вещества. Так, деструкция полиамидов может происходить при нагревании их с аналогичными полиамидами, имеющими лишь более низкий молекулярный вес. Реакция обмена цепей протекает по одному из следующих уравнений:



б) За счет взаимодействия средними звеньями цепей по типу реакций переамидирования, переэтерификации и т. п.



Эти примеры показывают, что сами продукты поликонденсации являются активными деструктирующими агентами по отношению друг к другу. При этом, очевидно, их активность будет уменьшаться с ростом молекулы, и нужно ожидать, что наиболее активными будут после самих исходных веществ продукты низших ступеней конденсации типа димеров, тримеров и т. п.

7. СООТНОШЕНИЕ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ

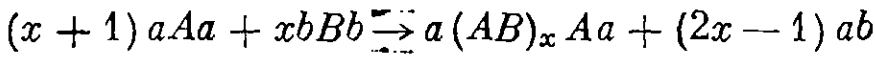
Соотношение исходных веществ или в более общем случае соотношение исходных функциональных групп является весьма важным фактором, определяющим предельную величину молекулы, могущей образоваться в данных условиях. Значение этого фактора было показано Ваншейдтом ^{63,73} на примере реакции фенола или крезола с формальдегидом или ацетальдегидом. Так, он нашел, что при 10-кратном избытке фенола

образуется лишь диоксидифенилметан; при меньшем избытке фенола получаются продукты с большим молекулярным весом.⁶³

Фенол и ацетальдегид, по данным Ваншейдта, Итенберга и Шифриной,⁷³ взятые в соотношении 4 : 1, образуют продукт с молекулярным весом 219, а при соотношении 1 : 1 молекулярный вес возрастает до 940. Особенно важную роль играет соотношение исходных веществ в линейной поликонденсации, как это было впервые отмечено автором совместно с Рафиковым и Пинкиной¹⁰⁸ при изучении реакции поликонденсации гексаметилендиамина с адипиновой кислотой.

Систематическое исследование этого и других случаев линейной поликонденсации было впоследствии проведено автором совместно с Голубевым,^{14, 120} Колесниковым,⁷⁸ Лоббедевым⁷⁹ и другими.

Для рассмотрения вопроса о влиянии соотношения исходных веществ целесообразно воспользоваться понятием о «коэффициенте эквивалентности» (Э), понимая под этим молярные отношения исходных веществ или в более общем случае функциональных групп.⁷⁸ Тогда для реакции



коэффициент эквивалентности определится из отношения $\text{Э} = \frac{x}{x+1}$. Нетрудно видеть, что если коэффициент полимеризации равен x , то молекулярный вес образовавшегося продукта будет $M = M_A(x + 1) + M_Bx - (2x - 1)ab$, где M_A и M_B —мол. веса исходных веществ, а ab —мол. вес удаляемого низкомолекулярного продукта. По найденным отношениям легко может быть вычислена предельно достижимая величина коэффициента полимеризации K_n в зависимости от коэффициента эквивалентности Э (табл. 77).

Таблица 77

Зависимость коэффициента полимеризации от коэффициента эквивалентности

Коэффициент эквивалентности Э	Коэффициент полимеризации K_n	Коэффициент эквивалентности Э	Коэффициент полимеризации K_n
0.00	0		
0.50	1	0.95	20
0.66	2	0.98	50
0.75	3	0.99	100
0.80	4	0.995	200
0.83	5	0.999	1 000
0.91	10	0.9999	10 000

Из этой таблицы ясно, что коэффициент эквивалентности играет решающую роль в определении возможности достижения больших значений коэффициента полимеризации у образующихся продуктов. Это становится возможным лишь при значении Э, равном или близком к единице. Для иллюстрации на рис. 125 приведена кривая, показывающая изменение предельно достижимого коэффициента полимеризации K_n в зависимости от коэффициента эквивалентности Э.

Эти наблюдения были применены автором совместно с Голубевым для вычисления величины максимально достижимого коэффициента полимеризации x и молекулярного веса M в зависимости от величины избытка того или иного исходного компонента.¹²⁰ Для этого следует вос-

пользоваться нижеприведенной формулой, которая выведена на основе следующих соображений.¹²⁰

Если в реакцию взять A грамм-молей каждого компонента и, кроме того, прибавить дополнительно еще q мол. % одного из них (первого), то в результате в реакции будет участвовать AN молекул первого и AN молекул второго компонента плюс $\frac{A \cdot q \cdot N}{100}$ молекул первого компонента, взятого в избытке (N — число отдельных молекул в грамм-моле). Тогда понятно, что число цепей y , получившихся в результате реакции, будет равно числу молекул во взятом избытке исходного вещества

$$y = \frac{A \cdot q \cdot N}{100}, \quad (4)$$

а средняя длина этих цепей, выраженная в числе звеньев, входящих в состав цепи K_n , будет

$$K_n = \frac{AN}{y}. \quad (5)$$

После подстановки значения y из формулы (4) получим лишь немного измененную уже приводившуюся ранее формулу⁴⁹ для вычисления коэффициента полимеризации K_n в зависимости от избытка q (в мол. %):

$$K_n = \frac{100}{q}. \quad (6)$$

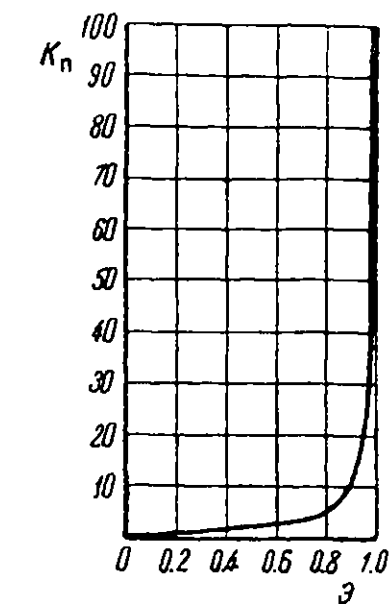


Рис. 125. Зависимость коэффициента полимеризации (K_n) от коэффициента эквивалентности¹²¹ ($\mathcal{E}$)

При помощи этой формулы были вычислены величины коэффициента полимеризации, предельно достижимые при наличии различных избытков одного из компонентов реакции поликонденсации. Эти данные приведены в табл. 78.

Таблица 78

Изменение коэффициента полимеризации в зависимости от избытка одного из исходных компонентов реакции поликонденсации

Избыток компонента А или Б, мол. %	Коэффициент полимеризации	Избыток компонента А или Б, мол. %	Коэффициент полимеризации
100	1	1.0	100
50	2	0.5	200
25	4	0.1	1 000
10	10	0.05	2 000
5	20	0.01	10 000
2	50		

По данным табл. 78 начерчены кривые, изображенные на рис. 126.

На практике, однако, наблюдается зависимость несколько иного характера, как это показано на рис. 127, где отклонение имеет место в области высоких значений коэффициента полимеризации. Причина этого явления лежит в наличии реакций и условий, приводящих к остановке роста цепи, что будет подробно изложено далее (см. стр. 310).

Но так как часто подсчеты удобнее выражать в молекулярных весах, то мы и проведем преобразование формулы (6) в иной вид. Для этого обозначим через M средний молекулярный вес продукта поликонденсации; M_a — молекулярный вес продукта, взятого в избытке; M_b — молекулярный вес второго компонента, а z — молекулярный вес выделяющегося продукта (воды и т. п.):

$$M = K_n (M_a + M_b - 2z) + M_a.$$

Подставив значение K_n из этого выражения в формулу (6) и преобразовав, получим

$$M = \frac{100}{q} (M_a + M_b - 2z) + M_a. \tag{7}$$

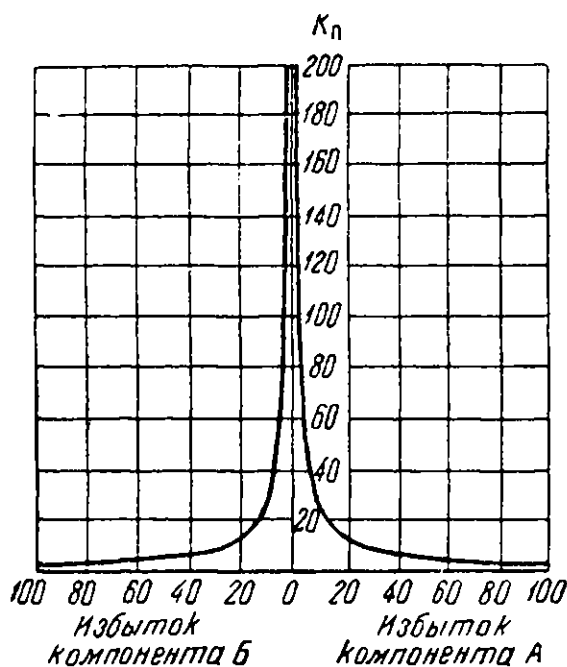


Рис. 126. Предельная величина коэффициента полимеризации в зависимости от избытка исходных веществ ¹²¹

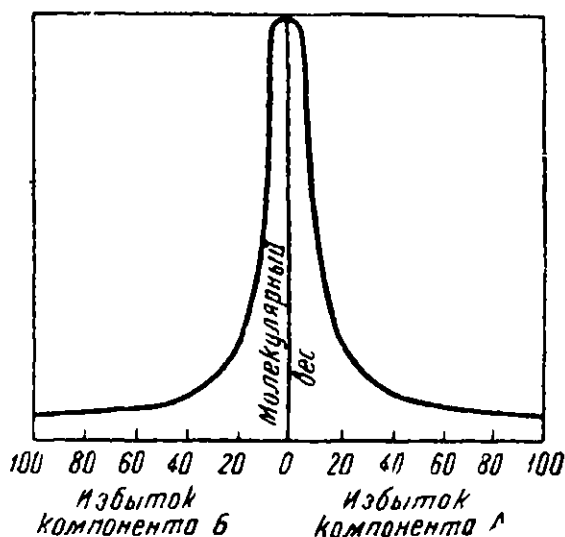


Рис. 127. Практически наблюдаемая зависимость молекулярного веса от избытка исходных веществ ¹²¹

Этой формулой можно уже пользоваться для расчетов, подставив соответствующие значения. Так, для случая реакции гексаметилендиамина с адипиновой кислотой при избытке последней после подстановки будем иметь следующее выражение:

$$M = \frac{22\,600}{q} + 146. \tag{8}$$

На практике часто бывает удобно пользоваться величинами весовых процентов, поэтому можно заменить q , выраженное в мол.%, через b , выраженное в вес.‰:

$$q = \frac{M_a + M_b}{M_a} b,$$

и получим следующее общее выражение:

$$M = \frac{100 M_a}{b (M_a + M_b)} (M_a + M_b - 2z) + M_a. \tag{9}$$

Это общее выражение значительно упрощается в каждом конкретном случае. Так, для случая исследованной нами реакции гексаметилендиа-

мина с адипиновой кислотой при избытке последней после подстановки величин молекулярных весов формула принимает такой вид:

$$M = \frac{12\,928}{b} + 146. \quad (10)$$

В случае избытка гексаметилендиамина формула будет иметь следующий вид:

$$M = \frac{10\,011}{b} + 116. \quad (11)$$

Автором совместно с Голубевым¹²⁰ на примере реакции поликонденсации гексаметилендиамина с адипиновой кислотой было изучено влияние избытка адипиновой кислоты на максимально достижимый молекулярный вес.

В табл. 79 приведены результаты опытов.

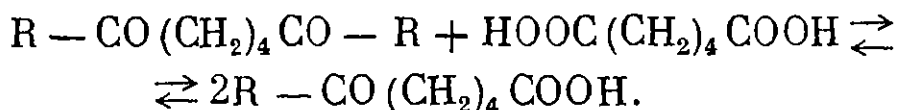
По данным табл. 79 составлен график (рис. 128), на котором приведены кривые молекулярных весов, определенных по вязкости (а), по концевым группам (б) и вычисленных по формуле (8) (в).

Как видно из рис. 128, ход опытных кривых совершенно идентичен вычисленным теоретически, что доказывает наличие прямой зависимости молекулярного веса полиамида от количества избыточной адипиновой кислоты и подтверждает высказанные ранее соображения о наличии этого влияния. Аналогичные результаты были получены в случае поликонденсации адипиновой кислоты с этиленгликолем при избытках обоих исходных веществ.¹⁴

В только что описанном случае поликонденсации гексаметилендиамина с адипиновой кислотой при избытке последней наблюдался совершенно аналогичный ход кривых, изображавших изменение молекулярного веса с разным количеством избытка кислоты. Однако полного совпадения величин, найденных на опыте и вычисленных по формуле (8), не было. При этом следует отметить, что это расхождение возрастало с уменьшением молекулярного веса получаемых продуктов.

Для объяснения этого расхождения нужно иметь в виду, что, вероятно, не вся прибавляемая кислота вступает в реакцию, а лишь некоторая часть ее. После этого устанавливается равновесие, и часть кислоты остается неизрасходованной.

В таком случае нужно предполагать, что реакция является равновесной и обратимой согласно следующему уравнению:



В этом случае в формулу (8) нужно ввести поправку, учитывающую тот факт, что не вся прибавленная кислота вступила в реакцию.

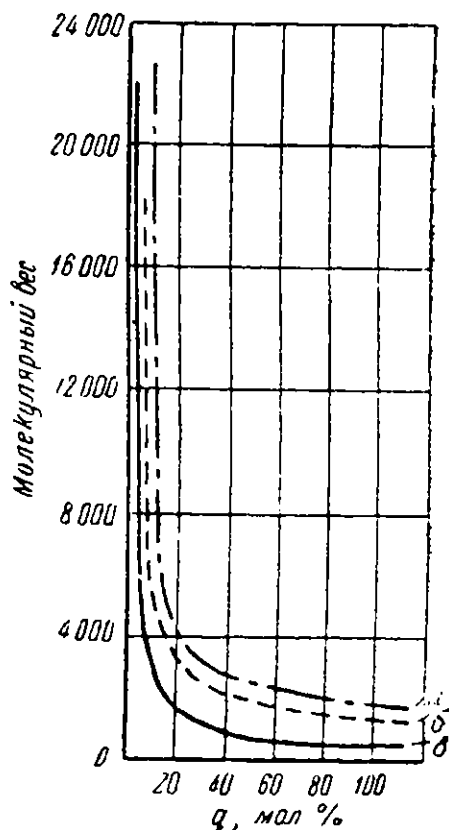


Рис. 128. Поликонденсация гексаметилендиамина с адипиновой кислотой при избытке последней¹²⁰

Таблица 79

Поликонденсация гексаметилендиамина с адипиновой кислотой при избытке последней

№ опы- тов	Избыток, мол. % <i>q</i>	Удельная вязкость крезольного раствора (0.45%)	Израсходовано на 1 г полнамида		Мол. вес по концевым группам	Мол. вес по вязкости	Мол. вес, вычисленный по формуле (8)
			мл 0.01 <i>N</i> растворов				
			щелочи	кислоты			
1	0.5	0.77	1.2	4.5	35 087	23 023	45 346
2	1.0	0.65	6.6	4.8	23 809	19 529	22 746
3	2	0.50	10.6	0.4	18 181	14 876	11 446
4	6	0.17	29.6	1.9	6 341	5 039	3 912
5	15	0.14	46.1	1.4	4 209	4 138	1 652
6	30	0.09	63.1	0.0	3 169	2 833	899
7	60	0.09	76.8	0.0	2 604	2 592	522
8	100	0.07	91.9	0.0	2 176	2 029	372

Обозначив ту часть, которая вступила в реакцию, через α , а все прибавленное количество кислоты через u , будем иметь

$$q = u \cdot \alpha. \quad (12)$$

Подставив это в формулу (8), получим

$$M = \frac{22\,600}{u \cdot \alpha} + 146, \quad (13)$$

и, преобразовав, будем иметь

$$\alpha = \frac{22\,600}{(M - 146) u}. \quad (14)$$

В табл. 80 приведены средние значения α , полученные из ряда опы-
тов. ¹²⁰

Таблица 80

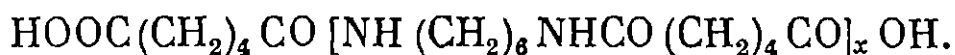
Значение α в зависимости от избытка кислоты

q	2	6	15	30	60	100
α	0.93	0.65	0.39	0.31	0.23	0.18

Ниже на рис. 129 изображена кривая изменения α с изменением q . Эта кривая отчетливо иллюстрирует большое влияние малого избытка действующего реагента и резкое уменьшение этого влияния при возрастании количества реагента. Поэтому α было названо «коэффициентом эффективности». ¹²⁰

Постепенный рост цепей полимера, происходящий в результате поочередной реакции конденсации сначала с молекулой одного и вслед за этим с молекулой другого исходного вещества, приводит к полному израсхо-

дованию обоих компонентов и к тому, что наступает момент, когда все молекулы полимера имеют на концах остатки одинаковой природы, уже не могущие расти далее, как, например:



Решающее влияние избытка одного из исходных веществ на предельную величину молекулярного веса было установлено нами не только в реакциях полиэстерификации¹⁴ и полиамидирования,^{49,120} но также при реакции поликонденсации бензола с дихлорэтаном⁷⁸ и диацетила с 4,4'-дифенилендигидразином.¹²² Напомним здесь еще раз о работах Ваншейдта,^{63,73} установившего влияние этого фактора в реакции конденсации фенола с формальдегидом.

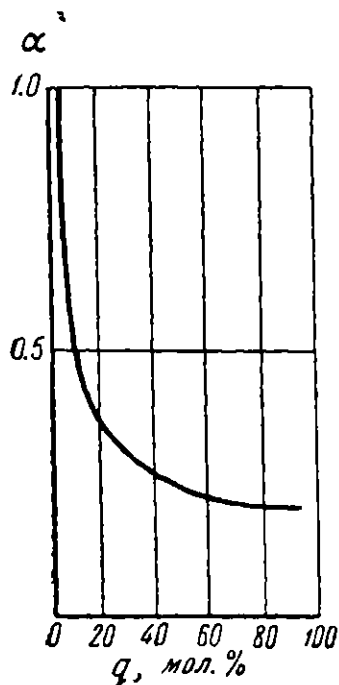


Рис. 129. Изменение коэффициента эффективности α в зависимости от избытка q ¹²⁰

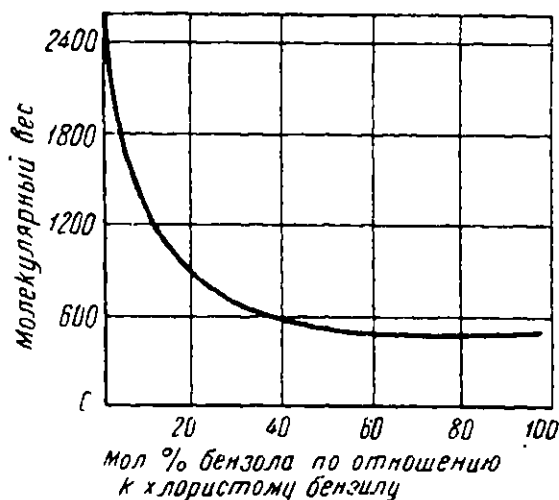
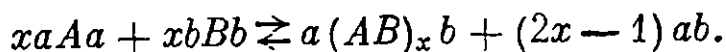


Рис. 130. Зависимость молекулярного веса полифениленметила от количества добавляемого бензола⁷⁹

Следует отметить, что и в реакциях одного бифункционального соединения сохраняется влияние соотношения исходных функциональных групп. Если к такому исходному веществу будет добавлено другое вещество, могущее реагировать как одна из его функциональных групп, то все отмеченные закономерности сохраняют свое значение в полной мере. Так, автор совместно с Лебедевым и Циперштейном⁷⁹ нашел, что при поликонденсации хлористого бензила добавление бензола приводит к падению молекулярного веса у получаемых продуктов в степени, прямо пропорциональной количеству взятого бензола (рис. 130).

8. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Особенность реакции поликонденсации — ее равновесный и обратимый характер,¹⁰⁰ как это изображено в общем виде на следующей схеме:



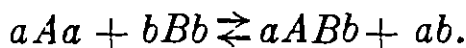
Это обстоятельство накладывает отпечаток на все этапы процесса и приводит к резкому отличию его закономерностей от тех, которым подчиняется процесс полимеризации. Однако, несмотря на это отличие, так же как и в реакции полимеризации, мы можем отметить в процессе поликонденсации следующие этапы, через которые проходит каждая молекула:

1) начало образования цепи макромолекулы;

- 2) процесс роста цепи макромолекулы;
- 3) остановка процесса роста цепи макромолекулы.

Следует сразу отметить, что каждый из этих этапов протекает по-иному, чем в случае реакции полимеризации, и подчиняется иным закономерностям, поэтому не следует забывать своеобразия этих этапов, обусловленного спецификой поликонденсации. Эти особенности будут подробнее подчеркнуты далее.

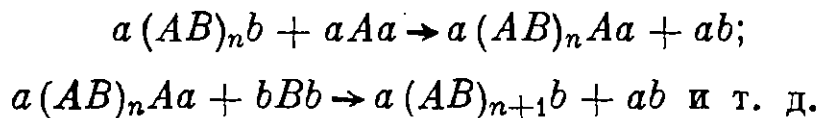
Н а ч а л о о б р а з о в а н и я ц е п и. Начало материальной цепи в реакции поликонденсации представляет реакционный акт, в котором вступают во взаимодействие две функциональные группы обеих реагирующих молекул



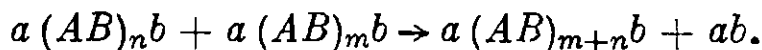
Этот акт является таким же, как и все последующие элементарные акты, в результате которых происходит процесс роста макромолекулы, и требует такой же энергии активации. В этом существенное отличие от процесса полимеризации, инициированного перекисью.

Поскольку первый этап реакции поликонденсации, так же как и все последующие, является обратимым, ясно, что не может иметь места одномоментная реакция всех исходных молекул друг с другом, в результате чего вся реакционная масса превратилась бы в димеры. Лишь часть молекул исходных веществ сможет это сделать, а значительная часть останется без изменения, что весьма важно для правильного понимания следующих этапов реакции.

П р о ц е с с р о с т а ц е п и. Рост цепи в реакции поликонденсации происходит ступенчато, шаг за шагом, в результате последовательно протекающих элементарных реакционных актов растущей цепи с молекулами исходных веществ, что можно изобразить так:



Очевидно, гораздо меньшее значение имеет процесс роста молекулы за счет реакции уже образовавшихся цепей друг с другом



Причина этого прежде всего в малой концентрации реакционных групп у длинных цепей и в их малой подвижности по сравнению с небольшими подвижными молекулами исходных веществ. В соответствии с этим, очевидно, реакционная способность полимеров будет падать с увеличением длины цепи. Низкомолекулярные продукты типа димера, тримера и тетрамера будут еще достаточно подвижны; с дальнейшим же увеличением цепи их подвижность в вязкой среде в соответствии с данными Медведева должна стать незначительной.¹⁰¹ Подобное представление о механизме процесса принимается большинством ученых,^{49,55,103} однако имеются попытки также доказать высокую реакционную способность и подвижность больших молекул.⁹⁸

Энергия активации процесса роста цепи была определена на примере образования полиэфиров и полиамидов и оказалась такая же, как и для начала цепи; в реакции полиэтерификации она равна 12 ккал.,¹²⁹ в процессе полиамидирования 24 ккал.¹³⁴

Во все время реакции поликонденсации имеет место, с одной стороны, непрерывный рост цепей, происходящий с различной скоростью у каждой цепи, и с другой стороны, во все это время происходит образование все

новых и новых цепей вследствие реакции исходных молекул друг с другом. В соответствии с этим реакционный продукт должен был бы представлять смесь молекул самой разнообразной длины. На самом деле это не имеет места вследствие действия специфических влияний, свойственных реакции поликонденсации; эта особенность реакции поликонденсации, влияющая на рост макромолекулы, заключается в наличии ряда деструктивных процессов, действие которых прямо противоположно основному процессу поликонденсации. Эти деструктивные процессы происходят в результате взаимодействия растущих цепей друг с другом, с молекулами исходных веществ и с другими веществами, образующимися в реакции, как это было показано автором в работах, изложенных в одном из предыдущих разделов (см. стр. 120—126). В этих работах было обнаружено наличие деструкции полиамидов при нагревании их как с исходной адипиновой кислотой¹⁰⁴ или гексаметилендиамином,¹⁰⁴ так и с молекулами готового полиамида, имевшего иной молекулярный вес. Полиэфир¹⁴ также деструктировался при нагревании его с адипиновой кислотой или гликолем и другим полиэфиром, причем во всех этих случаях степень деструкции оказалась пропорциональной количеству деструктирующего агента (см. стр. 294—298).

Наличие этих деструктивных процессов заставляет нас теперь рассматривать процесс поликонденсации как весьма сложную систему обменных равновесных реакций, как синтетических, так и деструктивных.^{111,115,116}

Для иллюстрации на стр. 308 приведена схема поликонденсационного равновесия для случая реакции гексаметилендиамина с адипиновой кислотой.¹¹⁰

Важной особенностью этих деструктивных процессов является то, что они в первую очередь направлены против наиболее длинных цепей и приводят к их разрыву на более короткие, как это было доказано ранее (см. стр. 131).

Рассмотрим теперь, как будет изменяться фракционный состав полимера в процессе ацидолиза. Для простоты представим себе, что ацидолизу подвергается смесь двух чистых фракций с мол. весами $M_1 = 30\,000$ и $M_2 = 100\,000$. Для характеристики степени полидисперсности мы воспользуемся «коэффициентом полидисперсности»,¹¹⁶ который представляет отношение весового молекулярного веса к числовому, т. е. M_w/M_n , и равен единице для монодисперсного продукта. Чем больше полидисперсность вещества, тем этот коэффициент больше единицы. В табл. 81 приведены вычисленные нами значения молекулярных весов, а также числового (M_n) и весового (M_w) молекулярных весов. В последней графе приведено отношение M_w/M_n .

Как видно из этих данных, с ходом процесса деструкции происходит уменьшение молекулярного веса обеих фракций, причем у более высокомолекулярной фракции наблюдается более быстрое падение молекулярного веса, что отчетливее видно на рис. 131.

Из данных табл. 81 можно видеть, как изменяются весовой (M_w) и числовой (M_n) молекулярные веса смеси двух фракций (рис. 131).

С увеличением деструкции имеет место более быстрое падение весового молекулярного веса. По этой причине и коэффициент полидисперсности, представляющий отношение весового и числового молекулярных весов, приведенный в табл. 81, изменяется, стремясь к единице (рис. 132).

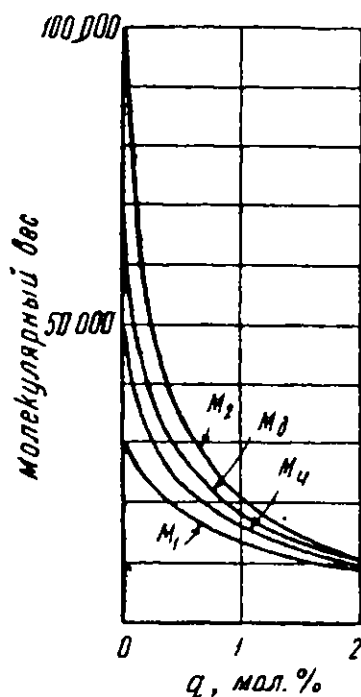
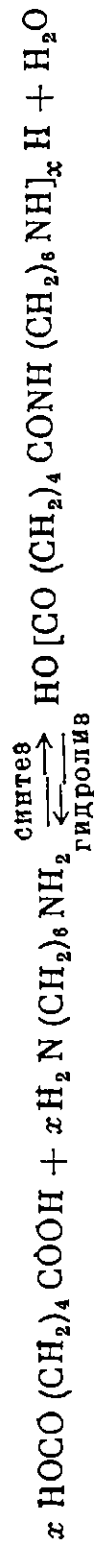
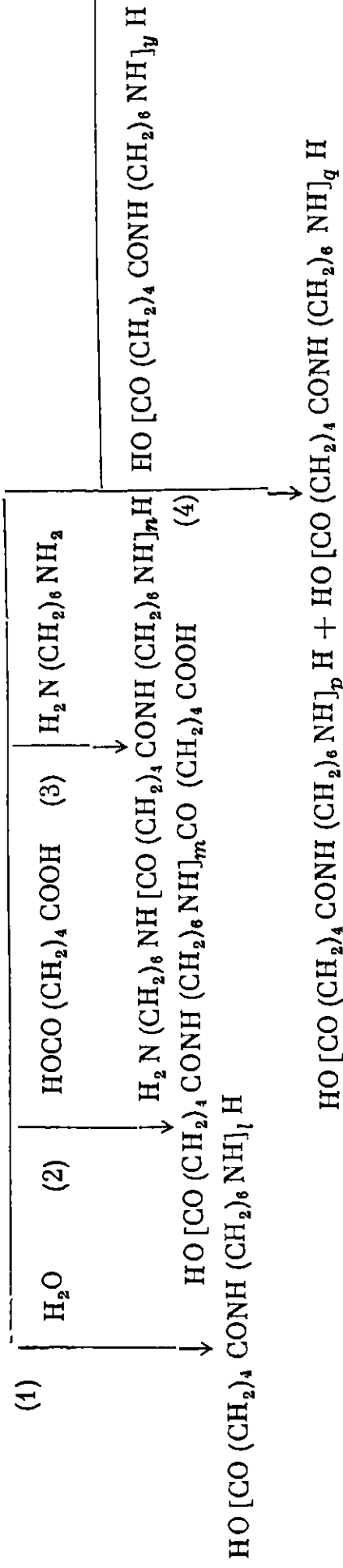


Рис. 131. Ацидолиз смеси двух фракций полиамидов¹⁰⁵

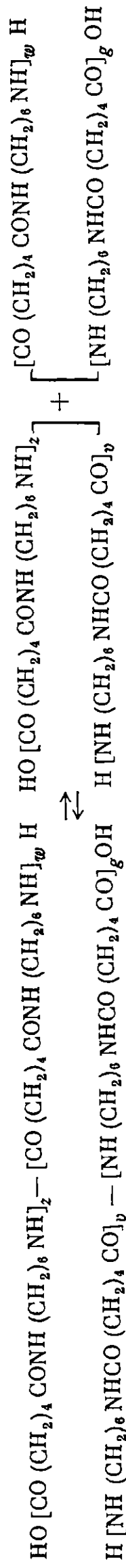


Деструкция
вследствие:

1. Гидролиза
2. Ацидолиза
3. Аминолиза
4. Действия других молекул полиамида
(одновременного ацидолиза и аминолиза)
5. Междупепежного обмена



(5) ↓



причем $x > l, m, n; \quad p + q = x + y; \quad z + w < v + g; \quad z + v = w + g.$

Таблица 81

Изменение коэффициента полидисперсности и средних значений молекулярных весов в результате деструкции

q мол. %	M_1 первой фрак- ции	M_2 второй фрак- ции	$M_{\text{ч}}$ смеси	$M_{\text{в}}$ смеси	$\frac{M_{\text{в}}}{M_{\text{ч}}}$
0.0	30 000	100 000	46 000	65 000	1.41
0.1	25 200	71 400	37 200	48 300	1.29
0.5	18 800	33 400	24 000	25 100	1.09
1.0	12 900	20 000	16 200	16 850	1.04
2.0	8 870	11 100	9 860	9 980	1.01

Изображенная на рис. 132 кривая изменения коэффициента полидисперсности с углублением деструкции показывает стремление к единице; это свидетельствует об увеличении гомогенности продукта и уменьшении его полидисперсности, что должно привести к образованию однородных продуктов, как это было установлено при исследовании полиэфиров¹¹¹ и полиамидов.¹¹⁰

Вследствие наличия процессов деструкции происходит непрерывное нивелирование длины цепей и поэтому исследование состава полиамидов и полиэфиров показывает, что они являются весьма гомогенными^{110,111,115,116} и содержат сравнительно немного низкомолекулярных фракций, представляющих остаток еще не завершеного процесса. Вместе с этим совершенно отсутствуют более высокомолекулярные фракции, и основная масса вещества имеет молекулярный вес, отклоняющийся от среднего не более чем на 20%. Для иллюстрации приводим найденные нами кривые распределения полиамида^{110,115} (рис. 133) и полиэфира¹¹¹ (рис. 134).

Этой однородностью распределения цепей у продуктов поликонденсации они весьма резко отличаются от веществ, получаемых посредством полимеризации, которые имеют совершенно иную, обычно сильно размытую, кривую распределения. Для сравнения ниже приводятся две кривые распределения для сополимера стирола и бутадиена¹¹⁸ (рис. 135) и сополимера винилацетата и винилхлорида¹¹⁷ (рис. 136).

Образование в процессе поликонденсации весьма монодисперсных продуктов подтверждается также и следующим образом.¹¹¹

Как известно, средний молекулярный вес высокомолекулярных веществ, представляющих обычно смесь полимергомологов, может быть выражен либо как среднее арифметическое, либо как среднее геометрическое. В первом случае это будет средний числовой ($M_{\text{ч}}$), во втором — средний весовой молекулярный вес ($M_{\text{в}}$).

Средний числовой молекулярный вес в зависимости от фракционного состава выражается следующей формулой:

$$M_{\text{ч}} = \frac{1}{\sum f_x / M_x}$$

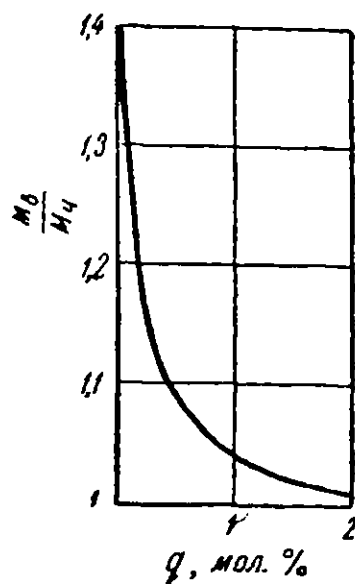


Рис. 132. Изменение коэффициента полидисперсности в процессе ацидолиза¹⁰⁵

и средний весовой молекулярный вес

$$M_v = \sum f_x \cdot M_x.$$

Пригодность этих формул для вычисления средних значений числового или весового молекулярного веса была показана автором совместно с Рафиковым и Челноковой¹¹¹ на искусственных смесях полиэфиров. Далее оказалось, что отношение весового и числового значений молекулярных

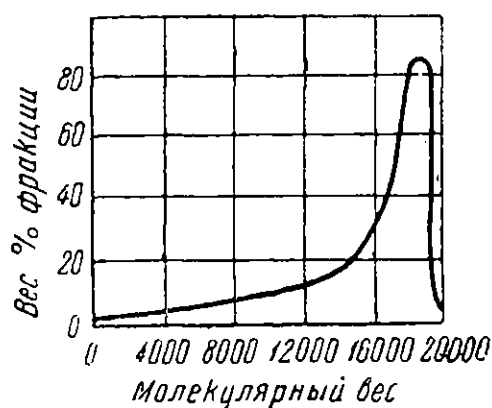


Рис. 133. Дифференциальная кривая распределения полиамида по молекулярным весам¹¹⁵

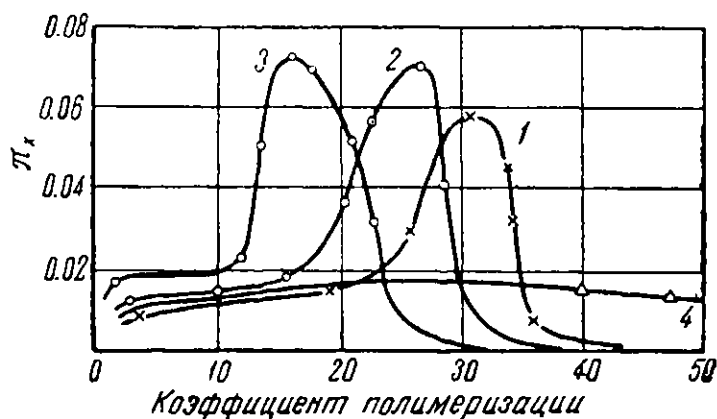


Рис. 134. Дифференциальные кривые распределения полиэфиров по молекулярным весам.¹¹¹

1 — $p = 0.965$; 2 — $p = 0.962$; 3 — $p = 0.930$;
4 — кривая Флори для $p = 0.962$
(p — степень завершения реакции)

весов является величиной, характеризующей фракционный состав высокополимера, и было обозначено как «коэффициент полидисперсности».¹¹⁶

Чем эта величина больше, тем более разнородным является фракционный состав данного вещества.

Рафиков, Коршак и Челнокова¹¹¹ определили значение коэффициента полидис-

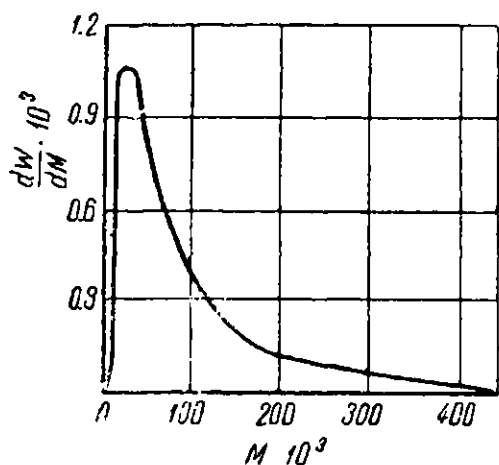


Рис. 135. Дифференциальная кривая распределения по молекулярным весам сополимера стирола и бутадиена, определенная при помощи ультрацентрифуги⁹⁹

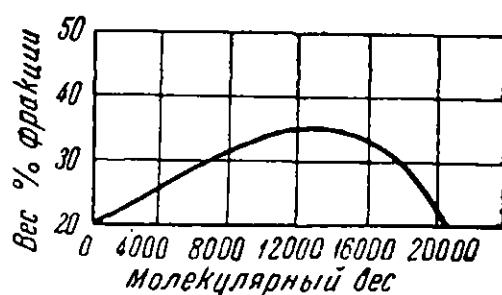


Рис. 136. Дифференциальная кривая распределения по молекулярным весам сополимера винилацетата и винилхлорида¹¹⁷

персности для ряда образцов полиэфиров различного молекулярного веса, значения которых приведены в табл. 82.

Как видно из этой таблицы, с ходом процесса поликонденсации происходит уменьшение коэффициента полидисперсности, что свидетельствует об образовании сравнительно однородного продукта, так как это отношение становится близким к единице. Таким образом, подтверждаются данные, полученные путем фракционирования.

Эти результаты исследования фракционного состава полиэфиров и полиамидов не подтверждают теории Флори,⁹⁶ согласно которой

Таблица 82

Значения числового и весового молекулярных весов для полиэфиров

Н а й д е н о				Вычислено по урав. Флори	
P	M_n	M_w	M_w/M_n	M_w	M_w/M_n
0.78	420	700	1.66	710	1.78
0.84	560	930	1.66	1000	1.84
0.93	1250	1550	1.25	2400	1.93
0.962	2250	2250	1.00	4400	1.962
0.965	4080	4300	1.05	8000	1.965

функция распределения фракций в относительных долях π_x описывается следующим уравнением:

$$\pi_x = x p^{x-1} (1 - p)^2,$$

где x — коэффициент полимеризации; p — степень завершенности реакции, т. е. отношение числа прореагировавших функциональных групп к общему числу реакционноспособных групп.

Согласно теории Флори, продукты поликонденсации должны быть весьма неоднородными по своему фракционному составу. Так, на рис. 134 кривая 4 соответствует функции распределения, вычисленной по уравнению Флори, и совершенно не соответствует действительному распределению отдельных фракций. В табл. 82 приведены вычисленные по формуле Флори⁹⁶ величины коэффициента полидисперсности. Как видно, с углублением процесса, по Флори, должно происходить увеличение коэффициента полидисперсности. На самом же деле имеет место увеличение однородности продукта.

Таким образом, теория Флори не отражает реального хода процесса поликонденсации, вследствие того, что эта теория не учитывает наличия деструктивных процессов, способствующих образованию весьма однородного по величине отдельных молекул продукта.^{110,111,115}

О с т а н о в к а р о с т а ц е п и. В принципе процесс поликонденсации мог бы продолжаться до полного исчерпания всех реакционноспособных групп и в пределе мог бы приводить к образованию бесконечно больших макромолекул.¹¹⁵ Однако на самом деле обычно имеет место образование сравнительно небольших цепей. Лишь в отдельных случаях образуются макромолекулы, имеющие молекулярный вес свыше 30 000. В табл. 83 приведены величины молекулярных весов некоторых продуктов поликонденсации.

Таблица 83

Молекулярные веса продуктов поликонденсации

Название продукта	Молекулярный вес	Коэффициент полимеризации	Ссылка на литературу
Полиэфир из адипиновой кислоты и этиленгликоля	5 000	29	14
Полиамид из гексаметилендиамина и адипиновой кислоты	38 000	167	95
Полифенилэтилен из бензола и дихлорэтана	2 000	19	78
Фенолформальдегидная смола	940	9	73

Такое сравнительно раннее прекращение реакции поликонденсации зависит от ряда причин как физического, так и химического характера, детальное рассмотрение которых будет сделано ниже. Здесь же мы отметим, что прекращение роста цепи мы обозначим термином «остановка роста», всегда имея в виду, что в нашем случае смысл, вкладываемый в этот термин, существенно отличается от случая полимеризации. Причины, вызывающие остановку роста цепи, также отличаются весьма значительно вследствие существенного отличия механизма процессов полимеризации и поликонденсации.

Остановка роста цепи в реакции поликонденсации может происходить в результате влияния как физических, так и химических факторов.

Причины чисто физического характера:

- 1) понижение концентрации реагирующих групп;
- 2) увеличение вязкости среды.

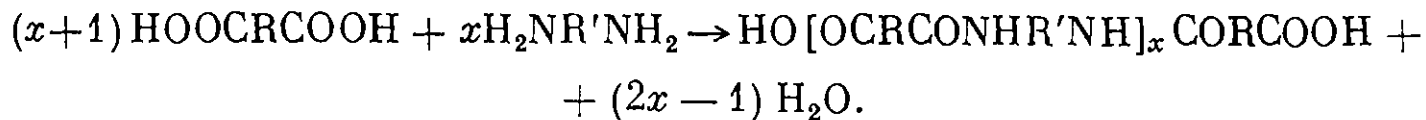
Эти факторы должны резко уменьшить скорость взаимодействия реагирующих групп и затруднить удаление воды или других низкомолекулярных продуктов реакции.

Причина химического характера — потеря способности к дальнейшей реакции концевыми функциональными группами растущей молекулы.¹¹⁹ Это может происходить по следующим причинам:

- 1) неэквивалентное соотношение исходных веществ, приводящее к остановке процесса, и
- 2) химическое изменение концевых групп, делающее их не способными к дальнейшей реакции.

Рассмотрим каждый из этих случаев в отдельности.

Неэквивалентное соотношение исходных веществ является весьма важным фактором, от которого зависит момент прекращения реакции поликонденсации. Действительно, при этом имеется избыток одного из исходных веществ, вследствие чего процесс поликонденсации продолжается лишь до тех пор, пока компонент, находящийся в недостатке, не будет исчерпан. В этот момент все образовавшиеся макромолекулы будут иметь на обоих концах цепи одинаковые функциональные группы, как у избыточного компонента, и поэтому уже не смогут реагировать ни друг с другом, ни с избыточным реагентом, даже если он весь еще и не исчерпан.

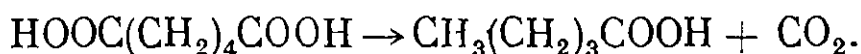


Что этот фактор весьма важен, было показано автором совместно с Голубевым на примере поликонденсации адипиновой кислоты с гексаметилендиамином¹²⁰ и с этиленгликолем¹⁴ (см. стр. 302).

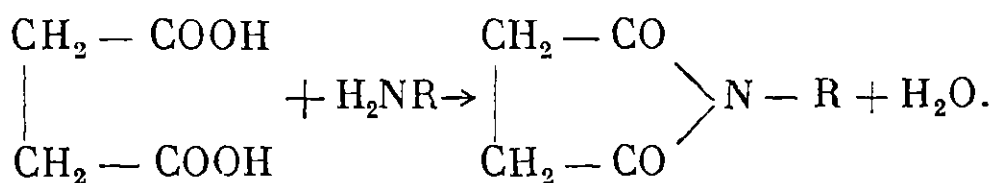
Следует также подчеркнуть, что нарушение эквивалентного соотношения исходных веществ может происходить и в процессе реакции, если имеется значительное различие в летучести этих веществ. Тогда будет происходить унос одного из них в виде паров, что нарушит соотношение, даже если оно и было в начале реакции строго эквивалентным.⁷⁸ Следует также подчеркнуть и вторую причину, могущую изменить соотношение исходных веществ в процессе реакции, а именно: химическое изменение исходных веществ, например, превращение дикарбоновой кислоты в монокарбоновую и т. п., в результате которых также может происходить изменение эквивалентного соотношения исходных веществ со всеми вытекающими из этого последствиями.

Химическое изменение функциональных концевых групп является вторым фактором, определяющим момент прекращения реакции поликонденсации.¹¹⁹ При этом следует иметь в виду лишь такое превращение функциональных групп, которое делает их неспособными к дальнейшему участию в происходящей реакции поликонденсации. Если такое превращение коснется функциональной группы исходного вещества, то в результате произойдет понижение его функциональности, что вызовет в конечном счете изменение соотношения исходных веществ. Если же это превращение затронет функциональную группу, находящуюся на конце растущей макромолекулы, то оно приведет к прекращению роста цепи в этом направлении.

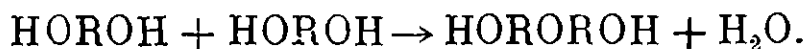
Автору и Замятиной^{104, 123} удалось показать, что в процессе реакции поликонденсации гексаметилендиамин с адипиновой кислотой имеет место разрушение карбоксильных групп и выделение двуокиси углерода в результате следующей реакции:



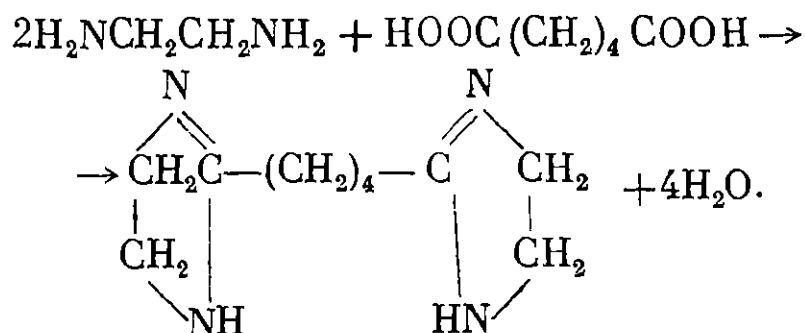
Такие кислоты, как фталевая, янтарная и т. п., как известно, легко образуют циклические амиды и вследствие этого могут реагировать по схеме



Эта реакция может быть причиной остановки роста цепи, если она происходит с концевой аминогруппой, или приведет к изменению соотношения исходных веществ, если она имеет место с исходным диамином. К таким же результатам может привести реакция образования простых эфиров гликоля, обнаруженная Максоровым:¹²⁴

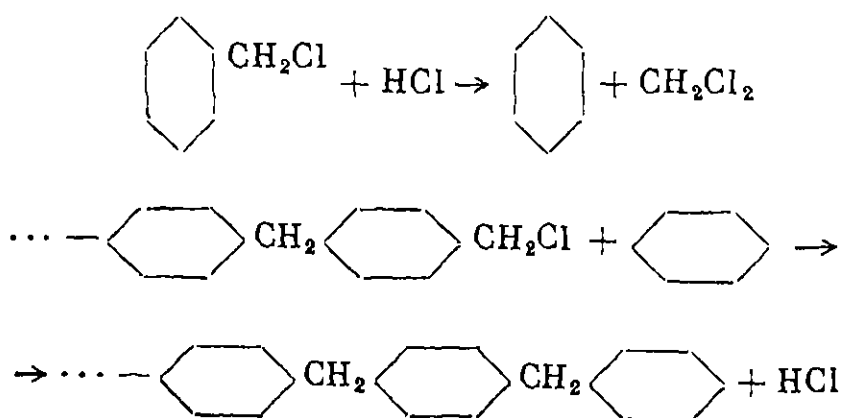


В случае дикарбоновых кислот, диаминов и гликолей возможно весьма большое число других превращений, приводящих к отщеплению воды, аммиака, углекислоты и т. п., в результате чего будут удаляться функциональные группы. Из числа подобных превращений отметим лишь наблюдавшуюся автором и Рафиковым³² реакцию образования имидазолидиновых производных при взаимодействии адипиновой кислоты с этилендиамином, вследствие чего у обоих исходных компонентов терялась способность к дальнейшему превращению.

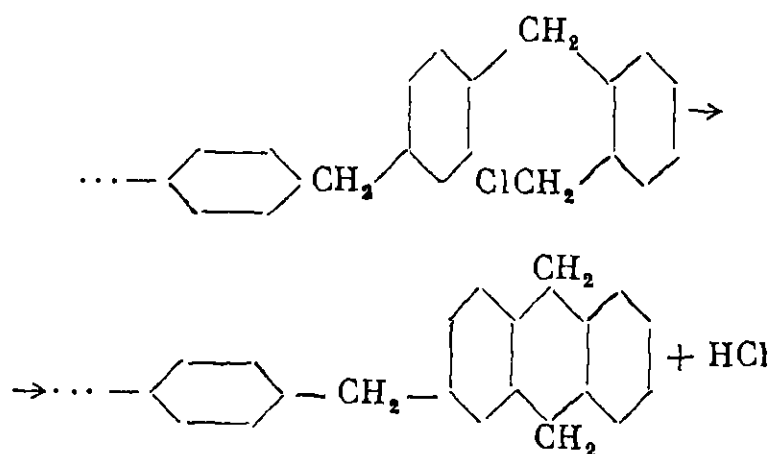


Следует подчеркнуть, что указанные закономерности сохраняют свое значение не только в случае поликонденсации двух исходных веществ, как, например, дикарбоновая кислота и диамин или гликоль, но эти же

закономерности имеют в полной мере свое значение и в реакции поликонденсации одного бифункционального соединения, как, например, в случае оксикарбоновой кислоты и т. п. В последнем случае превращения могут затрагивать любую из функциональных групп и приведут к тем же результатам, что и в случае поликонденсации двух бифункциональных соединений. В качестве примера можно привести реакцию поликонденсации хлористого бензила, изученную автором совместно с Лебедевым и Циперштейном.⁷⁹ В этом случае было показано, что добавление в реагирующую массу таких веществ, как бензол, приводило к нарушению эквивалентного соотношения функциональных групп и к остановке роста цепи. В этой же реакции наблюдалось отщепление хлорметильной группы, приводившее к тем же результатам:



Остановка роста в этой реакции имела место также и вследствие разрушения хлорметильной группы посредством образования дигидроантраценового цикла на конце макромолекулы:



Как видно из приведенных примеров, большая или меньшая склонность к побочным реакциям, приводящим к разрушению функциональных групп и в результате этого к остановке роста цепи, определяется в основном индивидуальными свойствами каждого вещества и большей частью может быть установлена экспериментально.

9. КИНЕТИКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Начало работам по изучению кинетики поликонденсационных процессов было положено классическими исследованиями Меншуткина по измерению равновесия и скоростей этерификации различных спиртов карбоновыми кислотами. Одним из объектов, исследованных Меншуткиным в 1881 г., была реакция этиленгликоля с янтарной кислотой.² Он нашел, что через 1 час прореагировало 45.56% исходной кислоты, а через 340 час. 54.79%, и при этом было достигнуто состояние равновесия. Константа

скорости K оказалась равной 0.6555. Кинетика поликонденсации гликоля с фталевым ангидридом была изучена Максоровым,¹⁰ данные которого приведены в табл. 84.

Таблица 84

Кинетика поликонденсации гликоля с фталевым ангидридом

Время нагревания, часы	Температура наплавления, °C	Кислотное число
0	—	530
1	49.5	196.5
2	56.5	104.4
4	60	82.1
8	79	8.8
18	80	4.0

По этим данным составлена кривая, изображенная на рис. 137.

Кинли и Ховей нашли,¹²⁵ что для реакции взаимодействия фталевого ангидрида с глицерином и этиленгликолем время, необходимое до момента наступления желатинизации, может быть выражено видоизмененным уравнением Аррениуса

$$\ln \frac{t_2}{t_1} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (15)$$

где t_1 и t_2 —время до момента желатинизации, соответственно, при температурах T_1 и T_2 ;

Q — энергия активации;

R — газовая постоянная.

Энергия активации, вычисленная по этому уравнению, для первой реакции равна 27 800 кал/моль и для второй реакции—22 600 кал/моль.

Как было в дальнейшем показано Коганом,¹²⁶ реакция взаимодействия этиленгликоля с фталевым ангидридом протекает по бимолекулярному механизму. При этом было найдено, что наличие избытка этиленгликоля способствует протеканию побочной реакции взаимодействия гидроксильных групп друг с другом с образованием простых эфирных связей.

Альтман и Кедринский²⁰ также нашли, что взаимодействие этиленгликоля и пропиленгликоля с фталевым ангидридом протекает по бимолекулярному механизму.

Флори¹²⁷ на основании изучения реакции взаимодействия алифатических двухосновных кислот и гликолей считает, что полиэтерификация протекает по механизму реакции 3-го порядка.

Однако следует указать на сомнительность результатов, приведенных в его работе, так как для оценки степени завершенности реакции он

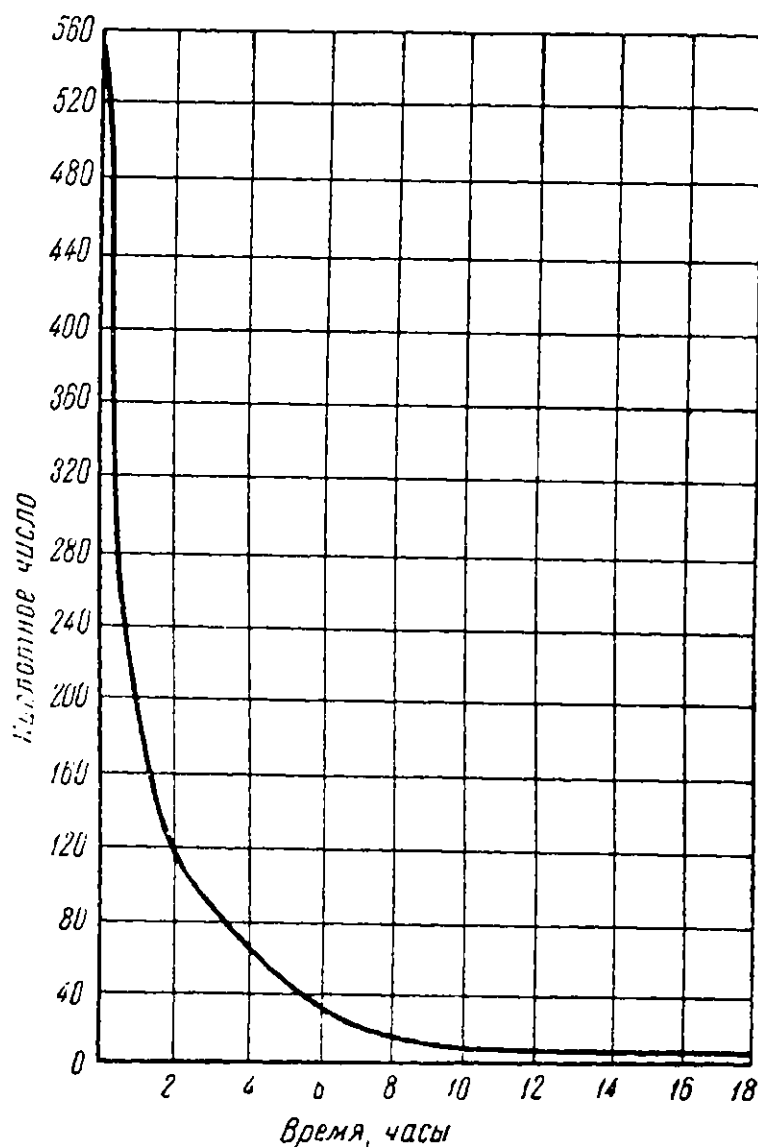


Рис. 137. Кинетика поликонденсации гликоля с фталевым ангидридом¹⁰

пользовался методом измерения вязкости расплавленных полиэфиров в замкнутом реакционном сосуде. Нами было найдено, что этот метод дает заведомо ошибочные результаты, так как выделяющаяся в результате реакции вода приводит к резкому понижению вязкости среды. С углублением процесса поликонденсации количество свободной воды в замкнутой системе непрерывно повышается. Поэтому эмпирическое уравнение Флори, выражающее зависимость вязкости от длины цепи, не может быть применено без поправок.

Меншуткиным ¹²⁸ на основании исследования реакции этерификации было показано, что константа скорости не зависит от длины цепи жирной кислоты или спирта, а зависит от молярной концентрации гидроксильных и карбоксильных групп. Полиэфиры любой степени поликонденсации могут быть сравнены с жирной кислотой или спиртом. Следовательно, можно

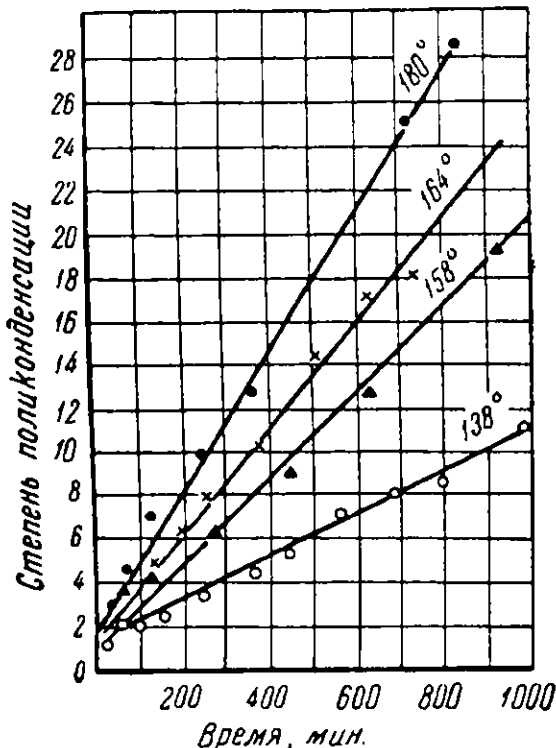


Рис. 138. Поликонденсация декаметиленгликоля с адипиновой кислотой ¹²⁹

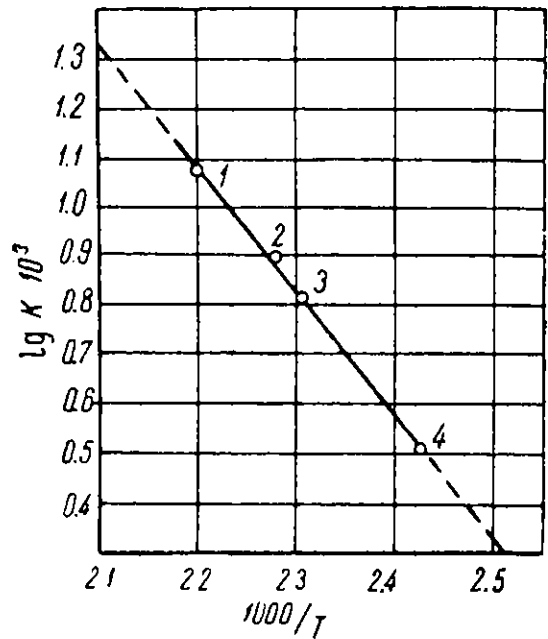
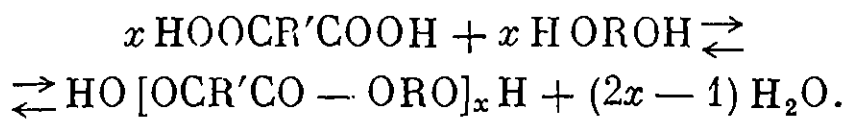


Рис. 139. Зависимость константы скорости полиэтерификации от температуры ¹²⁹

допустить, что скорость реакции полиэтерификации будет зависеть не от длины цепи, а от концентрации свободных реакционноспособных групп.

Кинетика реакции полиэтерификации была изучена Рафиковым и Коршаком ¹²⁹ на примере взаимодействия адипиновой кислоты с декаметиленгликолем и этиленгликолем. Данная реакция приводит к образованию полиэфиров линейной структуры



Результаты изучения реакции взаимодействия адипиновой кислоты и декаметиленгликоля сведены в табл. 85 и показаны графически на рис. 138 и 139.

Было найдено, что на исследованном участке реакция протекает по бимолекулярному механизму, и константы скоростей для различных температур, вычисленные по уравнению реакции 2-го порядка, имеют постоянные значения. ¹³⁰

Степень поликонденсации на исследованном участке растет линейно по времени (рис. 138). Изменение константы скорости реакции от температуры протекает в согласии с уравнением Аррениуса (рис. 139). Энер-

гия активации, вычисленная на основании данных табл. 85 и рис. 139, равна $12\,000 \pm 700$ кал/моль.

Таблица 85
Кинетика реакции полиэтерификации декаметиленгликоля

№ опытов	Температура, °C	Продолжительность, мин.	Степень завершенности реакции, p *	Степень поликонденсации, C_{Π} **	Мол. вес***	K , ммол./г·мин.
1	138	1430	0.932	14.7	2200	0.0033
2	158	930	0.948	19.3	2900	0.0067
3	164	730	0.944	17.9	2700	0.0080
4	180	840	0.965	28.6	4200	0.0119

* Степень завершенности реакции p определялась как $p = \frac{N_0 - N}{N_0}$, где N_0 — число исходных карбоксильных или гидроксильных групп, а N — число свободных карбоксильных или гидроксильных групп к моменту t .

** Степень поликонденсации $C_{\Pi} = \frac{1}{1-p}$.

*** Приведено среднее числовое значение молекулярного веса:
 $M_n = C_{\Pi} (M_0 - 1) + 18$, где M_0 — средняя арифметическая от молекулярных весов исходных гликоля и кислоты.

Кинетика реакции полиэтерификации адипиновой кислоты с этиленгликолем, исследованная Рафиковым и Коршаком,¹²⁸ имеет большое сходство с кинетикой взаимодействия декаметиленгликоля и адипиновой кислоты, как это видно из данных, приведенных в табл. 86 и показанных на рис. 140.

Таблица 86
Кинетика реакции полиэтерификации этиленгликоля

№ опытов	Температура, °C	Продолжительность, мин.	Степень завершенности реакции, p	Степень поликонденсации, C_{Π}	K , ммол./г·мин.
5	126	650	0.73	3.7	0.0007
6	140	615	0.81	5.3	0.0013
7	150	600	0.87	7.9	0.0018
8	160	660	0.92	12.8	0.0026

В данном случае мы наблюдаем те же закономерности, что и для реакции образования полидекаметиленадипината. Энергия реакции взаимодействия этиленгликоля и адипиновой кислоты равна $12\,000 \pm 1000$ кал/моль.

Температурный коэффициент реакции полиэтерификации, как показано на рис. 141, понижается с повышением температуры.

Реакции образования и гидролиза амидов относятся к числу реакций, которые мало исследованы с кинетической стороны. Наиболее изученной является реакция образования ацетамида, для которого еще Меншуткиным¹³¹ были установлены «исходные скорости» реакции и пределы. Имеются также работы, относящиеся к изучению гидролиза ацетамида в присутствии различных кислот и изучению влияния различных кислот на скорость образования ацетамида.¹³²

Имеется работа по изучению скорости гидролиза полиамидов, полученных полимеризацией капролактама.¹³³ Однако достоверность результатов этой работы весьма сомнительна из-за методических соображений.

Челнокова, Рафиков и Коршак¹³⁴ изучили кинетику реакции взаимодействия себаценовой кислоты с гексаметилендиамином при различных условиях (температура и катализ).

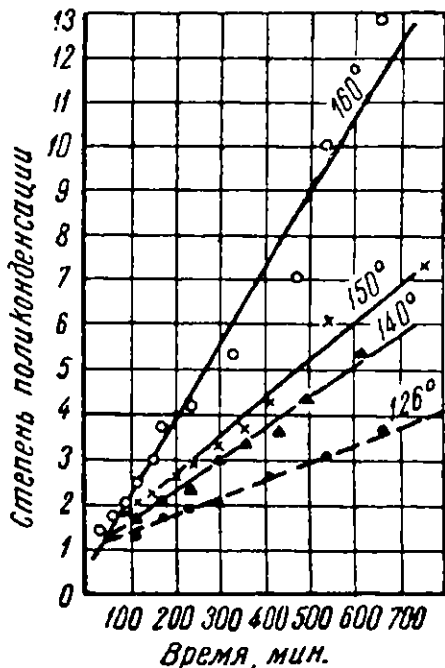


Рис. 140. Поликонденсация этиленгликоля с адипиновой кислотой¹²⁹

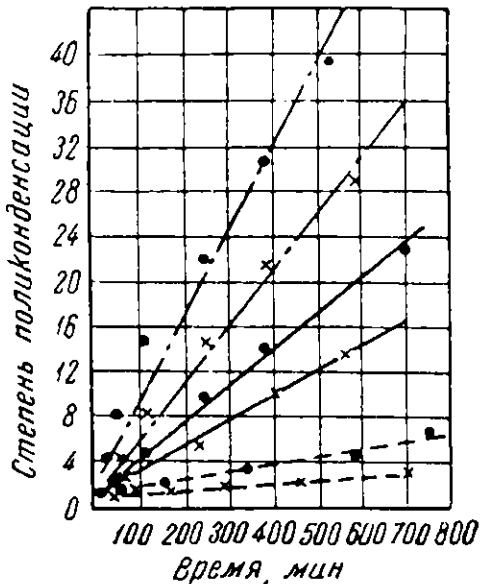


Рис. 142. Поликонденсация декаметилгликоля с себаценовой кислотой¹³⁴

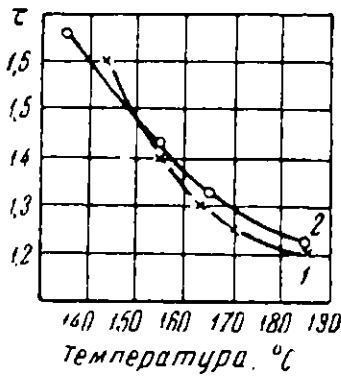


Рис. 141. Зависимость температурного коэффициента реакции полиэтерификации от температуры:
1 — декаметилгликоль;
2 — этиленгликоль¹²⁹

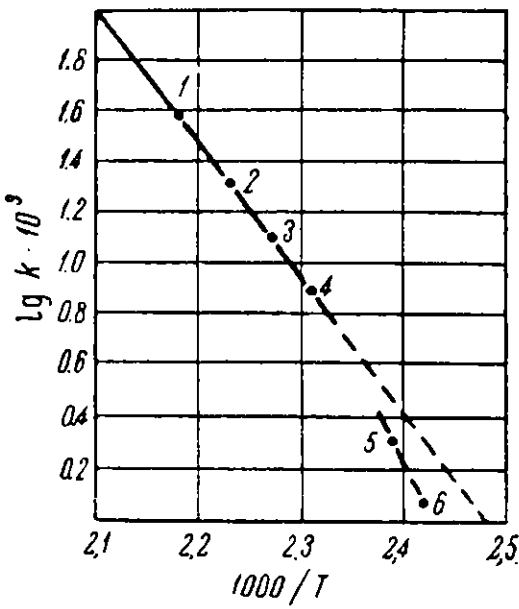
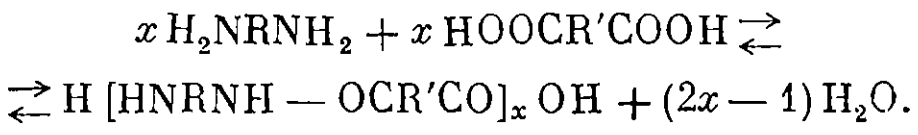


Рис. 143. Зависимость константы скорости реакции полиамидирования от температуры¹³⁴

Как известно,¹³⁵ эта реакция при определенных условиях приводит к образованию полиамидов линейного строения



Результаты исследования реакции поликонденсации гексаметилендиаминсебадината при разных температурах приведены в табл. 87 и показаны графически на рис. 142 и 143.

Таблица 87

Кинетика реакции полиамидирования гексаметилендиамина

№ опытов	Температура, °С	Продолжительность, мин.	Степень завершенности реакции, p^*	Степень поликонденсации, C_{II}^{**}	Молекулярный вес, M_{II}^{***}	K , ммол г·мин.
1	185	570	0.97	38.5	5200	0.0590
2	175	600	0.93	28.6	4100	0.0337
3	167	720	0.95	21.3	2200	0.0192
4	160	570	0.92	13.2	1900	0.0121
5	145	765	0.80	5.0	720	0.0032
6	140	710	0.62	2.7	300	0.0018

* Степень завершенности реакции p определялась как $p = \frac{N_0 - N}{N_0}$, где N_0 — число исходных аминогрупп; N — число свободных аминогрупп к моменту t .

** Степень поликонденсации вычислена по формуле $C_{II} = \frac{1}{1 - p}$.

*** Приведено числовое среднее значение молекулярного веса, вычисленное по формуле: $M_{II} = C_{II}(M_0 - 1) + 18$, где M_0 — среднее арифметическое молекулярных весов исходных кислоты и диамина.

Как видно из данных, приведенных в табл. 87 и на рис. 142, коэффициент поликонденсации в широких пределах растет пропорционально времени. Было также установлено, что на исследованном участке реакция протекает по бимолекулярному механизму.

Аналогичная картина наблюдалась для реакции полиэтерификации.¹²⁹

Данные, приведенные на рис. 143, показывают, что лишь в известном интервале температур (160° и выше) константа скорости реакции полиамидирования изменяется в согласии с уравнением Аррениуса. При более низких температурах имеется значительное отклонение от уравнения Аррениуса. Этот факт можно объяснить влиянием резкого повышения вязкости реакционной среды при температуре ниже 160°.

Энергия активации реакции полиамидирования, вычисленная на основании того участка кривой рис. 143, где применимо уравнение Аррениуса, равна 24 000 кал/моль.

Температурный коэффициент реакции понижается с повышением температуры (табл. 88).

Далее нами была определена скорость этой реакции при 145° в присутствии хлористого цинка и фосфорной кислоты. Оказалось, что упомянутые катализаторы лишь незначительно ускоряют реакцию.

Кинетика поликонденсации адипиновой кислотой с гексаметилендиамином была исследована автором совместно с Рафиковым.⁹⁵ Полученные результаты приведены в табл. 89.

Таблица 88

Изменение температурного коэффициента реакции полиамидирования с температурой

Температурный интервал	Температурный коэффициент
145—155°	2.78
165—175°	1.91
175—185°	1.75

Таблица 89

Кинетика поликонденсации адипиновой кислоты с гексаметилендиамином при 250°

Время на- гревания, часы	Удельная вязкость полиамидов		П р и м е ч а н и я
0.5	0.17	—	Реакция проводилась в крезольном растворе. Результаты, приведенные во второй графе, получены без отгонки растворителя, в третьей графе — с отгонкой растворителя
1	0.19	0.18	
1.5	0.22	—	
2	0.25	0.28	
3	0.29	0.37	
4	0.33	0.45	
5	0.34	0.49	
6	0.35	0.51	

По этим данным составлена кривая, изображенная на рис. 144.

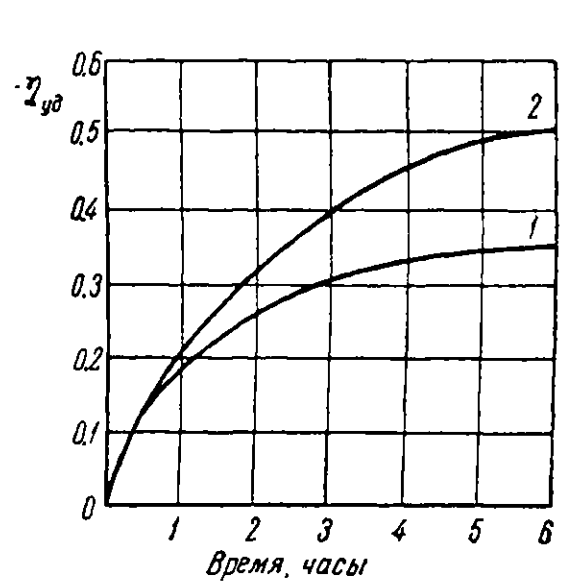


Рис. 144. Кинетика поликонденсации гексаметилендиамина с адипиновой кислотой³²

1 — без отгонки растворителя; 2 — с отгонкой растворителя

Таким образом, ясно, что если проводить отгонку растворителя, то скорость поликонденсации значительно возрастает, как это видно на рис. 144, где кривая 1 получена без отгонки растворителя, а кривая 2 — с отгонкой. Применение отгонки увеличивает скорость реакции и за одно и то же время дает возможность получить продукт значительно большего молекулярного веса. Причина этого явления заключается в том, что отгонка растворителя увеличивает скорость и полноту удаления воды. Благодаря этому может быть достигнута значительно более глубокая степень завершенности процесса поликонденсации и получен продукт с бóльшим молекулярным весом. Так, автор совместно с Рафиковым⁹⁵ нашел, что в случае поликонденсации гексаметилендиамина с адипиновой кислотой скорость и полнота удаления воды определяют величину достигнутого молекулярного веса, что можно видеть из данных табл. 90.

Таблица 90

Влияние скорости и полноты удаления воды на молекулярный вес полиамидов

№ по пор.	Условия проведения опыта	Молекулярный вес полученного полиамида
1	Нагревание в запаянной трубке	4 200
2	Нагревание в открытой колбе в токе азота	14 400
3	Нагревание в токе азота с отгонкой растворителя . . .	19 500
4	После отгонки растворителя полиамид нагревался в токе азота	26 100
5	То же, но нагревание велось в вакууме при 3 мм Hg .	32 100

Кинетика поликонденсации диалкилкремневых соединений изучалась Андриановым на примере диэтилсиландиолов, их хлоридов и эфиров.⁸⁴ На рис. 145, 146 показаны найденные Андриановым зависимости.

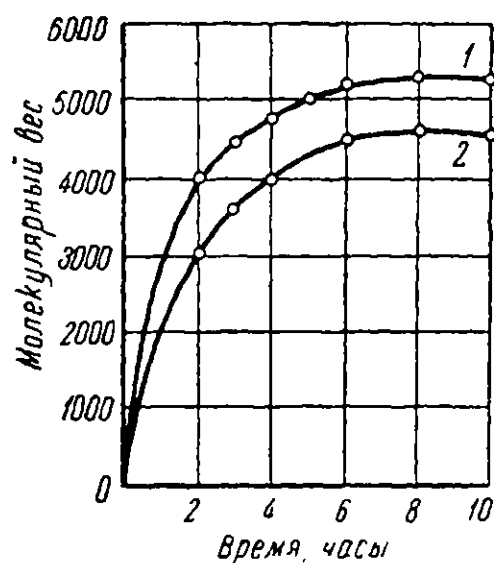


Рис. 145. Зависимость молекулярного веса от продолжительности конденсации.⁸⁴

1 — $(C_2H_5)_2Si(OH)_2$;
2 — $(C_2H_5)_2SiCl_2$

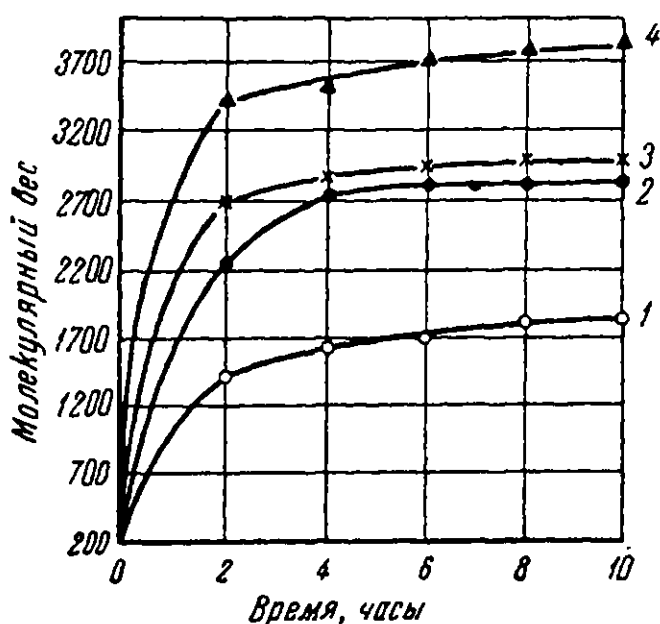


Рис. 146. Зависимость молекулярного веса от продолжительности конденсации $(C_2H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$ и количества воды.⁸⁴

1 — 1.0 моль H_2O ; 2 — 1.5 моля H_2O ; 3 — 2.0 моля H_2O ; 4 — 3.0 моля H_2O

В заключение необходимо отметить, что скорость реакции поликонденсации сильно меняется в зависимости от наличия катализаторов и природы последних. Обычно почти все процессы поликонденсации проводят с применением тех или иных катализаторов, как это видно из табл. 91.

Таблица 91

Катализаторы, применяемые в различных случаях поликонденсации

№ по пор.	Вид реакции	Катализатор	Ссылка на литературу
1	Полиэтерификация дикарбоновых кислот и гликолей	Минеральные кислоты, кислые соли	10
2	Полиэтерификация эфиров дикарбоновых кислот и гликолей	Ароматические сульфокислоты, щелочные металлы	127
3	Поликонденсация дигалоидопроизводных с бензолом	Хлористый алюминий	78
4	Конденсация фенолов с альдегидами	Щелочи, аммиак, кислоты, контакт Петрова	62
5	Конденсация мочевины с формальдегидом	Кислоты	69

Максоров¹⁰ систематически исследовал каталитическое действие различных катализаторов в количестве 1% на процесс поликонденсации фталевого ангидрида с глицерином при 130°. Всего им было испытано 36 веществ, которые на основании полученных результатов он разбил на три группы. К первой относятся вещества, ускоряющие реакцию и не вызывающие побочных реакций; такими являются фосфорная кислота, окись тория, окись урана, ангидрид танталовой кислоты, сернокислый алюминий, мочеви́на и бензидин. Вторая группа катализаторов хотя и ускоряет

реакцию, но вызывает вместе с тем потемнение продукта: это хлористый цинк, хлорное олово, хлористый кальций, хлористый алюминий и др. Третья группа вызывает выделение акролеина и быстрый переход смолы в неплавкое и нерастворимое состояние: это бисульфат калия и натрия, бетасульфокислота нафталина, сульфосалициловая кислота и др. Наконец, ряд веществ не обладает каталитическим действием: это хлорная ртуть, хлористое олово, окись алюминия, окись циркония, азотнокислый висмут, азотнокислый церий, железный купорос, полухлористая медь, металлическое олово и алюминий. Умеренным каталитическим действием обладают металлическое железо, диэтиланилин и фенол.

10. ОСОБЕННОСТИ ТРЕХМЕРНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Рассмотренные нами закономерности процесса поликонденсации должны быть дополнены случаем, когда процесс приводит к возникновению связей между цепями — к сшиванию цепей и образованию так называемой трехмерной структуры. Полученные в результате этого продукты отличаются от линейных полимеров тем, что они не способны растворяться ни в каких растворителях и не могут быть переведены в жидкое состояние посредством нагревания, т. е. являются неплавкими веществами. Эта особенность весьма затрудняет как исследование процесса их образования, так и изучение самих продуктов. Этим объясняется тот факт, что хотя такие представители этого класса продуктов, как фенолформальдегидные смолы, собственно положили начало промышленности пластических масс и до настоящего времени наряду с такими более поздними продуктами, как алкидные, глифталевые, мочевиноформальдегидные, анилиноформальдегидные смолы и другие им подобные вещества, являются основой этой отрасли химической техники, однако изучение этих веществ и процессов их образования сильно отстает.

Конкретные случаи трехмерной поликонденсации на примерах фенолформальдегидной, глифталевой смол и им подобных подробно рассмотрены в книгах Петрова, Рутовского и Лосева,⁶² Лосева и Петрова,⁶⁴ Когана⁵¹ и др. Поэтому мы не ставили своей задачей касаться подробностей этих процессов. Мы хотим лишь рассмотреть закономерности, свойственные трехмерной поликонденсации.

Трехмерная поликонденсация возможна в двух вариантах:

- 1) при применении в процессе поликонденсации компонентов, имеющих три и более функциональных групп;¹³⁸
- 2) при применении специальных реагентов, которые в процессе поликонденсации образуют трехмерные структуры.

Поскольку эти два случая отличаются друг от друга достаточно резко, рассмотрим каждый в отдельности.

Трехмерная поликонденсация с полифункциональными веществами. Реакция поликонденсации приводит к образованию трехмерных продуктов в том случае, когда хотя бы одно из исходных веществ имеет функциональность больше двух.

В результате этого происходит разветвление цепей и сшивание их. Примеров такого рода реакций известно довольно много. Ниже, в табл. 92 приведены известные в настоящее время типичные примеры реакций такого рода.

Как видно из этой таблицы, один из компонентов фенольного характера, спиртового и тому подобного является три- и более функциональным. Альдегиды же являются бифункциональными точно так же, как и

Таблица 92

Примеры трехмерной поликонденсации

№ попор.	Наименование продукта	1-й компонент и его функциональность	2-й компонент и его функциональность
1	Фенолформальдегидная смола	CH_2O бифункциональный	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$ трифункциональный
2	Глифталевая смола	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{O}$ бифункциональный	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$ трифункциональный
3	Анилиноформальдегидная смола	CH_2O бифункциональный	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ трифункциональный
4	Мочевинформальдегидная смола	CH_2O бифункциональный	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ тетрафункциональный
5	Полифениленэтил	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ бифункциональный	C_6H_6 трифункциональный

дикарбоновые кислоты. Приведенные примеры не исчерпывают всего уже накопленного материала по трехмерной поликонденсации.

Для иллюстрации мы приводим ниже таблицы, в которых собраны имеющиеся в литературе данные о примерах реакций такого рода. В табл. 93 приведены примеры конденсации фенолов и других ароматических соединений с альдегидами и галогидопроизводными.

В табл. 94—95 приведены данные об имеющихся в литературе случаях трехмерной поликонденсации с многоатомными спиртами.

Отличие трехмерной поликонденсации от линейной. Рассмотренные нами ранее закономерности, управляющие процессом линейной поликонденсации, не теряют своего значения в случае трехмерной поликонденсации, однако роль некоторых из них несколько уменьшается.

Так, значительно уменьшается значение такого фактора, как скорость и полнота удаления низкомолекулярных продуктов; в некоторой степени уменьшается значение эквивалентного соотношения исходных веществ и падает роль побочных реакций, приводящих к изменению и потере фракционных групп. Вместе с этим приобретают решающее значение реакционная способность и химический характер тех функциональных групп, при помощи которых происходит трехмерная поликонденсация. Причина этого своеобразия определяется тем обстоятельством, что в процессе трехмерной поликонденсации в отличие от линейной никогда не происходит полного исчерпывания функциональных групп исходных веществ. Конечный продукт реакции обычно содержит довольно значительное число неиспользованных функциональных групп. Так, у глифталевых смол к моменту желатинизации степень этерификации достигает обычно 75—80%, а кислотное число — 100 и выше.

Максоров¹⁰ наблюдал при нагревании эквивалентной смеси фталевого ангидрида и глицерина следующую картину изменения температур плавления продукта и кислотных чисел в ходе процесса поликонденсации, приведенную в табл. 96.

Таблица 93

Трехмерная поликонденсация ароматических соединений

Полифункциональный ароматический компонент	2-й компонент	Ссылка на литературу
C_6H_6 бензол	$ClCH_2CH_2Cl$ дихлорэтан	77, 78
То же	CH_2Cl_2 метиленхлорид	79
C_6H_5OH фенол	CH_2O формальдегид	61, 62
То же	CH_3CHO ацетальдегид	136
» »	C_2H_5CHO пропионовый альдегид	61
» »	C_3H_7CHO масляный альдегид	61
» »	$CH_2 = CHCHO$ акролеин	62
» »	C_6H_5CHO бензальдегид	74
» »	C_4H_9CHO валерьяновый альдегид	75
» »	CH_2Cl_2 метиленхлорид	137
$CH_3C_6H_4OH$ крезол	CH_2O формальдегид	62, 63
То же	CH_3CHO ацетальдегид	64
» »	CH_2Cl_2 метиленхлорид	76
$(CH_3)_2C_6H_3OH$ ксиленол	CH_2O формальдегид	64
$C_5H_{11}C_6H_4OH$ амилфенол	То же	65
$C_6H_5C_6H_4OH$ бензилфенол	» »	66
$HO-C_6H_4-C_6H_4-OH$ диоксидифенил	» »	62
$C_6H_4(OH)_2$ пирокатехин	» »	62
$C_6H_4(OH)_2$ резорцин	» »	62
$C_6H_4(OH)_2$ гидрохинон	» »	68
То же	C_6H_5CHO бензальдегид	68
$C_6H_5NH_2$ анилин	CH_2O формальдегид	114

Трехмерная поликонденсация многоатомных спиртов

$$\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$$

маннит

Трехмерная поликонденсация амидов

Название амида	2-й компонент	Ссылка на литературу
Мочевина	Формальдегид	69
Тиомочевина	»	136
Меламин	»	70

Конденсация фталевого ангидрида с глицерином

Время нагревания, часы	Температура каплепадения, °С	Кислотное число	Растворимость
1	58	242.7	Растворяется в спирте и ацетоне
2	70	177	Растворяется в ацетоне
4	198	112	» »
8	Не плавится	105	Не растворяется
18	» »	97	» »

Кинетика процесса по изменению кислотных чисел изображена ниже на рис. 147.

Из этого примера видно, насколько значительное число функциональных групп остается неиспользованным. В зависимости от температуры картина несколько изменяется, как это видно на рис. 148.

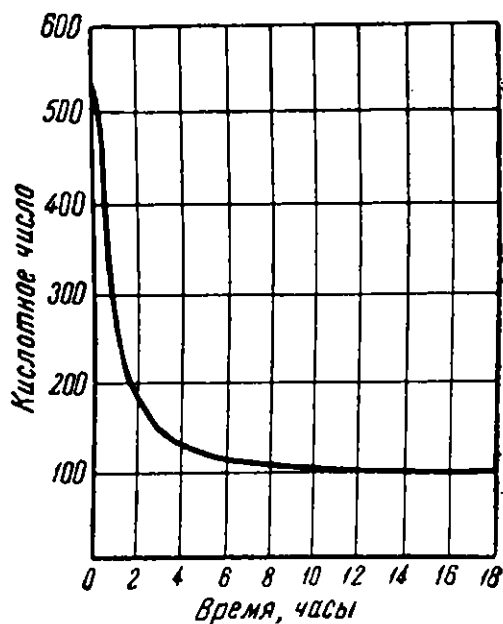


Рис. 147. Кинетика поликонденсации глицерина с фталевым ангидридом ¹⁰

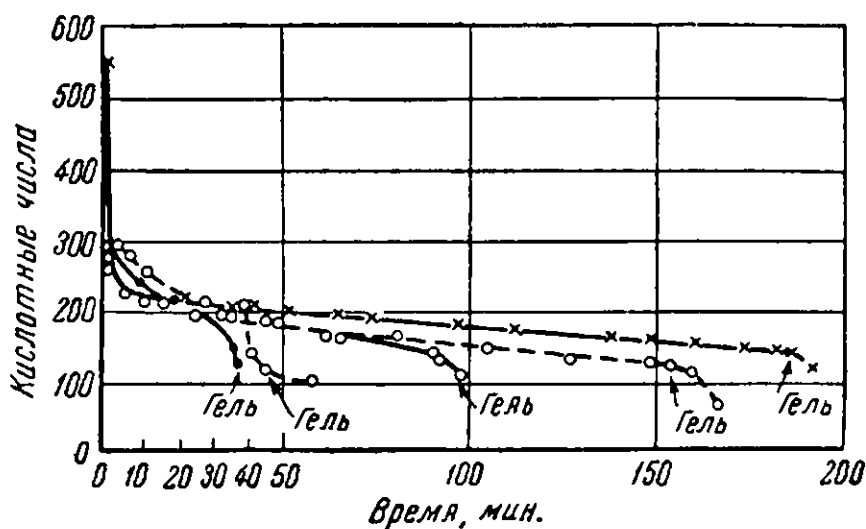


Рис. 148. Изотермы свободной кислотности глицеринофталевых смол.

Температуры кривых слева направо 232, 230, 215, 200 и 195 °C ¹²⁸

Трехмерная поликонденсация обычно протекает через ряд последовательных этапов, довольно резко отличимых друг от друга. Первый этап реакции обычно протекает в более мягких условиях и приводит к образованию сравнительно низкомолекулярного продукта, способного растворяться и плавиться при нагревании (стадия А).

Так, по данным Петрова, Андрианова и Муляр, ⁹³ молекулярный вес глицеринофталевой смолы, близкой к желатинированию, достигает 701.3. По данным Когана, ¹²⁶ он равен 627. Другие авторы ¹³⁹ указывают величины, доходящие до 2000. Ваншейдт ^{21,63,73} указывает, что молекулярный вес фенолформальдегидной смолы, имеющей строение $\text{H}(\text{C}_6\text{H}_3\text{ONCH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, достигает 1223.

Плавкий и растворимый продукт при дальнейшем нагревании часто при более высокой температуре переходит в стадию неплавкого и нерастворимого продукта (стадия С). Иногда удается заметить переходную стадию (стадия В).

Ввиду того что продукт в стадии С не может быть переведен в раствор, точное значение его молекулярного веса нельзя определить. Однако можно полагать, что вес всех тех молекул, которые связаны в этом случае силами главных химических валентностей, весьма велик. В пределе можно считать подобно тому, как это делают в случае алмаза, что каждый кусок неплавкой и нерастворимой смолы представляет одну гигантскую молекулу. Ниже на примере глифталевой смолы показана принципиальная схема такого продукта (см. стр. 327).

Оставшиеся неиспользованными после перехода в трехмерное состояние функциональные группы дальше уже почти не изменяются, как видно из вышеприведенной таблицы, ввиду того что они почти полностью лишены подвижности, необходимой для встречи с другой группой.

Поэтому при трехмерной поликонденсации процент использования функциональных групп значительно ниже, чем при линейной. Зато гораздо большее значение приобретает реакционность функциональных групп, так как они в первую очередь определяют скорость протекания процесса трехмерной поликонденсации.

Так, например, поликонденсация дикарбоновых кислот с пентаэритритом протекает значительно быстрее, вследствие того что пентаэритрит содержит только первичные гидроксильные группы, в то время как глицерин содержит одну вторичную группу, которая, как было показано еще Меншуткиным,¹²⁸ значительно менее реакционна. Точно так же вследствие своей большой реакционности метакрезол конденсируется с формальдегидом быстрее, чем фенол, а резорцин реагирует даже быстрее метакрезола.

Трехмерная поликонденсация высокомолекулярных веществ была рассмотрена нами ранее (см. стр. 84—86).

Рассмотренный выше материал, касающийся закономерностей реакции поликонденсации, позволяет сделать вывод, что в настоящее время эта область является достаточно ясно очерченной в своих контурах. Выявлены основные закономерности и показана их специфика, коренным образом отличающая поликонденсацию от второго способа получения высокомолекулярных соединений — от полимеризации.

Специфика процессов поликонденсации определяется обратимым характером тех реакций, какие имеют место в этом случае. Твердо установлено, что наряду с основным процессом поликонденсации, приводящим к синтезу макромолекулы, имеет место ряд других равновесных превращений, например, взаимодействие растущих макромолекул с молекулами исходных веществ и с другими макромолекулами. Эти процессы имеют место вследствие способности продуктов поликонденсации к различным деструктивным реакциям обменного типа, как: ацидолиз, аминолиз, гликолиз и т. п. Роль этих деструктивных процессов весьма велика, и их наличие определяет весь специфический характер процесса поликонденсации как целой системы равновесных превращений. Несомненным результатом такого механизма поликонденсации является разрушение наиболее длинных молекул и образование при достижении равновесия сравнительно гомогенного по фракционному составу продукта.

Отчетливо выявлено влияние химических факторов, определяющих величину молекулярного веса макромолекул, получаемых при помощи поликонденсации. Эти химические факторы: избыток одного из исходных веществ и наличие реакций, уничтожающих функциональные группы. Они, как мы видели, приводят к остановке роста цепи вследствие образования не способных к реакции друг с другом одинаковых концевых групп

или потери последними способности к реакции. Такова в общих чертах сложная и многообразная картина превращений, происходящих в ходе реакции поликонденсации.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Бутлеров. *Ann.* **111**, 252 (1859).
2. Н. Н. Меншуткин. *Ber.* **13**, 523 (1881).
3. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. Введение к изучению высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, М.—Л., 1946, стр. 158.
4. W. H. Carothers. *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 2543, 2559 (1929).
5. W. H. Carothers, F. J. van Natta. *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 314 (1930).
6. W. H. Carothers, J. A. Arvin, G. L. Dorough. *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 3292 (1930).
7. М. Д. Тиличев. *ЖРФХО* **57**, 143 (1925).
8. W. H. Carothers, J. A. Arvin. *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 2560 (1929).
9. W. H. Carothers, J. W. Hill. *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 1559 (1932).
10. Б. В. Максоров, Вопросы изоляции в электротехнике (Труды конференции по электроизолирующим материалам). М.—Л., 1930, стр. 128.
11. М. Д. Тиличев. *ЖРФХО* **58**, 447 (1926); *Ber.* **56**, 2218 (1923).
12. E. W. Spragel, W. H. Carothers. *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 929 (1935).
13. А. Я. Дринберг, Б. М. Фундылер. Труды Ленингр. технол. ин-та, 1947, вып. 14, стр. 75.
14. В. В. Коршак, В. В. Голубев. В сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». Изд. АН СССР, 1949, стр. 30; Изв. АН СССР, ОХН **1949**, 379.
15. T. W. Hill, W. H. Carothers. *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 5031 (1933).
16. И. Лосев, Г. Петров, В. Котрелев. *Пром. орг. хим.* № 4, 210 (1937).
17. E. W. Spragel, W. H. Carothers. *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 935 (1935).
18. J. C. Cowan, D. H. Wheeler. *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 84 (1944).
19. В. С. Киселев. *Пром. орг. хим.* **3**, 551 (1937).
20. С. С. Альтман, В. В. Кедрынский. Материалы по крекингу и химической переработке его продуктов. ОНТИ, 1936, III, стр. 364.
21. А. А. Ваншейдт. В сб. «Труды первой и второй конференций по высокомолекулярным соединениям». Изд. АН СССР, М.—Л., 1945, стр. 20.
22. W. H. Carothers, J. W. Hill. *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 1559 (1932).
23. А. Я. Дринберг, А. А. Снедзе, Л. П. Нечаева. Труды Ленингр. технол. ин-та, 1947, вып. 14, стр. 98.
24. А. Дринберг, А. Тихомиров. *Пром. орг. хим.* **3**, 21 (1937).
25. А. Я. Дринберг. Труды Ленингр. технол. ин-та, 1947, вып. 14, стр. 7.
26. В. Жебровский, Г. Соколов. *Пром. орг. хим.* **1**, 776 (1936).
27. А. И. Лазарев. *Хим. пром.* № 3, 14 (1945).
28. Н. Н. Меншуткин. *Ber.* **15**, 162 (1882).
29. Е. Клименко. *ЖРФХО* **12**, 102 (1880); **22**, 100 (1890).
30. Е. Клименко, В. Рафалович. *ЖРФХО* **26**, 412 (1894).
31. С. Танатара, Х. Челебеева. *ЖРФХО* **22**, 107 (1890).
32. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. *ЖОХ* **14**, 974 (1944).
33. В. М. Бухман. *Усп. хим.* **8**, 1044 (1939).
34. L. D. Coffman, G. J. Berchet, W. R. Peterson, E. W. Spragel. *J. Polymer Science* **2**, 306 (1947).
35. С. П. Папков. *Пром. орг. хим.* **6**, 396 (1939).
36. H. Staudinger, H. Jörder. *J. prakt. Chem.* **160**, 176 (1942).
37. H. Koehe. *J. Chem. Soc. Japan*, **62**, 190 (1941).
38. Б. А. Арбузов, С. Р. Рафиков. В книге «Научно-исследовательские работы химических институтов АН СССР за 1941—1943 гг.», стр. 173.
39. А. Г. Пасынский, Б. А. Талмуд, Д. Л. Талмуд. *Колл. журн.* **9**, 297 (1947).
40. Д. Л. Талмуд. Совещание по белку (5-я конференция по высокомолекулярным соединениям). Изд. АН СССР, М.—Л., 1948, стр. 25—31.
41. С. Е. Бреслер, М. В. Гликина. Там же, стр. 44; в сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». Труды шестой конференции по высокомолекулярным соединениям, 1949, стр. 82.
42. C. R. Fordyce, E. L. Lovell, H. Hibbert. *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 1905, 1910, 1912 (1939).
43. W. H. Carothers, G. J. Berchet. *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 5289 (1930).

44. И. Кнунянц, З. Роговин, Ю. Рымашевская. Э. Хаит. ЖОХ 17, 987 (1947).
45. J. W. Hill, W. H. Carothers. J. Am. Chem. Soc. 55, 5039 (1933).
46. И. П. Лосев, К. А. Андрианов, О. Я. Федотова. ЖОХ 7, 1828 (1937).
47. J. W. Hill, W. H. Carothers. J. Am. Chem. Soc. 54, 1569 (1932).
48. Б. А. Арбузов, Д. А. Лифшиц. В книге «Научно-исследовательские работы химических институтов АН СССР за 1941—1943 гг.», стр. 174.
49. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. ДАН СССР 48, 36 (1945).
50. Б. Н. Дашкевич. Сообщ. научн. работ ВХО им. Менделеева, 2, 18 (1946).
51. А. И. Коган. Смолы из многоосновных кислот и многоатомных спиртов. ГОНТИ, М., 1938, стр. 64.
52. J. W. Hill, W. H. Carothers. J. Am. Chem. Soc. 55, 5023 (1933).
53. J. W. Hill, W. H. Carothers. J. Am. Chem. Soc. 57, 925 (1935).
54. A. Franke, E. Tiderl. Monats. 49, 8 (1928).
55. W. H. Carothers. Chem. Rev. 8, 353 (1931).
56. Н. Д. Зелинский, Я. Денисенко, М. Эвентова, С. Хромов. Ж. резин. пром. 10, № 6, 45 (1933).
57. J. C. Patrick. Trans. Far. Soc. 32, 347 (1936); Ind. Eng. Chem. 28, 1144 (1936).
58. M. Frenkel, E. Katschalski. J. Am. Chem. Soc. 64, 2264, 2268 (1942).
59. J. Вгаун. Ber. 43, 3290 (1910).
60. Б. А. Арбузов, В. С. Абрамов, В. М. Зороастрова. В книге «Научно-исследовательские работы химических институтов АН СССР за 1941—1943 гг.», стр. 176.
61. Lougelso. Ann. Chim. phys. (3), 67, 293 (1863).
62. Г. С. Петров, Б. Н. Рutowский, И. П. Лосев. Технология синтетических смол и пластических масс. Госхимиздат, М.—Л., 1946, стр. 19.
63. А. А. Ваншейдт, А. Г. Итенберг, В. Михайлова. ЖОХ 12, 489 (1942).
64. И. П. Лосев, Г. С. Петров. Введение в химию искусственных смол и пластических масс. ОНТИ, М., 1938, стр. 132 и сл.
65. К. А. Андрианов, Д. А. Кардашов. Практические работы по искусственным смолам. Госхимиздат, М.—Л., 1946, стр. 188, 240.
66. К. А. Андрианов. Технология органических электроизолирующих материалов, 1941, стр. 107.
67. Д. А. Кардашов, В. П. Нуждина. Пром. орг. хим. № 8—9 (1938).
68. П. П. Шорыгин. ЖРФХО 39, 1094 (1907).
69. Г. С. Петров. Карбамидные смолы и прессовочные композиции. Изд. МХТИ, М., 1940.
70. В. С. Киселев, М. Ф. Сорокин. Хим. пром. № 5, 11 (1945).
71. E. W. Spragel, W. H. Carothers. J. Am. Chem. Soc. 58, 654 (1936).
72. С. Р. Рафиков, Б. А. Арбузов. В книге «Научно-исследовательские работы химических институтов АН СССР за 1941—1944 гг.», Изд. АН СССР, М.—Л., стр. 174.
73. А. А. Ваншейдт, А. Г. Итенберг, В. С. Шифрина. ЖОХ 12, 500 (1942).
74. И. П. Лосев, М. С. Акутин, В. Н. Котрелев. Ж. пр. хим. 13, 916, 926 (1940).
75. А. Е. Порай-Кошиц, Н. А. Кудрявцев, В. Е. Машкилейзон. Ж. пр. хим. 6, 685 (1933).
76. П. П. Шорыгин, И. П. Лосев, В. В. Коршак. Ж. пр. хим. 10, 138 (1937).
77. А. Л. Клебанский, Г. И. Мироненко. Ж. пр. хим. 14, 618 (1941).
78. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, А. В. Харчевникова. ДАН СССР 56, 169 (1947).
79. В. В. Коршак, Н. Н. Лебедев, А. М. Циперштейн. ЖОХ 19, 683 (1949).
80. С. Н. Ушаков, А. В. Кон. Ж. пр. хим. 3, 69 (1930).
81. C. K. Ingold, E. H. Ingold. J. Chem. Soc. (London), 1928, 2249.
82. Б. А. Арбузов, Е. А. Пожилцова. В книге «Научно-исследовательские работы химических институтов АН СССР за 1941—1943 гг.», стр. 173.
83. W. H. Carothers. Trans. Far. Soc. 32, 43 (1936).
84. К. А. Андрианов. Кремнийорганические соединения. Энергоиздат, М., 1947.
85. E. G. Rochow. Introduction to the Chemistry of Silicones. N.-Y., London, 1946, стр. 16, 39—44.
86. J. W. Hill. J. Am. Chem. Soc. 57, 1131 (1935).

87. W. A. Lazier. C. 1940, I, 2721.
88. S. Goldschmidt, E. Schulz, H. Bernard. Ann. 478, 1 (1930).
89. R. H. Kienle. Ind. Eng. Chem. 22, 590 (1930); J. Soc. Chem. Ind. 55, (1936).
90. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, В. А. Замятина. Acta physico-chim. 21, 723 (1946).
91. В. В. Коршак, К. К. Самплавская, М. А. Андреева. ЖОХ 19, 690 (1949).
92. Н. А. Домнин. Строение циклических соединений в свете теории напряжения. ОНТИ, Л., 1936, стр. 18.
93. Г. С. Петров, К. А. Андрианов, П. Муляр. Пром. орг. хим. 1, 265 (1936).
94. M. Stoll, A. Rawe. Helv. Ch. Acta 17, 1283 (1934).
95. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак. ЖОХ 14, 983 (1944).
96. P. J. Flory. Chem. Rev. 39, 137 (1946).
97. F. J. van Natta, G. W. Hill, W. H. Carothers. J. Am. Chem. Soc. 56, 455 (1934).
98. W. Mansfield. Ber. 19, 696 (1886).
99. L. B. Sebrell. Ind. Eng. Chem. 35, 736 (1943).
100. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. Введение к изучению высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, М.—Л., 1946, стр. 35.
101. С. С. Медведев. В сб. «Труды первой и второй конференций по высокомолекулярным соединениям». Изд. АН СССР, М.—Л., 1945, стр. 15.
102. В. В. Коршак, К. К. Самплавская. Труды МХТИ им. Менделеева, М., 1948, стр. 9.
103. H. Mark, R. Raff. High Polymeric Reactions. Their Theory and Practice, Interscience Publishers, N.-Y., 1941, стр. 139—140, 151—155, 176—177.
104. В. В. Коршак, В. А. Замятина. Изв. АН СССР, ОХН 1945, 609.
105. В. В. Коршак. ДАН СССР 64, 525 (1949); Изв. АН СССР, ОХН 1950, 51.
106. P. J. Flory. J. Am. Chem. Soc. 64, 2205 (1947).
107. P. J. Flory. J. Am. Chem. Soc. 62, 2255 (1940).
108. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Л. Н. Пинкина. ЖОХ 14, 1003 (1944).
109. В. В. Коршак, И. И. Пахомов. Ж. пр. хим. 14, 533 (1941).
110. В. В. Коршак, В. А. Замятина. ДАН СССР 59, 909 (1948).
111. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова. ДАН СССР 57, 357 (1947).
112. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. Синтез и исследование высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, М.—Л., 1948, стр. 75.
113. В. А. Порай-Кошиц. ЖОХ 7, 611 (1937).
114. И. П. Лосев, Н. И. Антропова. В сб. «Труды третьей конференции по высокомолекулярным соединениям». Изд. АН СССР, М.—Л., 1948, стр. 155.
115. В. В. Коршак, В. А. Замятина. Изв. АН СССР, ОХН 1948, 412.
116. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. В сб. «Труды третьей конференции по высокомолекулярным соединениям». Изд. АН СССР, М.—Л., 1948, стр. 158.
117. S. D. Douglas, W. N. Stoors. Ind. Eng. Chem. 28, 1152 (1936).
118. H. S. Bergen, J. K. Craver. Ind. Eng. Chem. 39, 1082 (1947).
119. В. В. Коршак. Изв. АН СССР, ОХН 1949, 269.
120. В. В. Коршак, В. В. Голубев. Изв. АН СССР, ОХН 1946, 185.
121. В. В. Коршак, В. В. Голубев, Г. С. Колесников. В сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 22.
122. В. В. Коршак, Е. А. Пожилыцова. В сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 30.
123. В. А. Замятина, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, ОХН 1945, 480.
124. Г. В. Максоров. Усп. хим. 4, 564 (1935).
125. R. H. Kienle, A. G. Hovey. J. Am. Chem. Soc. 51, 509 (1929); 52, 3636 (1930).
126. А. И. Коган. Ж. пр. хим. 9, 1070, 1446 (1936); 10, 900 (1937).
127. P. J. Flory. J. Am. Chem. Soc. 61, 3334 (1939).
128. Н. Н. Меншуткин. ЖРФХО 9, 316 (1877).
129. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак. ДАН СССР 64, 213 (1949).
130. Н. В. Иноземцев. Основы термодинамики и кинетики химических реакций. М., 1944, стр. 204.
131. Н. Н. Меншуткин. J. prakt. Chem. 29, 422 (1884).
132. W. Ostwald. J. prakt. Chem. 27, 1 (1883); W. A. Noeyes, W. F. Goebel. J. Am. Chem. Soc. 44, 2286 (1922); J. A. Christiansen. Z. phys. Chem. 113, 35 (1924).

133. A. Matthes. J. prakt. Chem. 162, 245 (1943).
134. Г. Н. Челнокова, С. Р. Раффиков, В. В. Коршак. ДАН СССР 64, 353 (1949).
135. В. В. Коршак, С. Р. Раффиков. ЖОХ 14, 977 (1944).
136. G. Walter. Oesterreich. Koll. Beich. 34, 115 (1931).
137. П. П. Шорыгин, И. П. Лосев, В. В. Коршак. Ж. пр. хим. 2, 1432 (1936).
138. R. H. Kienle, A. G. Hovey. J. Am. Chem. Soc. 51, 509 (1929); 52, 3636 (1930).
139. H. Hönell. Kunststoffe. 21, 76, 105. 132 (1931).
140. В. В. Коршак, Г. С. Колесников. ДАН СССР 70, 625 (1950).
141. W. H. Carothers, C. E. Kirby, J. Am. Chem. Soc. 54, 1588 (1932).

Ч А С Т Ь Т Р Е Т Ь Я

ОТДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ

Глава IX

НОМЕНКЛАТУРА И КЛАССИФИКАЦИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Химия высокомолекулярных соединений лишь в последние два десятилетия оформилась как основное направление развития органической химии будущего. Она характеризуется гораздо более широким, чем классическая органическая химия, использованием методов физики, а также физической и коллоидной химии для решения своих задач.

Однако ввиду того, что сам предмет и область химии высокомолекулярных соединений оформились совсем недавно, ряд фундаментальных вопросов, определяющих успех ее дальнейшего развития, еще не решен. Из таких чисто химических вопросов в первую очередь возникает проблема систематики высокомолекулярных соединений. Первостепенная важность разработки вопросов систематики определяется тем, что в настоящее время работу по синтезу новых соединений уже нельзя базировать на чисто эмпирических принципах, как было до сих пор. Для дальнейшего успеха в этой области необходимо привести в порядок тот обильный материал, который накоплен химиками к сегодняшнему дню, и разобраться в нем. Лишь на этой основе возможны дальнейшие планомерные успехи синтетической химии высокополимеров. В связи с этим необходимо разработать такие предварительные проблемы систематики, как номенклатура и классификация высокомолекулярных соединений.

Ниже излагаются основные принципы предлагаемой нами номенклатуры и классификации высокомолекулярных соединений.¹

НОМЕНКЛАТУРА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Названия высокомолекулярных соединений обычно образуются без какой-либо определенной системы. Природным соединениям дают собственные имена, совершенно не отражающие строения вещества. Примерами такого рода являются целлюлоза, крахмал, белок, инулин, лигнин, хитин и др.

Синтетические соединения называют обычно по тем исходным продуктам, из которых они получают. Так, все полимеры называют по имени исходного вещества, добавляя лишь приставку «поли», например, полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид и т. п. В случае продуктов поликонденсации к названию исходных продуктов добавляется слово смола, например, фенолформальдегидная смола, мочевиноформальдегидная смола, меламинаформальдегидная смола и т. п.

Как видно, эти названия в большинстве случаев совершенно не отражают химического строения самого высокомолекулярного соединения

и потому не дают возможности получить представление о возможных химических превращениях и, следовательно, о свойствах данного вещества.

Вместе с тем одно и то же соединение может иметь несколько названий в соответствии с теми различными исходными веществами, из которых оно может быть получено. Так, например, полиэтиленоксид — полимер окиси этилена, если он получается из гликоля, носит название полиэтиленгликоля. Поликапролактam, получаемый полимеризацией капролактама, может быть получен также поликонденсацией аминокaproновой кислоты и в этом случае должен быть назван поликапроамидом. Число примеров такого рода, очевидно, со временем будет все более и более увеличиваться. Это является лишним показателем необходимости в такой номенклатуре, которая будет учитывать в первую очередь строение самого высокомолекулярного соединения, а не те или иные способы его получения, число которых может быть достаточно большим.

Исходя из этих предпосылок, в основу рациональной номенклатуры следует положить строение основной цепи макромолекулы.¹ Приставка «поли» будет указывать на то, что это высокомолекулярное соединение. Вслед за ней в квадратной скобке будут указаны число и расположение заместителей, а также процентное содержание каждого из них (в кружке), что важно для сополимеров. В круглых скобках будет указано название основного повторяющегося звена, образующего цепь макромолекулы.

Ниже приведены примеры.

1. Политэтилен — поли(метилен).
2. Полистирол — поли[фенил(этилен)].
3. Поливинилхлорид — поли[хлор(этилен)].
4. Поливинилиденхлорид — поли[1,1-дихлор(этилен)].
5. Сополимер винилхлорида и винилацетата — поли[хлор $\overline{75}$ ацетокси $\overline{15}$ (этилен)].
6. Каучук — поли[2-метил(бутен-2-илен-1,4)].*
7. Поликапролактam — поли(ω -аминокапроилен-1,7).

В дальнейшем изложении при рассмотрении классификации и при описании отдельных представителей наряду с общепринятыми мы будем приводить и эти «рациональные» названия.

КЛАССИФИКАЦИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Вопросами классификации высокомолекулярных соединений занимались многие ученые. Так, Карозерс² разделил их на два класса:

1. Полимеры аддитивного типа, или А-полимеры. В этот класс входят вещества, у которых формула мономера тождественна с формулой структурной единицы полимера. Сюда относятся полиолефины, полиоксиметилены, полистиролы, каучук и т. п.

2. Полимеры конденсационного типа, или С-полимеры. В этом классе состав мономера и структурной единицы полимера не одинаков. Сюда относятся: сложные эфиры многоатомных спиртов и многоосновных кислот, фенолальдегидные смолы, мочевиноальдегидные смолы и т. п.

Кинле³ принял за основу своей классификации поведение синтетических смол при нагревании или под действием реагентов. Он отличает следующие три группы:

1. Термореактивные смолы — это смолы, которые при нагревании переходят в неплавкое состояние; к ним принадлежат смолы на основе

* В химической номенклатуре еще нет общепринятого обозначения для двухвалентных радикалов. Мы предлагаем обозначать их окончанием «илен» с указанием номеров трехвалентных атомов углерода.

глицерина и многоосновных кислот, производные ацетиленов, полиолефиновые смолы, фенолальдегидные, мочевиноальдегидные и т. п.

2. Термопластичные смолы — это смолы, которые не изменяются при нагревании и не теряют своих пластических свойств; сюда относятся полистирол, поливинилацетат, полиэтилен, продукты конденсации гликолей с дикарбоновыми кислотами и т. п.

3. Элементореактивные смолы — это смолы, которые переходят в неплавкое состояние под действием таких элементов, как кислород или сера. Эта группа включает смолы, получаемые из глицерина и многоосновных кислот с высыхающими маслами, серно-олефиновые смолы и др.

Морган, Мегсон и Хольмес ⁴ разбивают все соединения на две группы:

1. Конденсационные смолы, которые твердеют, превращаясь в неплавкие и нерастворимые продукты.

2. Полимеризационные смолы, представляющие продукты полимеризации непредельных соединений, не способные переходить в неплавкое состояние.

Петров, Рutowский и Лосев ⁵ исходят из химических реакций, применяемых для получения искусственных смол, и делят их на следующие группы:

1. Пластмассы на основе продуктов конденсации (фенолальдегидные, мочевиноальдегидные и полиамидные смолы).

2. Пластмассы на основе продуктов полимеризации (полистирол, полиакрилаты, полиэтилен и т. п.).

3. Пластмассы на основе сложных и простых эфиров целлюлозы.

4. Пластмассы на основе белковых веществ.

5. Пластмассы на основе естественных и искусственных битумов.

6. Пластмассы на основе продуктов окисления глицеридов ненасыщенных жирных кислот.

Фишер ⁶ делит все синтетические полимеры на две группы: эластомеры и пластомеры. Эластомеры подразделяются на:

а) эластопрены (полибутадиен, полиизопрен и т. д.);

б) эластолены (полиизобутилен);

в) эластотиомеры (тиоколы);

г) эластопластики (полиакрилаты, поливинилацетат и т. п.).

Пластомеры делятся на:

а) истинные термопластики (шеллак, полистирол, целлулоид и т. п.);

б) пластики, твердеющие при нагревании (фенолформальдегидные смолы, глифтали и т. п.).

Мейер ⁷ делит все высокомолекулярные соединения на следующие 7 групп:

1. Неорганические высокополимеры (сера, селен, графит, алмаз, кремний, бор, кремнезем, стекло, полифосфонитрилхлорид и т. п.).

2. Высокомолекулярные углеводороды (поливиниловые эфиры, спирты, кислоты, полистирол, каучук, хлоропрен и т. п.).

3. Полимерные эфиры, сульфиды и т. п. (полиоксиметилены, полиэтиленоксиды, глифтали, полисульфиды, полиамиды, фенолформальдегидные, мочевиноформальдегидные, альдегидные смолы и т. п.).

4. Целлюлоза и ее производные.

5. Вещества, близкие к целлюлозе (лигнин, камеди и т. п.).

6. Крахмал.

7. Белки.

Штаудингер ⁸ распределял органические соединения в зависимости от молекулярного веса и числа атомов углерода в молекуле на ряд групп, которые приведены в табл. 97.

Таблица 97

Классификация органических соединений по Штаудингеру⁸

Вещества	Молекулярный вес	Число атомов углерода в молекуле
А. Низкомолекулярные органические соединения, вполне однородные вещества	16—5 000	1—500
В. «Мир обойденных молекул», полимерно-или конституционно-гомологические вещества:		
1. Полуколлоиды	1 000—10 000	100—1 000
2. Эуколлоиды	10 ⁴ —10 ⁶	10 ³ —10 ⁵
3. Высокомолекулярные нерастворимые вещества	10 ⁴ —10 ^{x-1}	10 ³ —10 ^{x-1}
4. Алмаз, 1 г	6.06 × 10 ²³	5 × 10 ²²

Таким образом, все органические соединения он разбивал на две группы — низкомолекулярные и высокомолекулярные вещества. К первым относятся те, которые можно получить в чистом и однородном виде; к высокомолекулярным относятся те, которые построены из макромолекул и могут быть получены только в полимерно-однородном виде, т. е. как смесь полимергомологов. Высокомолекулярные вещества разделяются в свою очередь на четыре группы: полуколлоиды, эуколлоиды, нерастворимые и трехмерные вещества. В основу этого деления кладутся растворимость вещества и свойства раствора.

Полуколлоиды — это порошкообразные продукты, которые растворяются, не набухая; их разбавленные растворы имеют незначительную вязкость и подчиняются закону Гаген — Пуазейля.

Эуколлоиды — это твердые, вязкие вещества, набухающие при растворении; их растворы весьма вязки и обнаруживают ненормальные явления при истечении. Длина молекулы эуколлоидов больше 3000 Å.

Нерастворимые высокомолекулярные вещества имеют еще более длинные цепи (1 000 000 Å и более) и вследствие этого не обладают способностью переходить в раствор.

Трехмерные высокомолекулярные вещества, наиболее типичными представителями которых является алмаз, также нерастворимы, но уже по иной причине. Их кристаллическая решетка является пространственной вследствие того, что отдельные цепи связаны очень прочно друг с другом большим числом поперечных связей и не могут быть отделены друг от друга без разрыва последних (связей).

Группу растворимых высокомолекулярных веществ Штаудингер⁸ подразделял также на три подгруппы: гомеополярные, гетерополярные и координационные соединения. К первым он относил каучук, полистирол, ацетилцеллюлозу и тому подобные нейтральные вещества; ко второй подгруппе — фосфониевые соли каучука, содержащие высокомолекулярный катион, а также полиакриловокислый натрий и комплексные соединения целлюлозы с медноаммиачной солью в растворе Швейцера, содержащие высокомолекулярный анион. К этой же подгруппе принадлежат белки, являющиеся амфотерными высокомолекулярными соединениями. К координационным соединениям он относил поливиниловый спирт, полиакриловую кислоту, целлюлозу, крахмал, лигнин и другие подобные упомянутым вещества.

Кроме этих, было предложено еще большое число классификаций, базирующихся на самых разнообразных признаках.⁹

Этот краткий обзор показывает, что обилие предлагаемых вариантов, несомненно, является выражением большой потребности в правильной классификации и вместе с тем свидетельствует о недостаточной удовлетворительности предлагаемых вариантов.

Действительно, большое число исследований, проводящихся в настоящее время по изысканию новых высокомолекулярных веществ, по выяснению их строения и изучению их свойств, поставляет огромный материал, который еще не систематизирован. Литература по высокомолекулярным соединениям рассматривает и классифицирует эти вещества, как мы видели, по случайным большей частью произвольным признакам, например: по их происхождению, исходным веществам, физическим или химическим свойствам и т. п.

Попытки обобщения, которые имели место до сих пор, охватывали обычно отдельные узкие разделы, как, например, винильные соединения, целлюлозу, каучук и т. п., и, таким образом, не вносили порядка во всю огромную область высокомолекулярных соединений, представляющую нагромождение большого экспериментального материала.

Совершенно ясно, что полезна и плодотворна будет лишь та классификация высокомолекулярных соединений, в основу которой будет положен такой неизменный признак, как структура самого высокомолекулярного соединения. Только в этом случае может быть создана система, которая правильно осветит взаимоотношения уже известных высокомолекулярных веществ, даст возможность предсказать новые, еще не полученные соединения и, таким образом, явится путеводной нитью в научных исследованиях. Все другие способы объединения высокомолекулярных веществ, основанные на расположении веществ по признаку исходных соединений, по способам получения этих продуктов и т. п., могут иметь лишь вспомогательное значение.

Исходя из этого, была сделана попытка составить такую систему классификации высокомолекулярных соединений, в которой основным моментом является структура самой цепи, что в случае высокополимеров может быть эквивалентно понятию структуры основного повторяющегося звена, из которого составляется вся цепь макромолекулы.¹

ПРИНЦИП ПОСТРОЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КЛАССИФИКАЦИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В основу классификации высокомолекулярных соединений мы кладем структуру основной цепи, а также наличие заместителей, их количество, природу и расположение. Тогда вся область высокомолекулярных веществ разбивается на два больших класса:

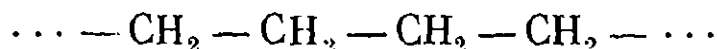
А. Вещества, цепь которых построена только из одинаковых атомов. В случае углеродных атомов это будут **к а р б о ц е п н ы е с о е д и н е н и я**. Примером соединений этого класса являются такие продукты полимеризации непредельных соединений, как каучук, поливинилхлорид, полиэтилен и т. п.

Б. Вещества, цепь которых включает атомы углерода, кислорода, азота, серы и других элементов. Этот класс мы назовем **г е т е р о ц е п н ы м и с о е д и н е н и я м и**. Примером соединений этого класса являются тиokol, целлюлоза, белок и т. п.

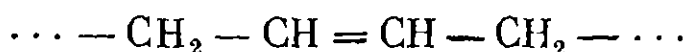
Различие между этими классами резче всего проявляется в их химических свойствах и прежде всего в стойкости веществ первого класса к гидролизу и способности веществ второго класса разрушаться под влиянием гидролизующих агентов.

В каждом из этих основных классов устанавливается подразделение на отдельные группы в зависимости от строения цепи, наличия в ней двойных связей, количества и природы заместителей и боковых цепей, а во втором классе, кроме того, — от наличия, количества и природы гетероатомов. Например, класс карбоцепных соединений можно разбить на следующие группы:

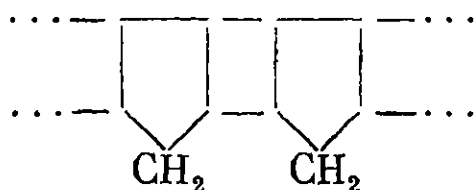
1. Группа насыщенных цепей



2. Группа ненасыщенных цепей

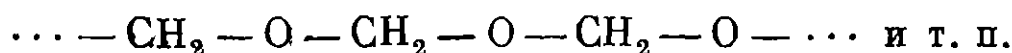


3. Группа циклоцепей

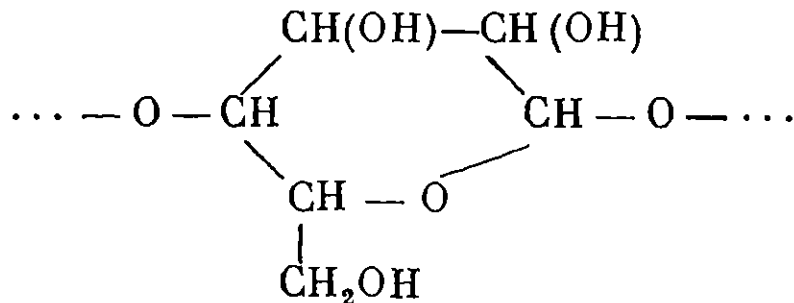


Ко второму классу относятся следующие группы:

1) Группа кислородсодержащих цепей (полиэфир)



2) Группа циклосодержащих кислородных цепей (целлюлоза, крахмал и т. п.)



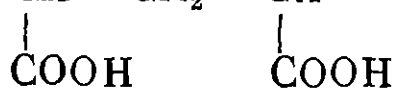
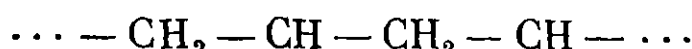
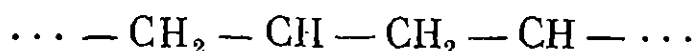
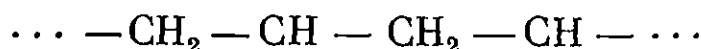
3) Группа серусодержащих цепей

4) Группа азотсодержащих целей

5) Группа кремнийсодержащих цепей.

Каждая из вышеуказанных групп в свою очередь делится на подгруппы в зависимости от наличия тех или иных боковых цепей в заместителе, их природы, количества, расположения и т. п.; так, например, первая группа класса карбоцепных соединений будет включать следующие подгруппы:

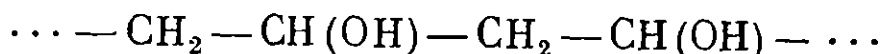
а) соединения с боковыми цепями различного строения



б) галоидные соединения



в) гидроксильированные соединения



Приведенные примеры достаточно отчетливо иллюстрируют основные элементы предлагаемой системы классификации высокомолекулярных соединений.

Необходимым элементом в этой системе должна являться количественная характеристика — «степень замещенности», указывающая количество заместителей в цепи, приходящееся на определенное число атомов углерода (например, на 100); ее мы будем обозначать C_3 . Этот индекс может изменяться в очень широких пределах — от 0 в случае полиэтилена до 200 в случае политетрафторэтилена — и может быть применим также и в случае сополимеров.

Для гетероцепных соединений наряду с этим целесообразно ввести понятие «гетероцепная характеристика», обозначаемое Γ_x и показывающее число гетероатомов, приходящееся на каждые 100 атомов, входящих в цепь. Этот индекс будет равен 50 в случае тиокола и полимеров формальдегида, 33 в случае полимера окиси этилена и т. п.

Ниже мы даем принципиальную схему химической классификации высокомолекулярных соединений.¹

СХЕМА ХИМИЧЕСКОЙ КЛАССИФИКАЦИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А. Карбоцепные соединения

Карбоцепные соединения (вещества, имеющие цепь, состоящую только из атомов углерода) получают посредством полимеризации олефинов, диолефинов и тому подобных соединений. Углеродная цепь их не разрушается при гидролизе. При пиролизе карбоцепных соединений очень часто образуется исходный мономер.

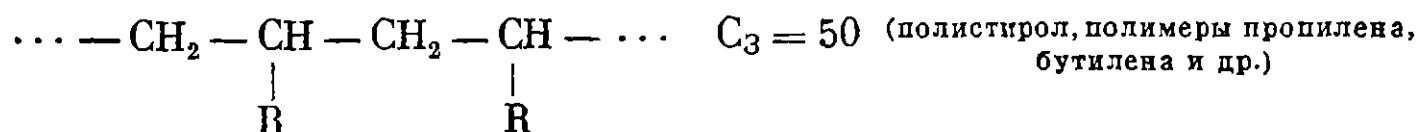
1. Группа полиметилена (насыщенная цепь)

1) Полиметилен: $\dots - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \dots$ $C_3 = 0$

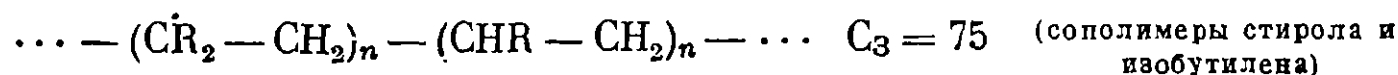
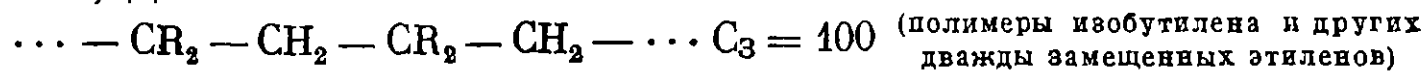
Полиметилен (полиэтилен) получается полимеризацией этилена. Он может быть получен полимеризацией радикала метилена. Полиметилен представляет простейшее высокомолекулярное цепное соединение насыщенного ряда.

2) Гомологи полиметилена

а) Моноалкилзамещенные:

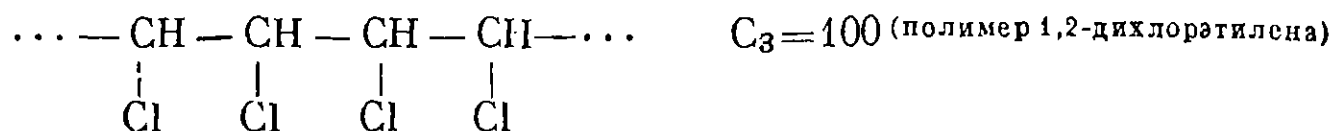
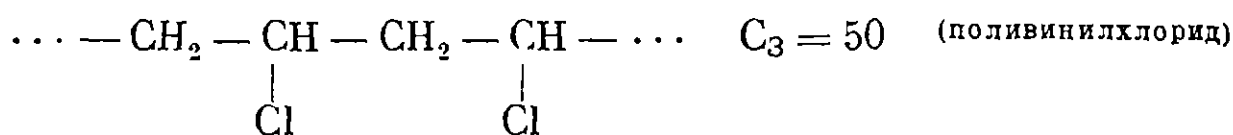


б) Диалкилзамещенные:

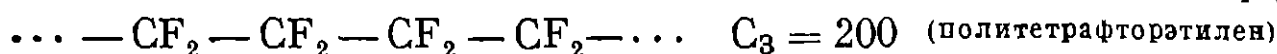


3) Галогидопроизводные полиметилена

а) Моногалогидозамещенные:

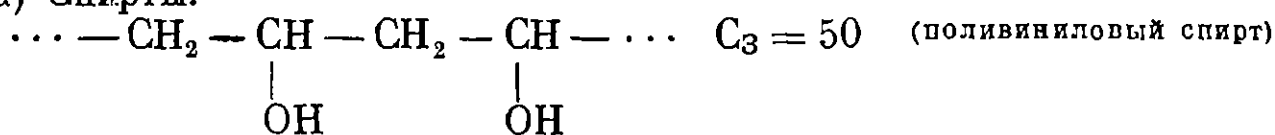


б) Дигалогидозамещенные:

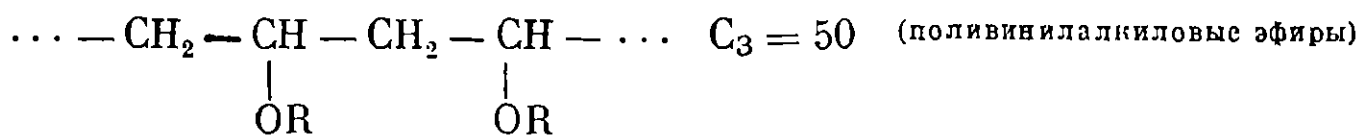


4) Оксипроизводные полиметилена

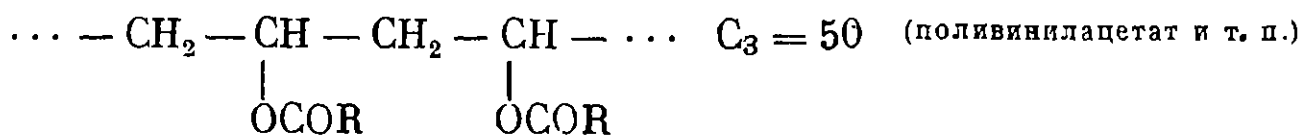
а) Спирты:



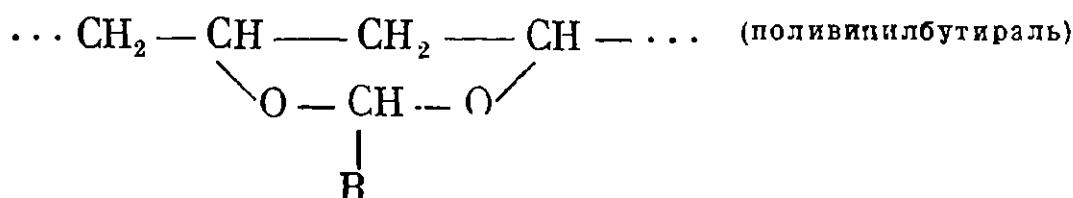
б) Простые эфиры:



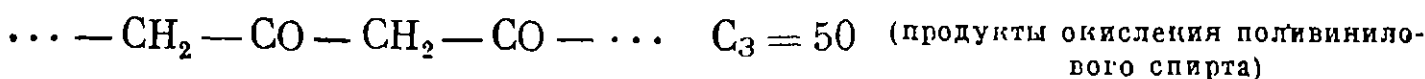
в) Сложные эфиры:



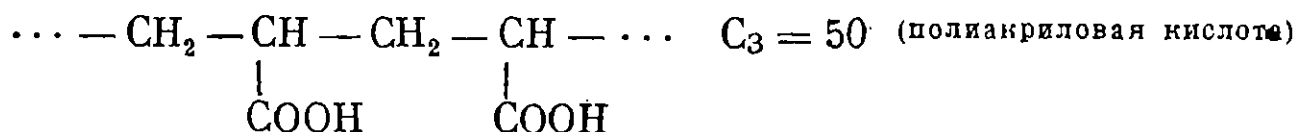
г) Ацетали:



д) Кетоны:



5) Поликарбоновые кислоты



2. Полиметилен (непрелдельная цепь)

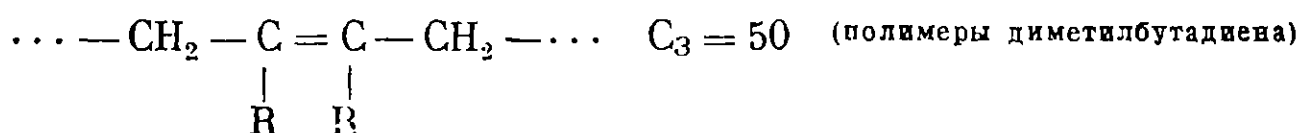
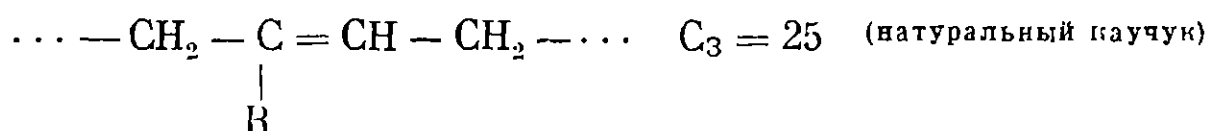
1) Система полиацетилена:



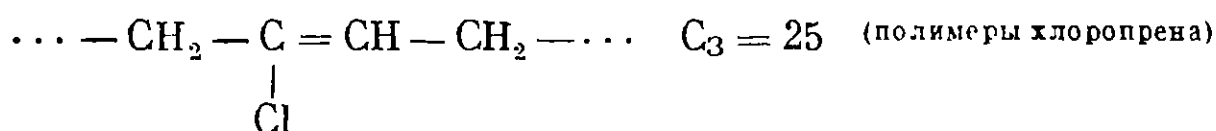
2) Система полибутадиена:

а) $\dots - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \dots$ (полимер бутадиена)

б) Гомологи полибутадиена:



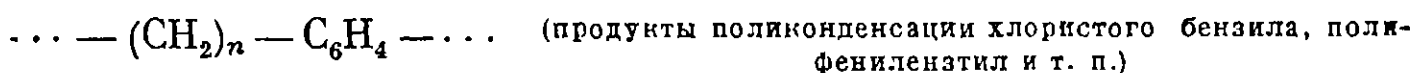
в) Галоидозамещенные полибутадиена:



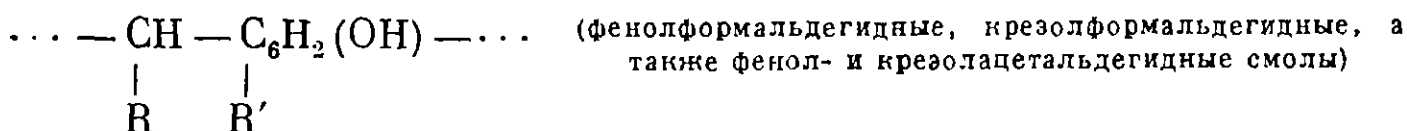
3) Сополимеры вышеперечисленных соединений со стиролом, изобутиленом и другими соединениями.

3. Группа циклоцепных соединений

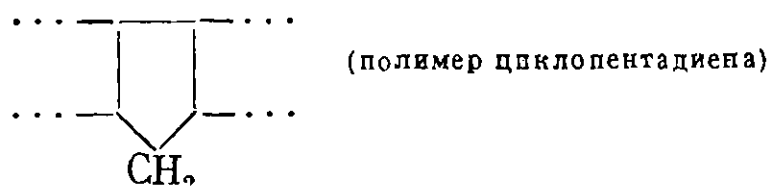
1) Система полифениленалкена:



2) Система полиоксифенилалкена:



3) Система полициклопентадиена:



Б. Гетероцепные соединения

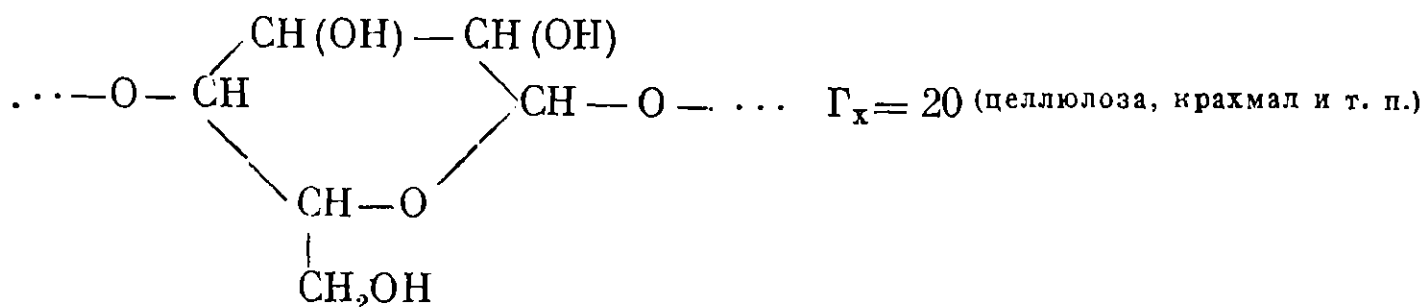
Гетероцепные соединения (вещества, имеющие цепь, состоящую из атомов углерода, кислорода, азота, серы и других элементов) получаются посредством поликонденсации оксикарбоновых, аминокарбоновых кислот, а также из гликолей и дикарбоновых кислот или же

только из гликолей, тиогликолей и т. п., либо посредством полимеризации различных гетероциклических соединений, как, например, формальдегида, окиси этилена, капролактама, капролактона и т. п. Цепь этих молекул разрушается большей частью довольно легко при гидролизе и тому подобных воздействиях, а также под действием кислорода и других реагентов. В некоторых случаях при пиролизе образуется исходный мономер.

1. Цепи, в состав которых входит кислород, состоящие из прямых углеродных звеньев

- 1) $\dots - O - CH_2 - O - CH_2 - \dots$ $\Gamma_x = 50$ (полимеры формальдегида)
- 2) $\dots - O - CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 - \dots$ $\Gamma_x = 33$ (полимеры окиси этилена, окиси пропилена и т. п.)
- 3) $\dots - O - CH_2 - \underset{\substack{| \\ R}}{CH} - CH_2 - O - \dots$ $\Gamma_x = 25$ (полиглицерин, замещенный поли-
триметиленгликоль) $C_3 = 25$
- 4) $\dots - O - (CH_2)_n - O - CO (CH_2)_m CO - \dots$ (продукты поликонденсации гликолей с дикарбоновыми кислотами)
- 5) $\dots - O - (CH_2)_n CO - O - (CH_2)_m CO - O - \dots$ (продукты поликонденсации оксикислот или полимеризации лактонов оксикислот)

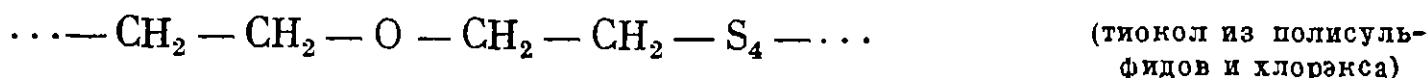
2. Цепи, содержащие кислород, состоящие из циклических звеньев



3. Цепи, в состав которых входит сера

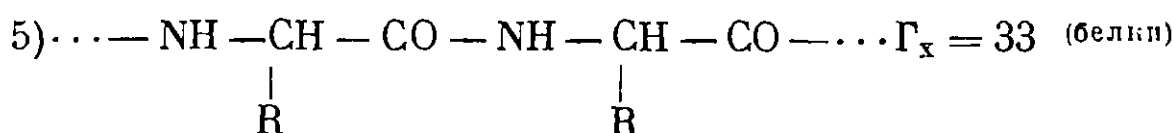
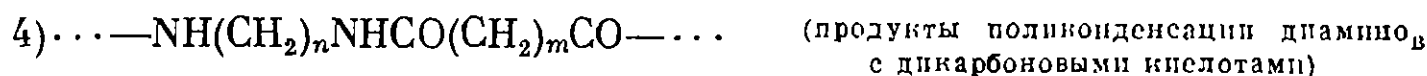
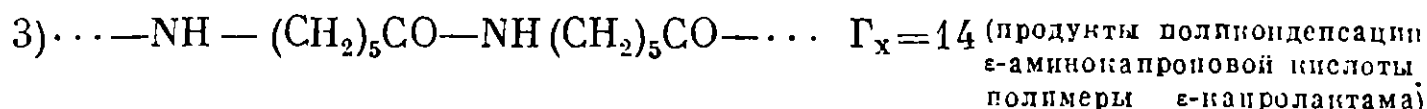
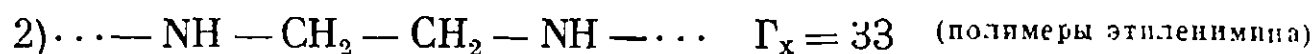
- 1) $\dots - CH_2 - S - CH_2 - S - \dots$ $\Gamma_x = 50$ (полимеры тиоформальдегида)
- 2) $\dots - S - CH_2 - CH_2 - S - CH_2 - CH_2 - \dots$ $\Gamma_x = 33$ (полимеры этиленсульфида)
- 3) $\dots - S_4 - CH_2 - CH_2 - S_4 - CH_2 - CH_2 - \dots$ $\Gamma_x = 50$ (тиоколы)

4. Цепи, в состав которых входят сера и кислород

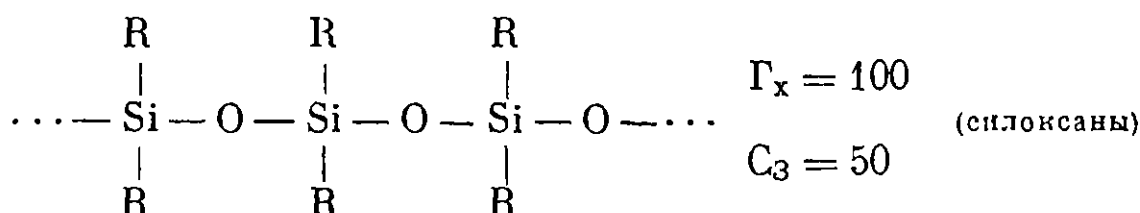


5. Цепи, в состав которых входит азот

- 1) $\dots - \underset{\substack{| \\ R}}{N} - CH_2 - \underset{\substack{| \\ R}}{N} - CH_2 - \dots$ $\Gamma_x = 50$ (продукты полимеризации формальдегид-
анилина и тому подобных соединений) $C_3 = 50$



6. Цепи, в состав которых входят кремний и кислород

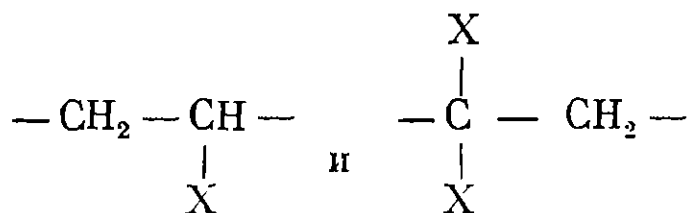


Поскольку эта схема является лишь принципиальной, здесь не нашли отражения такие вопросы, как двух- и трехмерные структуры различных типов, разветвленные цепи и т. п. Однако возможность их включения в эту систему не вызывает сомнений. Необходимо добавить, что поскольку все свойства высокомолекулярных соединений определяются строением основной цепи макромолекулы, то и весь комплекс химических и физических свойств, присущих данному соединению, может быть выражен как функция строения. Действительно, химические свойства зависят от природы и количества заместителей (хлор, гидроксил, алкоксил, карбоксил, карбоалкоксил, алкил, арил и т. п.) и от строения самой цепи макромолекулы (наличие в цепи атомов кислорода, серы, азота и др., а также различных группировок, двойных связей, циклов и т. п.). Все эти атомы и группировки являются теми слабыми местами макромолекулы, которые в первую очередь склонны вступать в химические превращения, и именно они обуславливают те свойства вещества, которые являются функцией происходящих превращений (стойкость к кислотам, щелочам, окислителям, действию нагревания и т. п.).

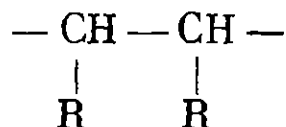
Эти же атомы и группировки наряду с общей длиной и структурой макромолекулы определяют и весь тот комплекс свойств, которые называют обычно физическими (растворимость, морозостойкость, термостойкость, пластичность, эластичность, твердость и т. п.). От них зависят силы взаимодействия между отдельными цепями, т. е. величина того эффекта, который называют попрежнему силами Ван-дер-Ваальса, но уже нередко связывают с особенностями строения и объясняют наличием тех или иных групп, приводящих к образованию той или иной специфической химической связи.

Несомненно, что дальнейшая разработка вопросов систематики является делом будущего. Однако уже сейчас следует отметить, что на основе предложенной систематики можно представить себе все необозримое многообразие высокомолекулярных соединений, возможность существования которых вытекает из структурного учения Бутлерова, и сравнить с тем небольшим числом веществ, которые известны в настоящее время. Совершенно ясно, что одной из причин этого является ограниченность тех путей, которые используются сейчас для получения высокомолекулярных соединений.

Так, полимеризация дает возможность получать лишь полимеры с одним заместителем и только иногда с двумя заместителями в каждом остатке этилена



Очень редко этим путем удастся получать полимеры с заместителем у каждого атома углерода типа



Почти совершенно невозможно получать путем полимеризации, вследствие стереохимических препятствий, полимеры с тремя или четырьмя заместителями в этиленовом остатке¹⁰ (известно лишь два таких случая — полимеры трифторхлорэтилена и тетрафторэтилена).

Поликонденсация является более универсальным способом; однако и здесь встречаются различные ограничения; так, в случае пяти- и шестичленных звеньев более легко образуются циклические низкомолекулярные вещества, чем полимеры. Равновесный характер процесса, а также побочные превращения затрудняют получение продуктов с большим молекулярным весом, что подробно освещено выше (см. стр. 310).

Очевидно, все эти препятствия могут быть преодолены развитием способов полимеризации и поликонденсации, а также изысканием принципиальных новых путей получения высокомолекулярных соединений, свободных от тех ограничений, какими обладают уже известные.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак. В сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 90.
2. W. H. Carothers. J. Am. Chem. Soc. **51**, 2548 (1929).
3. R. H. Kienle. Ind. Eng. Chem. **22**, 590 (1930).
4. G. T. Morgan, N. J. L. Megson, E. L. Holmes. Chem. and Ind. **55**, 319 (1936).
5. Г. С. Петров, Б. Н. Рutowский, И. П. Лосев. Технология синтетических смол и пластических масс. Госхимиздат, 1946, стр. 12.
6. H. Fischer. Ind. Eng. Chem. **31**, 941 (1939).
7. K. H. Meyer. Natural and Synthetic High Polymers. N. Y., 1942.
8. Г. Штаудингер. Органические высокомолекулярные соединения. ОНТИ, Л., 1935, стр. 17—18.
9. К. Эллис. Химия синтетических смол. ГОНТИ, М., 1938, т. I, стр. 33; Jacobs. Le Caoutchouc et la Guttapercha, 1938, 36; Stöcklin. India Rubber Ind. Trans. **15**, 51 (1939); Schwarz. Kautschouck. **19**, 34 (1940); Trumbull. Chem. **34**, 24 (1942); H. Barron. Modern Synthetic Rubbers, London, 1943, 11 Ed., стр. 207—208; Lepsius. Systematik der Kunststoffe **34**, 11—14 (1944).
10. В. В. Коршак. Изв. АН СССР, ОХН **1949**, 269.

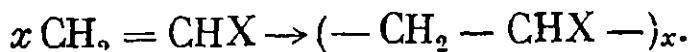
Глава X

КАРБОЦЕПНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

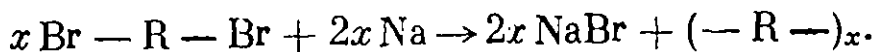
Карбоцепными соединениями мы будем называть все те высокомолекулярные соединения, которые имеют цепь макромолекулы, состоящую лишь из одних атомов углерода, в отличие от гетероцепных соединений, содержащих в цепи также гетероатомы (кислород, азот, сера и др.).

Карбоцепные соединения представляют большой класс высокомолекулярных соединений, включающий большое число представителей, содержащих разнообразные заместители. К этому классу относятся такие соединения, как природный каучук и различные виды синтетического каучука, полистирол, поливинилхлорид и многие другие, имеющие большое применение в различных отраслях промышленности.

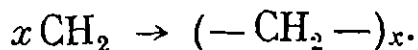
Основным способом получения карбоцепных соединений является полимеризация непредельных углеводородов или их производных за счет размыкания их двойной связи и соединения остатков в прямую цепь макромолекулы



Некоторые карбоцепные соединения могут быть получены также посредством реакции поликонденсации из дигалогидозамещенных углеводородов действием щелочных металлов



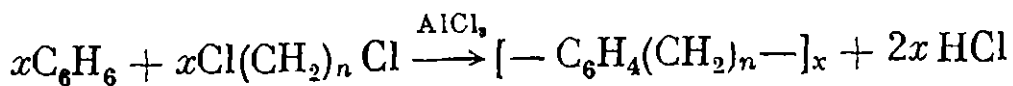
Третьим способом получения карбоцепных соединений является полимеризация двухвалентных свободных радикалов. Этот способ — еще совершенно новый и разработан лишь применительно к случаю получения полиметилена посредством полимеризации метиленовых радикалов



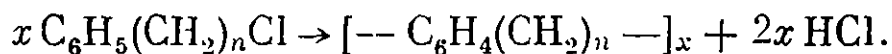
Метиленовые радикалы для этого получают разложением диазометана или восстановлением окиси углерода.

Несомненно, что в будущем, когда методы получения свободных радикалов достигнут большего совершенства, этот путь получит большое развитие.

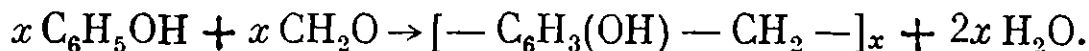
Четвертый способ получения карбоцепных соединений, содержащих фенильные ядра в цепи, состоит в поликонденсации дигалогидопроизводных углеводородов с бензолом в присутствии хлористого алюминия:



или же в поликонденсации ω -хлоралкилбензолов в присутствии хлористого алюминия, хлорного железа и т. п.



Аналогичные продукты с гидроксильной группой в ядре получаются при конденсации фенолов с альдегидами:



В зависимости от строения углеродной цепи карбоцепные соединения можно разбить на следующие три группы:

А. Соединения с насыщенной цепью, например, полиэтилен.

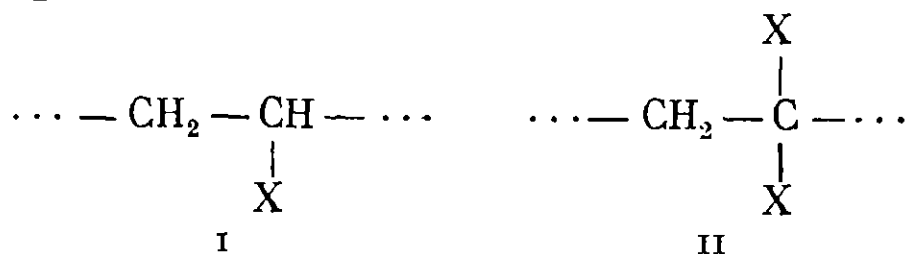
Б. Соединения с ненасыщенной цепью, например, полибутадиен.

В. Соединения с ароматическими ядрами в цепи, например, полифениленэтил.

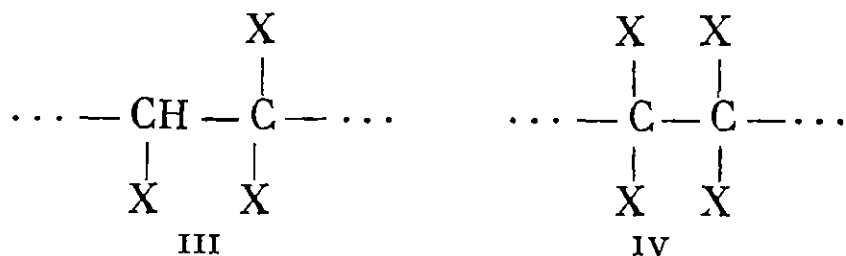
Дальнейшее подразделение осуществляется в зависимости от числа и природы заместителей, содержащихся в макромолекуле. Это будут углеводороды, содержащие алкильные или арильные группы, галоидопроизводные, спирты, амины, кислоты и т. п.

Следует отметить, что число возможных соединений этих типов значительно превосходит число известных уже веществ. Это объясняется, с одной стороны, тем, что этот класс веществ еще сравнительно недавно стал объектом систематического изучения; с другой стороны, известные в настоящее время способы получения карбоцепных соединений непригодны для синтеза ряда группировок.

Так, посредством полимеризации более или менее легко могут быть получены многие соединения с одним и весьма редко с двумя заместителями, т. е. типов:



и в то же время этот способ в большинстве случаев совершенно непригоден для получения соединений, содержащих 3 и 4 заместителя в звене, т. е. типов:



По этой причине в настоящее время известны главным образом соединения типа I, в меньшем числе типа II и очень немногие соединения типов III и IV.

Для иллюстрации в табл. 98 приведены известные в настоящее время типы представителей насыщенных карбоцепных соединений.

Вторая группа карбоцепных соединений — это ненасыщенные соединения. Они получаются обычно полимеризацией диолефинов, имеющих сопряженные двойные связи. В табл. 99 приведены главнейшие представители непредельных карбоцепных соединений.

Таблица 98

Насыщенные карбоцепные высокомолекулярные соединения

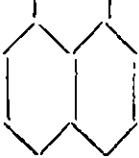
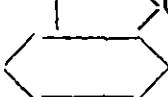
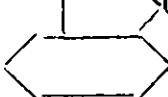
Группа	Подгруппа	Представители		
		Название		Формула
		рациональное	обычное	
Углеводороды	Без заместителя	Поли(метилен)	Полиэтилен	$\dots - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \dots$
		Поли[метил(этилен)]	Полипропилен	$\dots - \text{CH} - \text{CH}_2 \dots$ CH_3
	Моноалкилзамещенные	Моноарилзамещенные	Поли[фенил(этилен)]	Полистирол $\dots - \text{CH} - \text{CH}_2 - \dots$ C_6H_5
		Поли[нафтилен(этилен)]	Полиаценафтен	$\dots - \text{CH} - \text{CH} - \dots$ 
		Поли[1-фенилен-2-окси(этилен)]	Поликумарон	$\dots - \text{CH} - \text{CH} - \dots$ >O 
		Поли[1,2-бензил(этилен)]	Полиинден	$\dots - \text{CH} - \text{CH} - \dots$ >CH ₂ 
	Диалкилзамещенные	Поли[1,1-диметил(этилен)]	Полиизобутилен	$\dots - \text{C} - \text{CH}_2 - \dots$ CH_3
				$\dots - \text{C} - \text{CH}_2 - \dots$ CH_3
	Галогидозамещенные	Моногалогидозамещенные	Поли[хлор(этилен)]	Поливинилхлорид $\dots - \text{CH} - \text{CH}_2 - \dots$ Cl
		Поли[бром(этилен)]	Поливинилбромид	$\dots - \text{CH} - \text{CH}_2 - \dots$ Br
		Поли[иод(этилен)]	Поливинилиодид	$\dots - \text{CH} - \text{CH}_2 - \dots$ I
		Поли[фтор(этилен)]	Поливинилфторид	$\dots - \text{CH} - \text{CH}_2 - \dots$ F
	Дигалогидозамещенные	Поли[1,1-дихлор(этилен)]	Поливинилдихлорид	$\dots - \text{C} - \text{CH}_2 - \dots$ Cl Cl
		Поли[1,1-дибром(этилен)]	Поливинилдибромид	$\dots - \text{C} - \text{CH}_2 - \dots$ Br Br
				$\dots - \text{C} - \text{CH}_2 - \dots$ Br

Таблица 98 (продолжение)

Группа	Подгруппа	Представители		
		Название		Формула
		рациональное	обычное	
Галоидозамещенные	Тетрагалойдозамещенные	Поли[1,1,2,2-тетрафтор(этилен)]	Политетрафторэтилен	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \cdots - \text{C} - \text{C} - \cdots \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$
		Поли[1,1,2,2-трифторхлор(этилен)]	Политрифторхлорэтилен	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \cdots - \text{C} - \text{C} - \cdots \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{F} \end{array}$
Спирты	Одноатомные спирты	Поли[окси(этилен)]	Поливиниловый спирт	$\begin{array}{c} \cdots - \text{CH} - \text{CH}_2 - \cdots \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Простые эфиры	Моноалкиловые эфиры	Поли[алкокси(этилен)]	Поливинилалкиловые эфиры	$\begin{array}{c} \cdots - \text{CH} - \text{CH}_2 - \cdots \\ \\ \text{OR} \end{array}$
Сложные эфиры	Монокарбоновые эфиры	Поли[ацетокси(этилен)]	Поливинилацетат	$\begin{array}{c} \cdots - \text{CH} - \text{CH}_2 - \cdots \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$
Амины	Моноамины	Поли[амино(этилен)]	Поливиниламин	$\begin{array}{c} \cdots - \text{CH} - \text{CH}_2 - \cdots \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
		Поли[карбазол(этилен)]	Поливинилкарбазол	$\begin{array}{c} \cdots - \text{CH} - \text{CH}_2 - \cdots \\ \\ \text{N} \\ \text{[карбазольное кольцо]} \end{array}$
Нитросоединения	Мононитросоединения	Поли[нитро(этилен)]	Полинитроэтилен	$\begin{array}{c} \cdots - \text{CH} - \text{CH}_2 - \cdots \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$
Карбоновые кислоты	Монокарбоновые кислоты	Поли[карбокси(этилен)]	Полиакриловая кислота	$\begin{array}{c} \cdots - \text{CH} - \text{CH}_2 - \cdots \\ \\ \text{COOH} \end{array}$
		Поли[1-метил-1-карбокси(этилен)]	Полиметакриловая кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \cdots - \text{C} - \text{CH}_2 - \cdots \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$
Эфиры карбоновых кислот	Эфиры монокарбоновых кислот	Поли[карбоксиметил(этилен)]	Полиметилакрилат	$\begin{array}{c} \cdots - \text{CH} - \text{CH}_2 - \cdots \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$
		Поли[метилкарбоксиметил(этилен)]	Полиметилметакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \cdots - \text{C} - \text{CH}_2 - \cdots \\ \diagdown \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$
Нитрилы карбоновых кислот	Мононитрилы	Поли[диан(этилен)]	Полиакрилонитрил	$\begin{array}{c} \cdots - \text{CH} - \text{CH}_2 - \cdots \\ \\ \text{CN} \end{array}$

Таблица 99

Ненасыщенные карбоцепные высокомолекулярные соединения

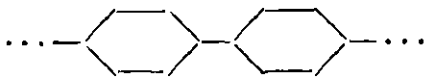
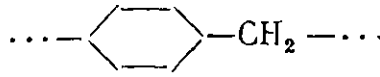
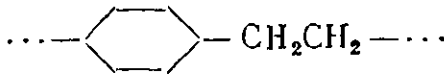
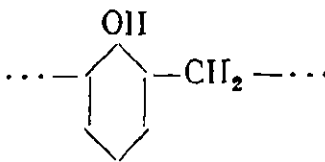
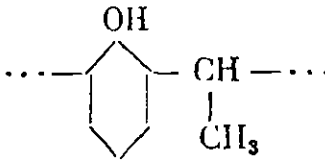
Группа	Подгруппа	Представители		
		Название		Формула
		рациональное	обычное	
Ненасыщенные карбоцепные углеводороды	Без заместителя	Поли(бутен-2-илен-1,4)	Полибутадиен	$\cdots\text{---CH}_2\text{---CH=CH---CH}_2\text{---}\cdots$
	Моноалкилзамещенные	Поли [2-метил (бутен-2-илен-1,4)]	Каучук	$\cdots\text{---CH}_2\text{---C=CH---CH}_2\text{---}\cdots$ CH ₃
	Диалкилзамещенные	Поли [2,3-диметил (бутен-2-илен-1,4)]	Полидиметилбутадиен	$\cdots\text{---CH}_2\text{---C=C---CH}_2\text{---}\cdots$ CH ₃ CH ₃
Галоидозамещенные	Моногалоидозамещенные	Поли [2-хлор (бутен-2-илен-1,4)]	Полихлоропрен	$\cdots\text{---CH}_2\text{---C=CH---CH}_2\text{---}\cdots$ Cl

Третья группа карбоцепных соединений — это соединения, имеющие в составе своей цепи остатки ароматического характера, т. е. фенильные группы с теми или иными заместителями. Эти соединения получают при помощи поликонденсации дигалоидозамещенных углеводородов или альдегидов с бензолом, его гомологами и производными.

В табл. 100 приведены главнейшие представители соединений этого типа.

Таблица 100

Карбоцепные высокомолекулярные соединения, содержащие в цепи ароматические ядра

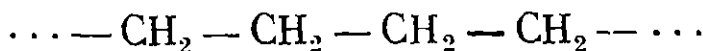
Группа	Подгруппа	П р е д с т а в и т е л и		
		Н а з в а н и е		Ф о р м у л а
		рациональное	обычное	
Углево- дороды	Без метиленовых групп	Поли (фенилен)	—	
	С одной метиленовой группой	Поли (фениленметил)	—	
	С двумя метиленовыми группами	Поли (фениленэтил)	—	
Фенолы	С одной метиленовой группой	Поли [окси (фениленметил)]	Фенолформальдегидная смола	
	С одной метиленовой группой, моноалкилзамещенной	Поли [2-окси-1'-метил (фениленметил)]	Фенолацетальдегидная смола	

А. КАРБОЦЕПНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С НАСЫЩЕННОЙ ЦЕПЬЮ

1. УГЛЕВОДОРОДЫ

Полиэтилен

(Полиметилен, политэн)



Впервые полиэтилен был получен Густавсоном¹ в 1884 г. полимеризацией этилена под влиянием бромистого алюминия. Образование полиметилена наблюдалось позже при разложении диазо-метана.² Продукт плавился при 128° и имел в цепи до 170 атомов углерода. Подобные же полимеры были получены по реакции Орлова³ при каталитическом гидрировании окиси углерода,^{4,5} а также при восстановлении поливинилбромиды иодистоводородной кислотой.⁶

Более высокомолекулярные полиметилены, обычно называемые полиэтиленом, получают при полимеризации этилена под высоким давлением (200 — 2 000 атм.) и повышенной температуре в присутствии катализаторов.⁷ В противоположность этому полимеризация этилена при 500° под атмосферным давлением приводит к образованию низкомолекулярных жидких полимеров,⁸ кипящих до 200°.

Полиэтилен представляет твердый

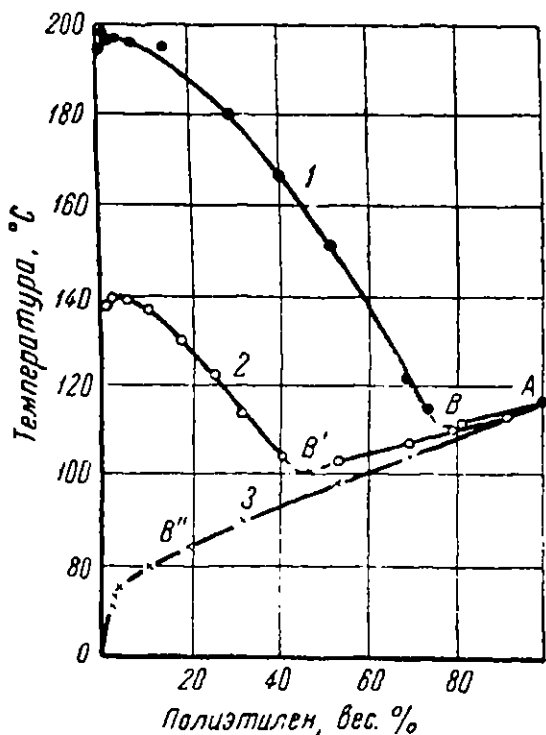


Рис. 149. Кривые растворимости полиэтилена в различных растворителях.

1 — нитробензол; 2 — амилцетат; 3 — ксилол

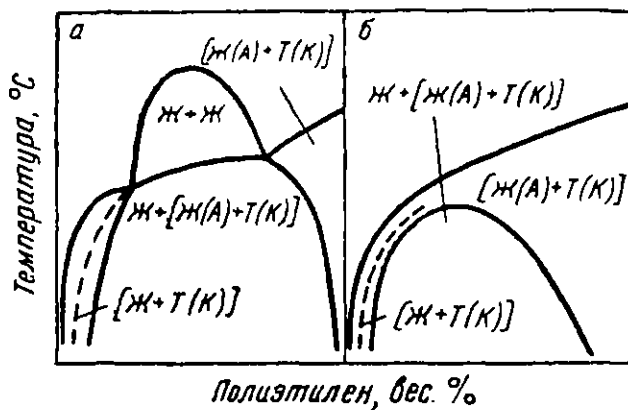


Рис. 150. Фазовая диаграмма полиэтилена.

а — плохие растворители, дающие два жидкостных слоя; б — хорошие растворители, не дающие двух жидкостных слоев

беловатый роговидный продукт, плавящийся между 104—115°. При комнатной температуре он не растворяется в растворителях и лишь выше 80° хорошо растворяется в четыреххлористом углероде, толуоле, ксилоле, трихлорэтилене и т. п. При повышении температуры растворимость, как обычно, увеличивается. На рис. 149 приведены кривые растворимости полиэтилена в различных растворителях.⁹

При понижении температуры происходит выделение растворенного полимера, как это показано на рис. 150, где приведена фазовая диаграмма.⁹

Рентгенографическое исследование показывает, что полиэтилен представляет главным образом кристаллическое вещество с небольшим содержанием аморфной фазы.¹⁰ На рис. 151 показана кристаллическая структура полиэтилена.

Отдельные ячейки полиэтилена имеют орторомбическое строение и содержат четыре CH₂-группы с периодом 2.53Å и расстоянием между

цепями 4.30Å , что соответствует лежащей в одной плоскости зигзагообразной цепи полимера.

Цепь полиэтилена построена в виде плоского зигзага, в котором атомы углерода отстоят друг от друга на расстоянии 1.54 Å . Угол между валентностями углерода, так же как и в обычной парафиновой цепи, равен $108^\circ 29'11''$ (см. рис. 18 на стр. 40).

Имеются указания на наличие полос поглощения в инфракрасной части спектра, характерных для метильных групп.¹²

При нагревании полиэтилена происходит переход в стеклоподобное состояние с увеличением неупорядоченной фазы, что отражается также и на ряде физических свойств полимера (коэффициент расширения, коэффициент преломления света и удельный вес).

Изменение некоторых свойств полиэтилена при нагревании было рассмотрено ранее (см. рис. 33, 34, стр. 50, 51).

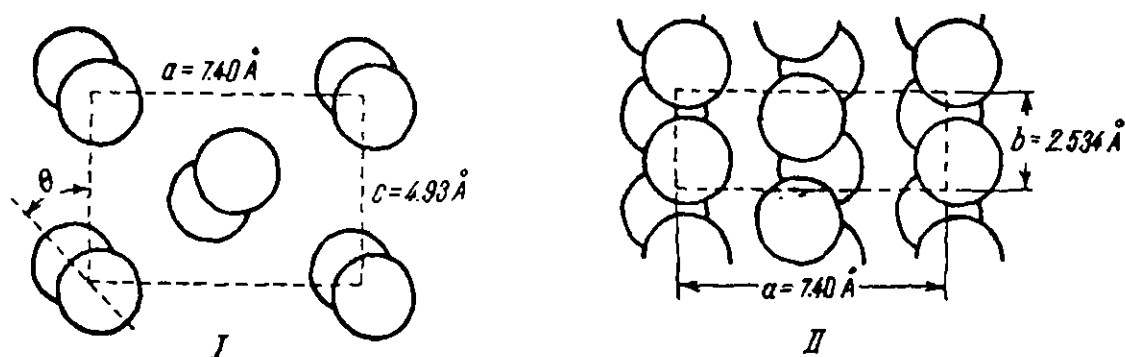


Рис. 151. Кристаллическая структура полиэтилена.
I — вид вдоль оси b ; II — вид вдоль оси c

Полиэтилен весьма устойчив к действию химических реагентов: концентрированные серная, соляная и азотная кислоты не оказывают на него заметного действия при комнатной температуре; они лишь несколько уменьшают его механическую прочность. Полиэтилен весьма прочен, обладает большой эластичностью и гибкостью и отличается высокими

Свойства полиэтилена⁷

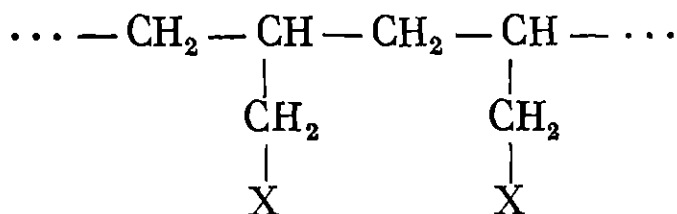
Удельный вес, г/см ³	0.92—0.95
Коэффициент преломления света, n_D^{25}	1.52
Поглощение воды, %	0.0—0.01
Газопроницаемость, г/час·см ³ ·мм·Hg·см	$1.5—0.7 \times 10^{-8}$
Текучесть на холоду	Слабая
Температура плавления, °C	104—115
Температура хрупкости, °C	—45
Теплостойкость, °C	50
Удельная теплоемкость, кал/г·°C	0.5—0.68
Коэффициент теплового расширения на 1° C	$7—8.3 \times 10^{-4}$
Теплопроводность, кал/·см·сек·°C	7×10^{-4}
Скорость горения	Медленная
Временное сопротивление растяжению, кг/см ²	110—135
Модуль упругости, кг/см ²	0.0105×10^{15}
Удлинение, %	300—500
Твердость по Роквеллу	R—13
Временное сопротивление изгибу, кг/см ²	115
Пробивное напряжение, кв/мм	24—40
Удельное объемное сопротивление, ом·см	10^{17}
Диэлектрическая проницаемость при 60 циклах	2.3—2.4
» » » 10^3 »	2.3
» » » 10^6 »	2.3
Тангенс угла диэлектрических потерь при 60 циклах	0.0002—0.0005
» » » 10^3 »	0.0002—0.0005
» » » 10^6 »	0.0002—0.0005
» » » $5 \cdot 10^7$ »	0.003
Температурная изменчивость диэлектрических свойств	Малая

электроизоляционными качествами, особенно в отношении токов высокой частоты.

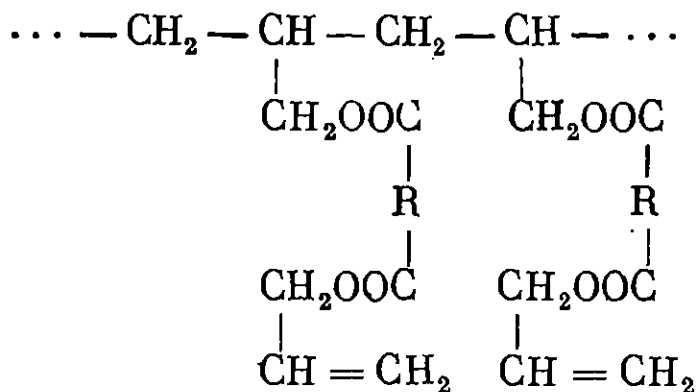
Как видно, полиэтилен плавится ниже, чем следовало ожидать по уравнению Мейера и Вандервика, ¹³ согласно которому температура плавления нормальных парафинов растет с удлинением цепи и приближается к пределу, лежащему при 145°, т. е. значительно выше, чем наблюдаемая у полиэтилена. Причины этого рассмотрены ранее (см. стр. 54).

Полиэтилен применяется как высококачественный электроизоляционный материал, как модифицирующий агент для синтетического каучука, для защитных покрытий, пропитки и защиты бумаги, ткани, дерева, для изготовления пленок и т. п. Большим его достоинством является способность подвергаться механической обработке и легко свариваться с образованием прочного соединения на месте шва. ¹⁴ Полимеры пропилена и н. утилена являются низкомолекулярными веществами и представляют жидкие продукты.

Полимеры аллильных соединений



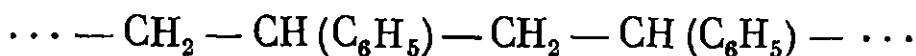
Эти полимеры получаются в результате полимеризации соответствующих аллильных соединений. Большое влияние на скорость полимеризации и молекулярный вес продукта оказывает природа заместителя, связанного с аллильной группой. Если $\text{X} = \text{Cl}, \text{OH}, \text{OCH}_3$ и т. п., то обычно не удается получить достаточно высокомолекулярных соединений. В случае, если X является остатком эфира дикарбоновой кислоты, то эти эфиры, как, например, диаллиловые эфиры дикарбоновых кислот (фумаровой, малеиновой, щавелевой, янтарной, адипиновой, пробковой, себациновой и фталевой), способны давать твердые, прочные полимеры. ¹⁵ Эти эфиры отличаются способностью к двухфазной полимеризации. При нагревании в присутствии катализаторов вязкость их возрастает, и они переходят сначала в сиропообразный продукт, который способен растворяться и, очевидно, является линейным полимером такого типа



Далее этот линейный сиропообразный продукт желатинируется, превращаясь в неплавкий и нерастворимый трехмерный полимер. ¹⁶ Эта их способность образовывать трехмерные полимеры (аллимеры), обладающие теплостойкостью, прозрачностью и твердостью, делает их ценным материалом для изготовления слоистых пластмасс. Кроме того, диаллиловые эфиры применяются в качестве сшивающей добавки (2—10%) к другим мономерам для улучшения их термостойкости и прочности и понижения растворимости. ¹⁷

Полистирол

{Поли[фенил(этилен)]}



Полистирол является одним из первых высокополимеров, полученных синтетическим путем. Его получали полимеризацией стирола, добывавшегося из коричной кислоты или при сухой перегонке смолы стиракс.¹⁸

Полимеризация стирола изучалась в присутствии различных катализаторов, а также при нагревании и на свету.

Кракау¹⁸ впервые обнаружил в 1878 году способность стирола полимеризоваться под влиянием металлического натрия. Таким образом, Кракау открыл способность металлического натрия являться катализатором при полимеризации непредельных соединений, что впоследствии было широко использовано Лебедевым¹⁹ при получении синтетического натрий-бутадиенового каучука полимеризацией бутадиена при помощи металлического натрия.

Процесс полимеризации стирола происходит медленно в темноте и значительно быстрее на свету²⁰ и при нагревании,^{21,22} а также в присутствии катализаторов.²³ Обычно применяют перекисные инициаторы. Катализаторы кислотного характера дают низкомолекулярные полимеры.²³

Ингибиторами полимеризации стирола являются иод, фенилацетилен,¹⁸ изобутилен, а также гидрохинон, тринитробензол, антрацен, крезолы, пирогаллол, сера,¹⁸ бром, медные соли и др.²⁴

Полимеризация выше 170° приводит к образованию низкомолекулярных, хрупких продуктов.²²

Полимеры, полученные в растворе, имеют более низкий молекулярный вес, особенно в растворе четыреххлористого углерода. В растворе ароматических углеводородов получают более высокомолекулярные полистиролы²⁴ (см. стр. 235—236).

Полимеризацию стирола можно проводить также и в эмульсии.²⁵

Описаны попытки полимеризации стирола при действии нейтронов и других лучей.²⁶

Штаудингер,²⁷ подробно изучивший полимеризацию стирола, указывает, что коэффициент полимеризации получаемого полистирола зависит от условий реакции. При полимеризации в растворе получают низкомолекулярные продукты, полимеризация без растворителя дает более высокомолекулярные продукты.

Свойства различных образцов полистирола приведены в табл. 101.

Полимеризация стирола в присутствии дивинилбензола приводит к образованию нерастворимых полимеров вследствие «сшивания» цепей в трехмерную структуру.²⁸

Вязкость растворов стирола изучалась рядом ученых.²⁹

При нагревании выше 150° полистирол начинает деполимеризоваться, хотя в отсутствии кислорода разложение происходит около 250°. ³⁰ При более высокой температуре полимер полностью разлагается, образуя стирол. Закономерности этого процесса изучены весьма подробно Кубеко³¹ и другими исследователями (см. стр. 99—105).

Полистирол обладает малой эластичностью и не дает ориентированных рентгенограмм, характерных для кристаллического состояния, указывающих на ориентированное расположение цепей.

Таблица 101

Свойства полимеров стирола в зависимости от молекулярного веса

Средний молекулярный вес образца	Коэффициент полимеризации	Условия получения	Т. пл., °C	Растворимость в эфире	Набухание в бензоле	$\eta_{уд}$ при 20° с	Предельная концентрация*
208	2	Деполимеризация полистирола	Жидк.	Хорошо растворим	Растворяется без набухания	0.17	—
312	3	То же	»	То же	То же	0.24	—
3 000	30	Полимеризация в присутствии SnCl_4	105—110	Растворим	» »	0.78	0.6
23 000	230	Полимеризация в атмосфере азота при 150°	120—130	Частично растворим	» »	4.2	0.1
120 000	1200	Полимеризация в атмосфере азота при 100°	160—180	Нерастворим	Слегка набухает, затем растворяется	22	0.02
200 000	2000	Полимеризация на воздухе при обычной температуре	Выше 180	То же	Заметно набухает и затем растворяется	39	0.01
600 000	6000	Высшая фракция полимеризована в атмосфере азота при комнатной температуре	То же	» »	Сильно набухает и затем растворяется	110	0.004

* Предельной концентрацией называется такая концентрация раствора, выше которой он превращается в гель (теряет текучесть).

Известно большое число сополимеров стирола с другими непредельными соединениями. Среди них особенно важным является сополимер с бутадиеном ³² (Буна S), представляющий весьма ценный вид синтетического каучука. Кроме этого, стирол дает сополимеры ²⁴ с изобутиленом, хлористым винилом, акрилонитрилом, акриловыми эфирами, малеиновым ангидридом и эфирами малеиновой кислоты, метилметакрилатом, ³³ метилизопренилкетонем, ³⁴ хлорстиролом, ³⁵ аллилхлоридом, ³⁶ хлорпреном. ³⁷

Полистирол устойчив к спирту, минеральным маслам, кислотам и воде, но растворяется в бензоле, бензине и органических растворителях.

При действии озона на раствор полистирола получается трехмерный озонид, и весь раствор загустевает. После разложения озонида водой получается полиакриловая кислота. ³⁸

Полистирол применяется для изготовления различных изделий (тролитул, пиктрон) и, особенно, в качестве изоляции ввиду его высоких показателей в технике ультракоротких волн, для телевидения и в других областях.

Стирол широко применяется для совместной полимеризации с бутадиеном для получения синтетического каучука ³² (Буна S) (см. стр. 398, 400).

Свойства полистирола приведены ниже. ²⁴

Свойства полистирола

Удельный вес, г/см ³	1.05—1.07
Коэффициент преломления света, n_D^{25}	1.59—1.67
Теплопроводность, кал/см·сек·°C	38×10^{-5}
Тепловой коэффициент линейного расширения, °C ⁻¹	$9-11 \times 10^{-5}$
Термостойкость, °C	65
Температура размягчения, °C	90—130
Прочность на растяжение, кг/см ²	380—450
Прочность на изгиб, кг/см ²	800—1200
Прочность на ударный изгиб, кг/см ²	18—22
Твердость по Бринелю, кг/см ²	30
Удельное электрическое сопротивление, ом·см	$10^{18}-10^{20}$
Диэлектрическая прочность, вольт на милю	500
Фактор диэлектрических потерь	0.0002—0.0003
Диэлектрическая постоянная	2.3—2.9
Рабочая температура, °C	130—150

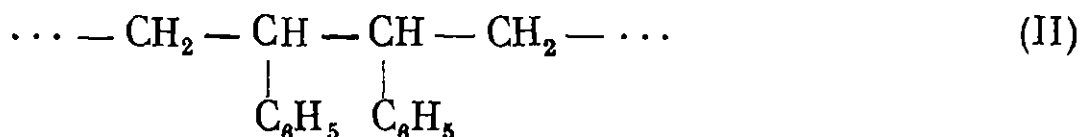
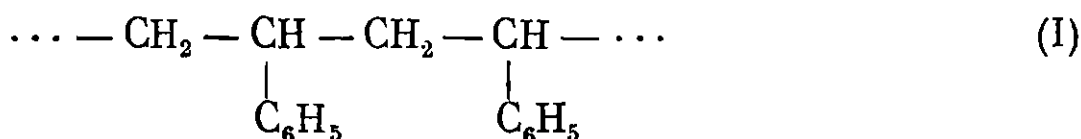
Полистирол является наиболее легким из всех пластических материалов. Он мало растворим и довольно тверд, но уступает по твердости стеклу. Полистирол, хотя и несколько хрупок, но отличается высокой прозрачностью и пропускает до 90% видимого света.

Водостойкость полистирола исключительно высока, и его диэлектрические качества выше, чем у других пластиков.

Строение полистирола было установлено исследованием продуктов деполимеризации, содержавших стирол и его димер,^{10,39} а также синтетическим путем.

Среди продуктов пиролиза были установлены 1,3-дифенилпропан, 1,3,5-трифенилпропан и 1,3,5-трифенилбензол. Впоследствии были выделены также толуол и изопропилбензол. Все они могли образоваться лишь в том случае, если исходный полистирол имеет фенильные группы в 1,3-положении.³⁹ Остроумовский синтезировал полистирол из поливинилбромида и бензола в присутствии галоидного алюминия²⁴⁸ и этим установил его строение.

В настоящее время ясно, что из двух возможных формул строения полистирола



безусловного предпочтения заслуживает (I), в пользу которой говорят все имеющиеся экспериментальные данные.

Введение в фенильную группу различных заместителей приводит к ряду производных стирола, многие из полимеров которых отличаются более высокой температурой размягчения, большей прочностью и т. п.

В табл. 102 приведены характеристики ряда полистиролов, имеющих заместители в бензольном ядре.

В последнее время все возрастающее значение приобретают полимеры фторсодержащих стирола вследствие того, что они обладают повышенной тепло- и химостойкостью наряду с высокими диэлектрическими характеристиками.⁵⁷

Методы получения мономерных фторстиролов пока еще очень сложны, хотя некоторые из них, например, п-фторстирол и м-фторстирол, могут быть получены сравнительно просто: п-фторстирол можно получить из

Т а б л и ц а 102

Свойства полимеров замещенных стиролов

Название мономера	Температура размягчения полимера, °C	Ссылка на литературу
2-Фторстирол	105—110	40
4-Фторстирол	106—122	41
2-Бромстирол	105—110	42
3-Бромстирол	—	} 43
4-Бромстирол	—	
2-Метилстирол	120—130	44
3-Метилстирол	117—122	45
4-Метилстирол	105—110	} 44
	89—95	
3-втор. Бутилстирол	150—165	} 46
3-трет. Бутилстирол	123—165	
4-Циклогексилстирол	186—230	
2-Аминостиро́л	72—75	} 42
4-Аминостиро́л	70—80	
4-Феноксистиро́л	140—145	47
2-Метоксистиро́л	125—130	40
3-Метоксистиро́л	235—240	} 47
4-Метоксистиро́л	124—129	
3-Трифторметилстиро́л	130—155	45
4-Цианстиро́л	200—225	48
4-N,N-Диметиламиностиро́л	80—95	45
4-Карбоксистиро́л	165—200	48
2,3-Дихлорстиро́л	195—215	} 49
2,4-Дихлорстиро́л	190—205	
2,5-Дихлорстиро́л	205—220	
2,6-Дихлорстиро́л	205—238	
3,4-Дихлорстиро́л	220—235	
3,5-Дихлорстиро́л	200—220	} 50
2,4-Диметилстиро́л	176—180	
2,5-Диметилстиро́л	171—176	
3,4-Диметилстиро́л	163—175	
3,5-Диметилстиро́л	148—152	} 47
3,4-Диметоксистиро́л	185—188	
3-Метил-4-метоксистиро́л	137—145	
2-Метил-4-метокси-5-изопропилстиро́л	153—157	
d,s-Бутиловый эфир 4-карбоксистиро́ла	155—190	51
Метиловый эфир 4-карбоксистиро́ла	205—212	48
1-Винилнафталин	100—110	44
1-Винил-2-метоксинафталин	110—154	52
4-Бензилстиро́л	105—110	40
4-N,N-Диметилсульфонамидостиро́л	190—210	53
3-Цианстиро́л	100—135	54
3-Нитростиро́л	130	55
Хлорстиро́л (положение хлора не указано)	130—140	56

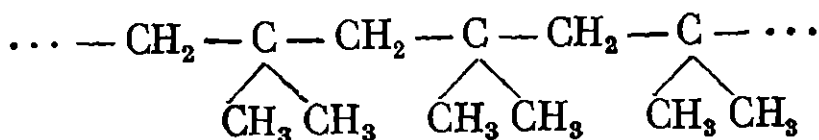
п-фторбензола через промежуточную стадию п-фторфенилэтилового спирта,⁵⁸ а м-фторстирол — из бензотрихлорида через промежуточные стадии бензотрифторида, м-бромбензотрифторида и м-трифторметилфенилэтилового спирта.⁵⁸

Полимеризация фторстиролов проводилась как блочным, так и эмульсионным методами. При этом наблюдалось, как и у незамещенных стиролов, что α - и β -метилфторстиролы, содержащие метильные группы у углеродных атомов, связанных двойной связью, полимеризуются значительно медленнее, чем соответствующие фторстиролы, не содержащие метильных групп в боковой цепи. Их пониженная реакционная способность выражается также и в том, что они не вступают в реакцию совместной полимеризации с другими мономерами.⁵⁸

При блочной полимеризации в присутствии 0.5% перекиси бензоила при 70° фторстиролы, не содержащие у двойной связи метильных групп, полимеризуются практически полностью через 72 часа, в то время как α - и β -метилфторстиролы в тех же условиях превращаются в стеклоподобные полимеры лишь после двухнедельного нагревания. Блочные полимеры фторстиролов отличаются высокой твердостью, бесцветностью, прозрачностью и малой хрупкостью. Полифторстиролы растворимы в хлороформе, трихлорэтилене, толуоле и диоксане. В отличие от полистирола они растворимы в ацетоне, этиловом спирте, эфире и лишь набухают в бензоле и четыреххлористом углероде. Фторстиролы в присутствии перекиси бензоила при 70° способны к совместной полимеризации с винилацетатом, метилметакрилатом, стиролом и малеиновым ангидридом.⁵⁷

Полиизобутилен

{Поли[1,1-диметил(этилен)]}



Полимеризация изобутилена приводит в зависимости от условий к продуктам различного молекулярного веса. Еще Бутлеров⁵⁹ наблюдал, что при действии на изобутилен серной кислоты, фтористого бора и других катализаторов происходит полимеризация и образуются димеры и тримеры, строение которых он установил.

Лебедев⁶⁰ нашел, что низшие полимеры легко получают при пропускании газообразного изобутилена через слой флорида. При этом получались тримеры, тетрамеры и т. п. вплоть до декамера и более высоких полимеров.⁶¹

Наиболее высокомолекулярные продукты получают при полимеризации изобутилена под влиянием фтористого бора, хлористых или фтористых алюминия и титана, взятых в количестве 0.03%, при температурах около —80°. Слабее действуют хлориды железа и олова, а также эфират хлористого алюминия.⁶²

Реакция полимеризации изобутилена интересна тем, что даже при —100° и ниже она протекает весьма бурно, почти со взрывной скоростью, и является одной из самых быстрых органических реакций. Температура полимеризации оказывает решающее действие на величину молекулярного веса образующегося полимера. В табл. 103 приведены значения молекулярных весов полиизобутиленов, полученных при различных температурах в присутствии фтористого бора.⁶²

Таблица 103

Зависимость молекулярного веса полиизобутилена от температуры полимеризации

Температура, °C	Мол. вес	Температура, °C	Мол. вес
—10	10 000	— 90	120 000
—25	13 000	—105	220 000
—45	25 000	—250	400 000
—80	80 000		

Присутствие примесей диизобутилена или триизобутилена замедляет полимеризацию изобутилена. Примеси н. бутилена и высших олефинов приводят к понижению молекулярного веса полимера.

Ингибиторами полимеризации изобутилена являются также такие вещества, как сера, сероводород, меркаптаны, фтористый водород и хлористый водород.⁷⁰

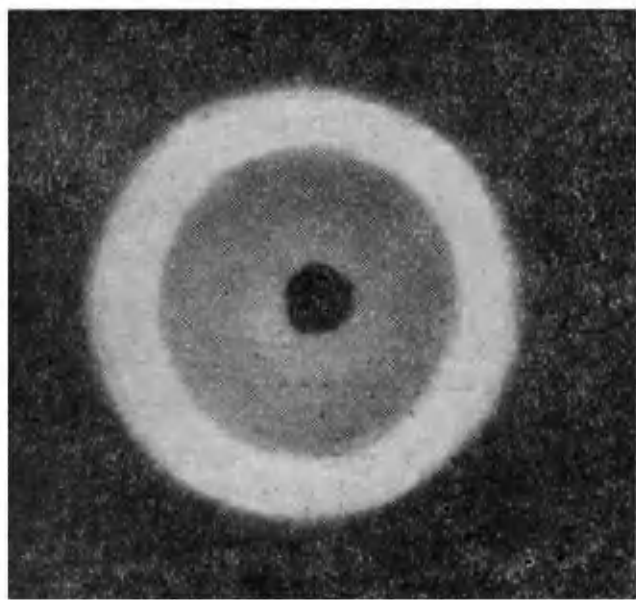
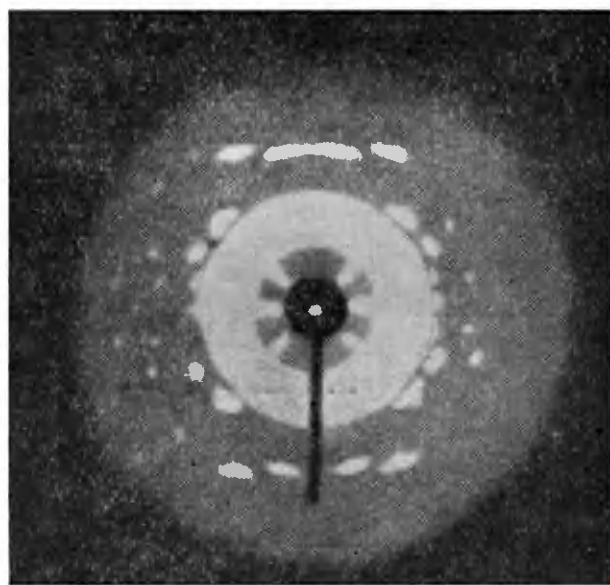


Рис. 152. Рентгенограмма нерастянутого полиизобутилена



153. Рентгенограмма растянутого полиизобутилена

Полиизобутилен представляет каучукоподобный продукт и может вытягиваться обратимо в 15 раз больше своей длины (оппанол, вистанекс). Полиизобутилен не может вулканизироваться и потому склонен к холодному течению. Однако если его полимеризовать с небольшой добавкой изопрена или дивинила (2—15%), то получающийся сополимер имеет двойные связи и способен к вулканизации⁶² (бутилкаучук).

Растянутый полиизобутилен дает упорядоченную диаграмму⁶³ с периодом идентичности 18.50 Å (рис. 153). Цепь полимера не прямая, как у полиметилена, а вследствие присутствия боковых групп закручена в спираль. Период идентичности (8×2.3 Å) немного меньше, чем восьмикратное расстояние между одинаковыми CH_2 -группами в полиметиле (2.5 Å). Это указывает, что каждая восьмая группа CH_2 или $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ находится друг против друга и, следовательно, каждая $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -группа повернута относительно предыдущей на 45° относительно оси волокна. На рис. 154 показаны возможные конфигурации полиизобутилена.

Полиизобутилен имеет удельный вес 0.91. Он лишь немного набухает в этиловом спирте и ацетоне и хорошо растворяется в углеводородах и галоидопроизводных. Крепкие серная, соляная и уксусная кислоты, а также крепкие щелочи не действуют на полиизобутилен и на его сополимеры с диенами, содержащие не более 50% последних. Концентрированная азотная кислота оказывает лишь слабое действие на полиизобутилен. Он стоек против озона и кислорода, так как не имеет двойных связей.⁷⁰

Полиизобутилен не очень стоек к действию повышенной температуры и уже при продолжительном вальцевании при 125° сильно разрушается.

Сопротивление разрыву полиизобутилена колеблется от 50 до 133 кг/см². Полиизобутилен является хорошим изолятором; он весьма мало проницаем для таких газов, как водород, гелий, азот, воздух, двуокись серы и водяной пар.

Полиизобутилен применяется для изоляции проводов и кабелей; в смесях с натуральным каучуком он служит для изготовления камер, противогазов и баллонной ткани с малой газопроницаемостью, для покрытия баков, прокладок и уплотнений. Главная область применения — изготовление автомобильных камер.

Изобутилен дает сополимеры с бутадиеном и изопреном, впервые полученные Остроумовым.⁶⁴

В последнее время большое применение приобрел сополимер с диенами, известный под названием бутилкаучук.⁶²

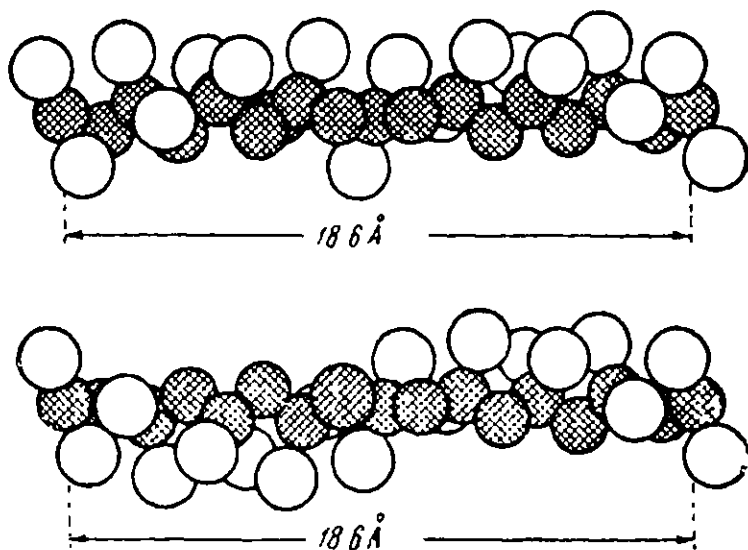
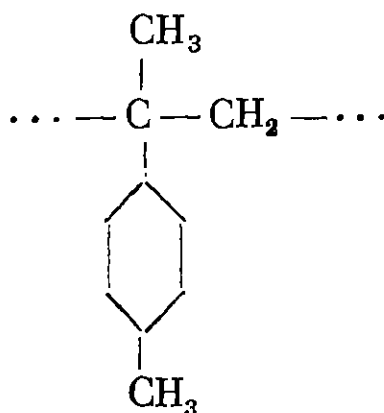


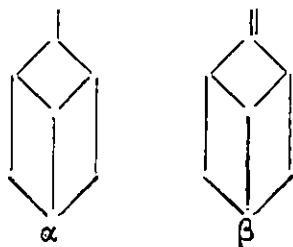
Рис. 154. Возможные молекулярные конфигурации полиизобутилена

Полимеры пинена



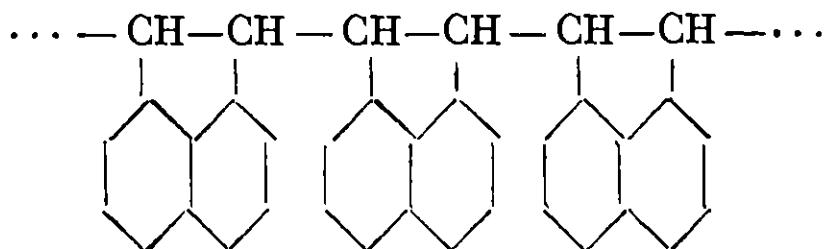
Впервые полимеризацию терпенов наблюдал Гурвич.²³⁵ Тищенко и Марга²³⁶ показали, что при низкой температуре пинен дает камфен, а при высокой — полимеризуется. При этом одновременно образуются камфен, дипентен и полимеры.²³⁷ Моноциклические терпены полимеризуются с большей скоростью, чем бициклические.²³⁸

Полипинены получают при полимеризации α - и β -пиненов



в присутствии окиси алюминия. Рутовский получал до 60% полимеров.²³⁹ Полимеры представляют твердые смолы с молекулярным весом около 700, плавящиеся при 130—150°. Они растворимы в растительных маслах и углеводородах. Структура полимеров пинена еще не выяснена. Вероятно, полимеризация происходит со вскрытием циклобутанового кольца в пинене; тогда полимер должен иметь вышеизображенную структуру.

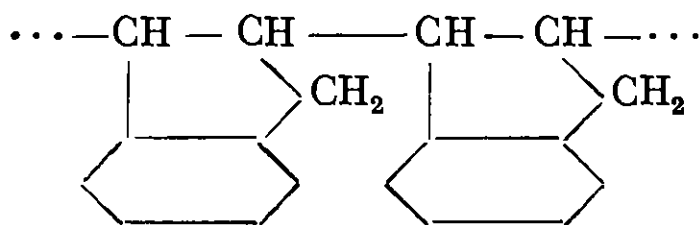
Полиаценафтилен



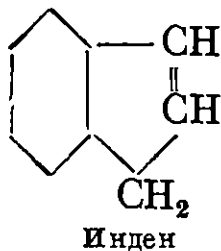
Низкомолекулярные полимеры аценафтилена получают при нагревании выше плавления или в растворе при действии кислот.⁶⁵ Полимеризация при 98° в течение 72 час. дает высокомолекулярные полимеры с молекулярным весом до 30 000. В качестве катализаторов могут применяться перекись бензоила, а также хлористый алюминий или фтористый бор. При применении последних реакцию можно проводить при низких температурах.⁶⁶

Полимеры аценафтилена отличаются большой термостойкостью. Так, при 245° при давлении до 300 кг/см² еще не наблюдается текучести. Эти полимеры являются хорошими диэлектриками и применяются для изоляции.⁶⁷

Полиинден



Полиинден получается полимеризацией индена под влиянием света, нагревания и хлоридов металлов.^{68,69}



Температура плавления полимеров возрастает с увеличением молекулярного веса, как это видно из табл. 104.

Таблица 104

Температура плавления полииндена разного
молекулярного веса

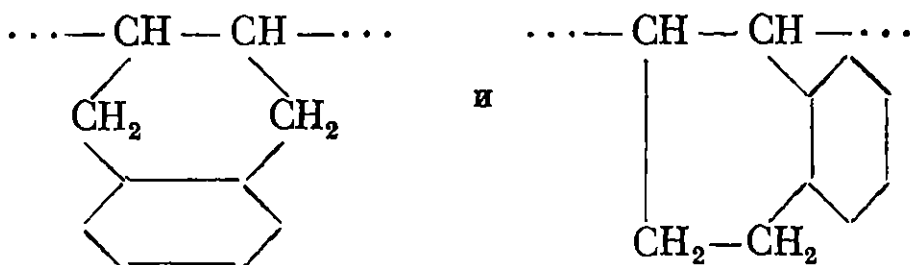
Т. пл., °С	Мол. вес	Т. пл., °С	Мол. вес.
190—193	1287	242—244	2680
202—204	1558	261—264	3254
217—280	1950	247—250	2971

Полимеры индена поглощают бром в количестве, отвечающем одной двойной связи на каждую молекулу полимера. На практике, однако, чистый полиинден не встречается, так как полимеризации подвергают смесь индена и кумарона, выделяемую из каменноугольной смолы в фракциях углеводородов, кипящих от 140 до 225°, и содержащую стирол, дициклопентадиен (140—160°), кумарон (168—175°), инден (176—182°), метилкумарон (185—200°), метилиндены (200—210°) и диметилкумароны (210—225°).

Эти фракции обрабатывают серной кислотой и другими катализаторами при охлаждении; отделяют серную кислоту и выделяют смолу отгонкой растворителя с водяным паром.

Эти смолы растворимы в углеводородах, бензине, маслах, хлорпроизводных и высших спиртах и нерастворимы в низших спиртах. В смеси с каучуком они применяются для приготовления лаков.

Полидигидронафталин

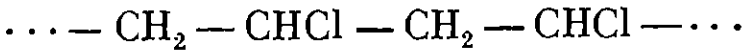


Полидигидронафталины получают при полимеризации 1,2- и 1,4-дигидронафталина под влиянием металлического натрия в присутствии эфиров гликоля и нафталина. В зависимости от температуры полимеризации сильно меняется температура плавления полимеров. Так, полимер 1,2-дигидронафталина, полученный при -30 — -60° , нерастворим в органических растворителях. Полимер, полученный при 55° , уже наполовину растворяется. Полимеры 1,4-дигидронафталина легко растворимы и плавятся от 90 до 150° .

Можно получить также совместные полимеры 1,2- и 1,4-дигидронафталина.

2. ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫЕ

Поливинилхлорид



Поливинилхлорид получается полимеризацией хлористого винила в присутствии катализаторов, например перекиси бензоила, или на свету.⁷¹

Полимеризация хлористого винила под действием света протекает довольно медленно.⁷² В жидком состоянии хлористый винил легко полимеризуется под влиянием перекисей. Поливинилхлорид нерастворим в мономере и выпадает в осадок в отличие от других винильных соединений, большинство которых растворимо в мономере.

Поливинилхлорид получают также полимеризацией в эмульсии.⁷⁴

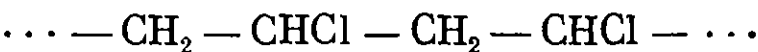
В зависимости от молекулярного веса продукты полимеризации отличаются по своей растворимости в различных растворителях. Низшие полимеры растворимы в ацетоне, высшие — в хлорбензоле, тетрагидрофуране, диоксане, дихлорэтано и окиси мезитила. Поливинилхлорид не растворяется в воде, спиртах и углеводородах.⁷⁵

Было высказано предположение, что причиной плохой растворимости поливинилхлорида является разветвленность его макромолекул — наличие значительного числа ответвлений у каждой цепи. Такие ответвления связывают макромолекулы и уменьшают растворимость, а также приводят к повышению молекулярного веса, определяемого по вязкости. Однако это объяснение не подтверждено никакими экспериментальными данными, так как ни у одного винильного производного не доказано наличие ответвлений. Между тем более вероятным объяснением этих особенностей поливинилхлорида будет такое, которое учитывает наличие значительных сил сцепления между макромолекулами, вызванных присутствием большого числа атомов хлора. Если вспомнить, что поливинилиденхлорид, имеющий еще больше атомов хлора, почти нерастворим, а тетрафторэтилен совершенно не растворяется и не плавится, то станет ясной значительная роль сил сцепления макромолекул, за счет которой могут быть объяснены особенности как этих трех соединений, так и их аналогов.

При нормальной температуре поливинилхлорид устойчив к действию кислот (HCl всех концентраций, H₂SO₄ до 50%, разбавленная HNO₃), щелочей (до 20%) и солей. Выше 85° он размягчается, но не плавится без разложения. Короткое время он может выдерживать температуру около 150—200°. При нагревании выше 100° поливинилхлорид начинает разлагаться с выделением хлористого водорода. Разложение ускоряется в присутствии солей цинка, железа и других металлов. Присутствие оснований, а также кальциевых и свинцовых мыл уменьшает разложение. Так же действуют различные амины и металлоорганические соединения. При сухой перегонке поливинилхлорида не происходит его деполимеризации, а вместо мономера образуются хлористый водород и уголь. Длительное освещение вызывает потемнение поливинилхлорида; для устранения этого рекомендуется прибавлять вещества, поглощающие ультрафиолетовые лучи.⁷⁵

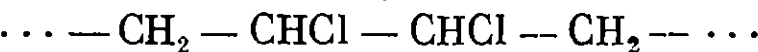
Если поливинилхлорид прессовать при 150—160°, то частички слипаются друг с другом, и получается вязкая и прочная масса. В виде мелкого порошка поливинилхлорид употребляется для прессования.⁷⁵

Структура поливинилхлорида возможна в двух вариантах:



к

I



II

Все известные в литературе данные исследований говорят в пользу структуры I. Так, при действии цинка на поливинилхлорид не происходит полного отщепления хлора, что должно бы быть в случае структуры II.⁷³ Точно так же при действии иодистого калия не выделяется иод, что типично для 1,2-дихлоридов.⁷⁶ При обработке поливинилхлорида щелочью в диоксане происходят замена хлора на гидроксил и частично отщепление хлористого водорода.⁷³ Окисление полученного при этом поливинилового спирта приводит к образованию щавелевой кислоты, что доказывает, что гидроксилы, а следовательно, и атомы хлора в поливинилхлориде находятся в 1,3-положении.⁷³

Этот вывод подтверждают также и результаты изучения ультрафиолетовых спектров поглощения поливинилхлорида. Этот спектр оказался более сходным со спектром 1,3-, а не 1,2-дихлорпарафина.⁷⁶

Растянутый поливинилхлорид дает упорядоченную рентгенограмму с периодом идентичности вдоль оси волокна 5.2 Å; это соответствует двум остаткам, связанным в виде зигзага⁶³ (см. рис. 26, стр. 45).

Остатки не лежат в одном плане, так как тогда период идентичности был бы 2.7 Å.

Свойства поливинилхлорида⁷⁷

Удельный вес, г/см ³	1.35—1.46
Коэффициент преломления, n_D^{20}	1.52—1.55
Теплостойкость по Мартенсу, °C	70—80
Прочность на растяжение, кг/см ²	450—650
Модуль эластичности, кг/см ²	45 000—90 000
Прочность на изгиб, кг/см ²	800—1300
Прочность на ударный изгиб, кг/см ²	150—200
Твердость по Шору через 60 сек., кг/см ²	1000
Удельное электрическое сопротивление (18°), ом·см	10 ¹¹ —10 ¹⁶
Диэлектрическая прочность, вольт на милю	400—2000
Фактор диэлектрических потерь, tg δ (800 цикл/сек., 18°)	0.014—0.025
Диэлектрическая постоянная (800 цикл/сек.)	3.1—4.5
Поглощение воды через 7 дней	20 мг/100 см ²

Поливинилхлорид применяется для изготовления искусственного волокна, устойчивого к действию кислот, щелочей и т. п. С трикрезилфосфатом и другими пластификаторами образуются упругие пленки, пригодные для всевозможных изделий.⁷⁵

Кроме трикрезилфосфата в качестве пластификаторов употребляются также дибутилфталат и эфиры себадиновой кислоты. Пластификаторы сообщают поливинилхлориду растяжимость, эластичность, но понижают прочность на разрыв. В табл. 105 приведены цифры, характеризующие

Таблица 105

Свойства поливинилхлорида, пластифицированного трикрезилфосфатом

Количество пластификатора, %	Удлинение при разрыве, %	Сопротивление разрыву, кг/см ²
0	—	633
10	10	563
30	150	281
40	300	155
50	400	127
60	490	70

изменение свойств пластифицированного поливинилхлорида в зависимости от количества пластификатора. ⁷⁵

Большое значение имеют различные сополимеры хлористого винила с другими непредельными соединениями. Среди них особенно большое применение нашел сополимер с винилацетатом, который обладает хорошей растворимостью и может применяться для покрытий, а также для получения искусственного волокна, пленок и тому подобных изделий. Наибольшее распространение имеет сополимер, содержащий 85—90% хлористого винила.

Таблица 106

Фракционирование сополимера винилхлорида и винилацетата из растворов различных концентраций ⁷⁸

Концентрация раствора, %	Количество каждой фракции, %				
	I	II	III	IV	V
10.0	0	57	25	13	5
5.25	0	46	29	18	7
2.70	0	35	31	24	10
1.64	5	28	30	23	14
1.10	6	26	23	21	24
Пределы молекулярного веса для каждой фракции	16—20 000	12—16 000	8—12 000	4—8000	Меньше 7000

Такой сополимер был подвергнут фракционированию из ацетонового раствора прибавлением водного ацетата (см. табл. 106).

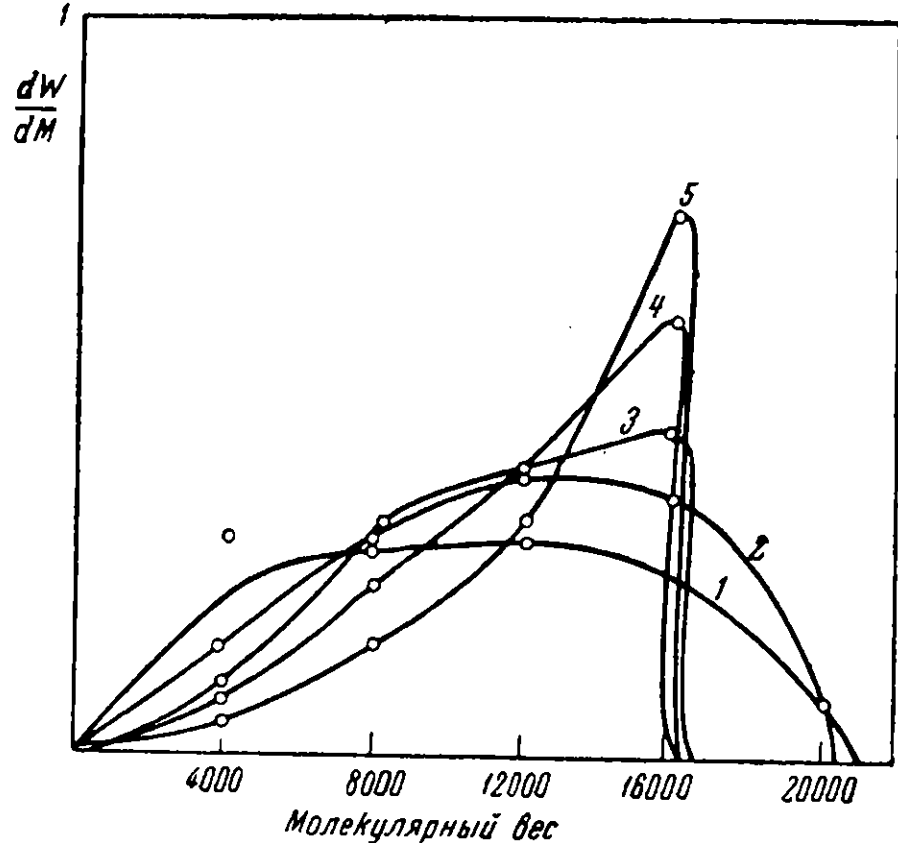
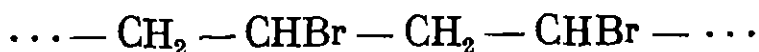


Рис. 155. Дифференциальные кривые распределения сополимера винилхлорида и винилацетата (см. табл. 106) по молекулярным весам

На основании этих данных построены кривые дифференциального распределения полимеров по фракциям (рис. 155). Не менее интересным является сополимер с винилиденхлоридом,⁷⁸ широко применяемый для разных изделий. Условия совместной полимеризации хлористого винила с винилиденхлоридом и свойства сополимеров были изучены Павловичем.²⁴⁰ Хлористый винил дает сополимеры также и с акриловыми эфирами,²⁴¹ тривинилглицерином, диаллиловым эфиром²⁴² и др.

Поливинилбромид



Поливинилбромид получается при полимеризации бромистого винила на солнечном свете⁷⁹ или в присутствии катализаторов.²⁴² Иод является ингибитором этой реакции.

Поливинилбромид представляет твердый белого цвета порошок или сплошную массу в зависимости от способа полимеризации. Он растворяется в дибромэтаноле.

При нагревании с крепкой иодистоводородной кислотой восстанавливается до углеводорода — полиметилена. При действии щелочи и металлического цинка в растворе диоксана отщепляет значительную часть брома. Бром связан в нем довольно непрочно, и уже при нагревании раствора в диоксане происходит значительное отщепление бромистого водорода. С раствором иодистого калия не выделяет иода, что говорит в пользу строения поливинилбромида, как 1,3-дигалоидопроизводного.⁸⁰

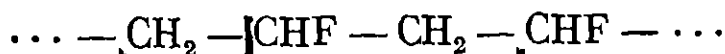
Изучение строения поливинилбромида было начато Остромысленским⁷⁹ и рядом других ученых.^{82,83} Было найдено, что металлический цинк отщепляет весь галоид.

Поливинилиодид



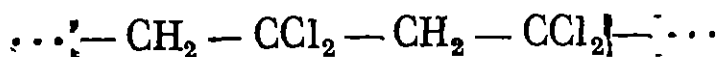
Поливинилиодид получен при полимеризации иодистого винила в присутствии перекиси бензоила в водном растворе гипосульфита натрия.⁴² Это твердый, окрашенный в темный цвет порошок, растворимый в крезоле.

Поливинилфторид



Твердый полимер получается при полимеризации фтористого винила.⁴³

Поливинилиденхлорид



Поливинилиденхлорид получается при полимеризации винилиденхлорида⁸⁴ на свету⁸⁵ или в присутствии перекисей, а также таких веществ, как озон, тетраэтилсвинец, окись меди, карбонил никеля и хлористый алюминий.⁸¹ Поливинилиденхлорид можно получать полимеризацией в эмульсии.⁷⁴

Свойства поливинилиденхлорида^{77,81}

Удельный вес, г/см ³	1.6—1.75
Коэффициент преломления, n_D^{20}	1.6—1.63
Теплопроводность, кал/сек·см ² ·°C·см	2.2×10^{-4}
Удельная теплоемкость	0.32
Термостойкость, °C	70—93
Температура размягчения, °C	93—160
Прочность на растяжение, кг/см ²	до 4000
Прочность на изгиб, кг/см ²	1000—1200
Модуль эластичности, кг/см ²	3000—16000
Удлинение, %	10—40
Твердость по Роквеллу	60—95
Удельное электрическое сопротивление (25°; 50% относит. влажность), ом·см	6×10^{13}
Диэлектрическая постоянная (60, 10 ³ и 10 ⁶ циклов)	3.0—5.0

Поливинилиденхлорид весьма трудно растворяется; он не растворим в мономерном винилиденхлориде. Лишь немногие растворители (четырёххлористый углерод, тетрахлорэтан и т. п.) растворяют его в небольшом количестве (до 1%) и только при нагревании.

При нагревании выше 130° поливинилиденхлорид начинает разлагаться, отщепляя хлористый водород. При действии цинковой пыли поливинилиденхлорид отщепляет приблизительно половину содержащегося в нем хлора. Весь хлор отщепляется при нагревании с иодистоводородной кислотой и фосфором, в результате чего образуются углеводороды. Под действием анилина образуются полиамины такого строения: ⁸¹

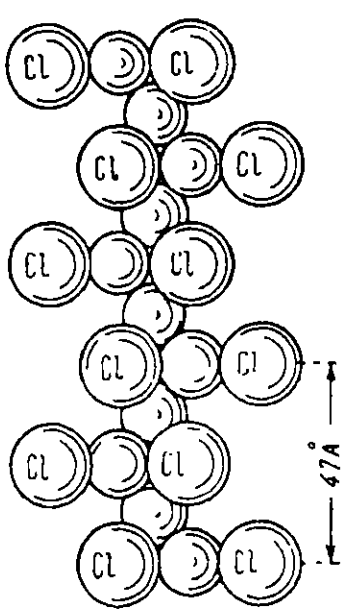
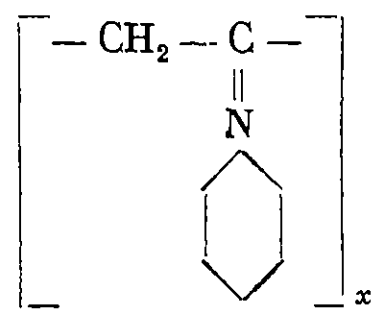


Рис. 156. Структура кристаллического поливинилиденхлорида

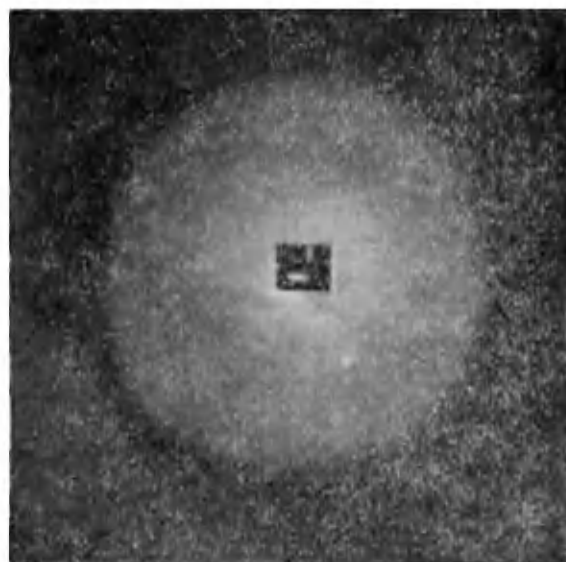


Структура полимера, определенная при помощи рентгенограмм, такова, что атомы хлора находятся в положении 1,3 и повернуты относительно каждой следующей пары на 180°, как это изображено на модели (см. рис. 156).

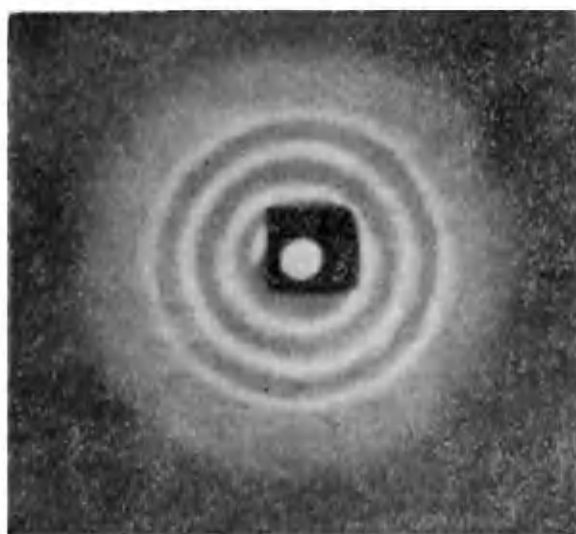
Поливинилиденхлорид легко превращается из аморфного состояния в кристаллическое. Это достигается медленным охлаждением расплавленной смолы или растяжением полимера в 4 раза. Тот же результат достигается при вальцевании полимера ниже точки плавления. Рентгенограммы аморфного и кристаллического полимеров сильно отличаются, как это видно из рис. 157.

Интересно отметить, что при быстром охлаждении до низких температур расплавленного полимера получается аморфный продукт, который постепенно превращается в кристаллическое состояние. При 30° это превращение происходит за 20 мин., а при 60° — за 1 мин. Плотность аморфного полимера 1.66, а кристаллического 1.69.

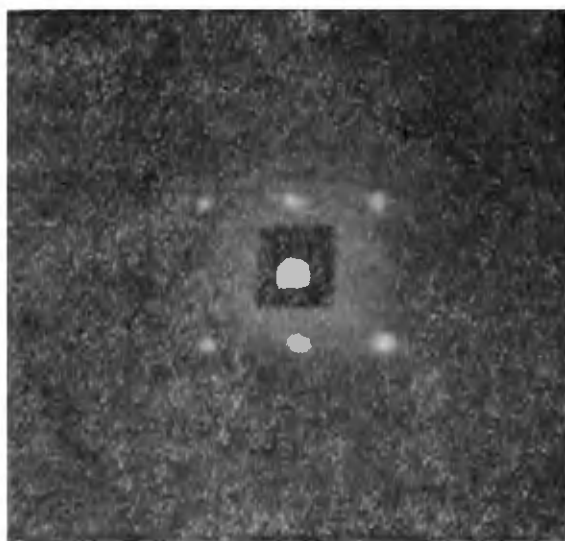
Аморфный полимер менее прочен; при ориентировании сильно возрастают его прочность на разрыв (в 4—6 раз), а также стойкость к удару



а



б



в

Рис. 157. Рентгенограмма поливинилиденхлорида.

а — аморфный полимер; б — кристаллический полимер; в — ориентированный кристаллический полимер

и эластичность. В зависимости от молекулярного веса изменяется и температура хрупкости поливинилиденхлорида (рис. 158).

Поливинилиденхлорид применяется для изготовления различных изделий, где необходимы механическая прочность и устойчивость к действию химических реагентов.⁸¹ Из него делают трубы, шланги, стойкие к минеральным кислотам и щелочам.

Особенно пригодны для этих целей сополимеры винилиденхлорида с хлористым винилом, которые размягчаются при 120—140° и являются пластичными материалами, могущими легко прессоваться.^{74,240}

Получены также сополимеры с бутадиеном, эфирами акриловой кислоты, а также с такими эфирами аллилового спирта, как диаллилмалеинат, диаллилфумарат, диаллилфталат, и с эфирами хлораллилового и метилаллилового спиртов.⁸¹

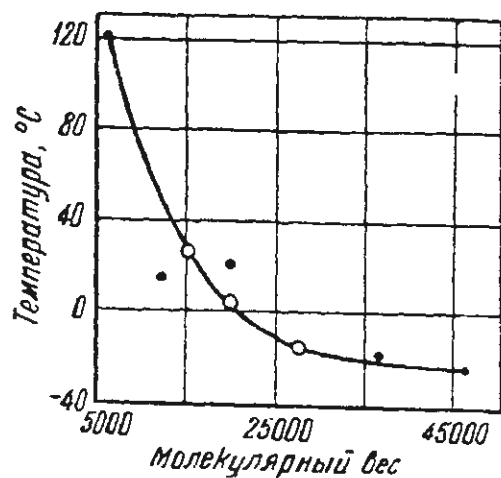
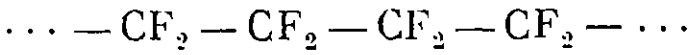


Рис. 158. Влияние изменения молекулярного веса на температуру хрупкости поливинилиденхлорида, содержащего 9% пластификатора

Политетрафторэтилен



Политетрафторэтилен получается в результате полимеризации тетрафторэтилена под давлением и в присутствии катализаторов. При этом важно обеспечить отвод тепла (до 25 000 кал/моль), так как иначе может происходить разложение мономера на углерод и четырехфтористый углерод. ⁶⁷

Политетрафторэтилен представляет твердое воскообразное вещество удельного веса 2.2. Он практически не растворяется ни в одном известном растворителе и не набухает даже при нагревании до температуры кипения растворителей. ⁶⁷ Он также очень устойчив к действию различных химических веществ. На него совершенно не действуют даже такие агрессивные реагенты, как царская водка, дымящая азотная кислота, олеум, щелочи, галоиды (фтор при 150° немного действует, особенно при повышенном давлении), озон, перманганат калия и др. (металлический натрий действует довольно медленно). ⁸⁶

При 320—327° происходит фазовый переход — образец становится прозрачным и переходит из микрокристаллического состояния в аморфное. При нагревании выше 400° начинается разложение, сопровождающееся выделением газообразного мономера. ⁶⁷ Деполимеризация политетрафторэтилена происходит хорошо выше 500°.

Свойства политетрафторэтилена⁶⁷

Удельный вес	2.2—2.3
Показатель преломления	1.37—1.38
Светопрозрачность:	
Для инфракрасной области	Прозрачен от 2.7 до 7.5
Для видимых лучей	От просвечивающего до прозрачного
Для ультрафиолетовых лучей	Достаточно прозрачен от 2000 до 4000 Å
Деформация под нагрузкой (при 50°), %	50
Температура деформации при нагревании, °C:	
Высокая нагрузка	62
Низкая »	130
Теплоемкость (от 38 до 128°), кал/г·°C	0.25
Коэффициент расширения на 1°C (25—60°)	1.01 × 10 ⁻⁴
Теплопроводность, кал/см ³ ·час·4°C·см	2.1
Температура хрупкости, °C	—80
Диэлектрическая прочность (короткое время), вольт/0.001 сек.	
вольт/0.080 сек.	500
вольт/0.005 сек.	1500
Диэлектрическая постоянная (при частоте 60—3·10 ⁹ циклов)	2.0
Коэффициент мощности (при той же частоте)	0.0002
Сопротивление дуге, сек.	700
Объемное сопротивление, ом·см	10 ¹⁶
Поверхностное сопротивление (при 50% относит. влажности), ом	3.5 × 10 ¹³
Временное сопротивление растяжению, кг/см ²	140.6—316.3
Удлинение, %	300—450
Временное сопротивление изгибу, кг/см ²	140.6
Временное сопротивление сжатию, при 0.1% деформации, кг/см ²	120
Твердость по Шору	55—80
Коэффициент трения:	
По политетрафторэтилену	1.0—0.2
По полированной стали	0.2—0.3
Водопоглощение	0.00

Воспламеняемость	Не воспла- меняется
Влагопроницаемость, г/м ² за 24 часа	0.0—0.5
Атмосферостойкость (1 год)	Без изменений
Цвет	От серого до белого
Внешний вид	Воскообразный

Политетрафторэтилен дает рентгенограммы, соответствующие кристаллическому веществу, содержащему лишь немного аморфной фазы.⁶⁷

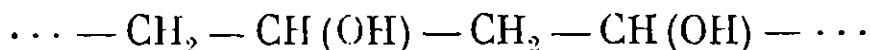
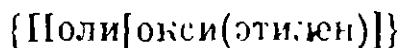
Политрифторхлорэтилен



Политрифторхлорэтилен получается полимеризацией трифторхлорэтилена в растворе четыреххлористого углерода при нагревании с перекисью бензоила.⁸⁷ При сухой перегонке он разрушается, образуя жидкие низкомолекулярные полимеры трифторхлорэтилена.

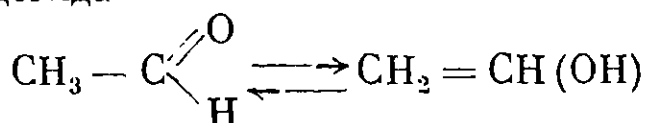
3. СПИРТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Поливиниловый спирт



Поливиниловый спирт получается при гидролизе поливинилацетата щелочью.^{88,89} Значительно лучшие результаты дает разработанный Ушаковым⁹⁰ кислый способ омыления поливинилацетата в среде этилового спирта. Другие эфиры, как, например, поливинилформиат, также дают при омылении поливиниловый спирт.^{90,92} Поливинилхлорид не удается омылить в поливиниловый спирт.⁹¹

Поливиниловый спирт нельзя получить посредством полимеризации винилового спирта, так как последний не может существовать в свободном состоянии. Во всех случаях, когда следует ожидать образования винилового спирта, получается ацетальдегид, являющийся кетонной формой винилового спирта. Последний в свою очередь представлял бы энольную форму ацетальдегида



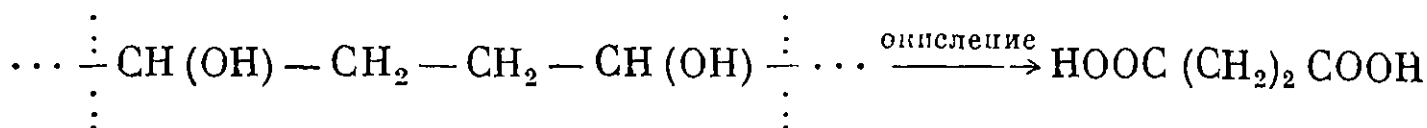
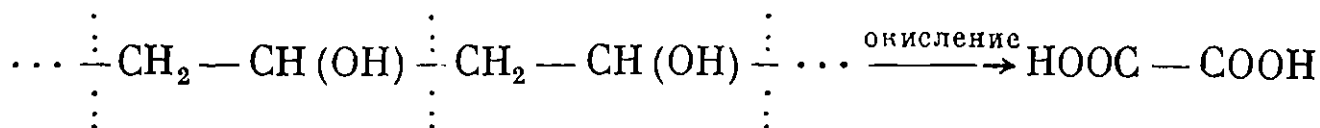
В этом уравнении равновесие сдвинуто целиком в сторону ацетальдегида.

Поливиниловый спирт представляет собой белый порошок с удельным весом $d_4^{20} = 1.293$; темнеет при 140° и выше этой температуры начинает разлагаться.⁹⁰

Поливиниловый спирт хорошо растворяется в воде и не растворяется в спирте, бензоле и других органических растворителях. При действии иода дает синее окрашивание, подобно крахмалу. Высокомолекулярный поливиниловый спирт растворяется на холоду в воде и при нагревании выпадает в осадок. Это явление связано с уменьшением его растворимости при нагревании, подобно бутиловому спирту.⁸⁹ Поливиниловый спирт дает ориентированную рентгенограмму. Он имеет период идентичности по оси волокна $2.57 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ⁹³ (рис. 159).

Строение поливинилового спирта как 1,3-гликоля было установлено как химическими, так и физическими методами. При окислении поливинилового

спирта азотной кислотой получается щавелевая кислота. ^{94, 95} Если в качестве окислителя взять перекись водорода или хромовую смесь, а затем продукт окисления (поликетон) подвергнуть щелочному гидролизу, то получаются ацетон и уксусная кислота. ^{94, 95} Эти результаты показывают, что поливиниловый спирт является 1,3-гликолем, так как если бы он был 1,2-гликолем, то в результате окисления должна была бы получиться янтарная кислота в соответствии с уравнением



Этот вывод подтверждается реакцией с иодной кислотой, которая является специфическим окислителем для 1,2-гликолей. Иодная кислота не действует на поливиниловый спирт, так же как и на другие 1,3-гликоли⁹⁴ (см. стр. 115—116).

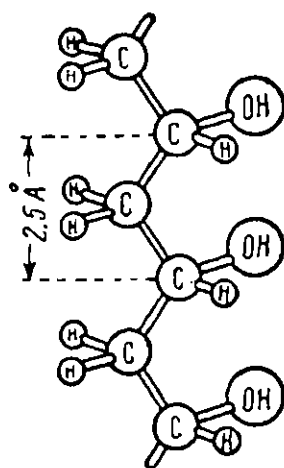


Рис. 159. Структура поливинилового спирта

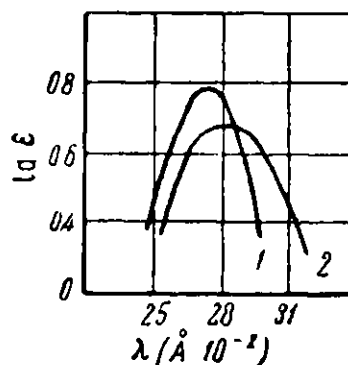
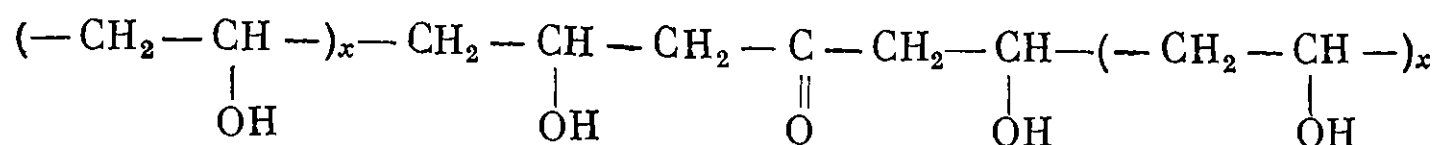


Рис. 160. Спектры поглощения 2,4-пентандиола (1) и поливинилового спирта (2)

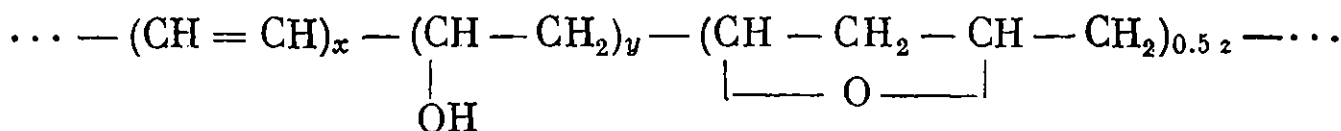
При изучении строения поливинилового спирта было установлено, что спектры 2,4-пентандиола и поливинилового спирта очень сходны (рис. 160), в то время как 2,3-бутандиол ультрафиолетовые лучи не поглощает. ⁹⁴

На конце молекулы поливинилового спирта имеется одна альдегидная группа. Изучением спектров поливинилового спирта было показано присутствие в его молекуле карбонильных групп в количестве около 0.4 мол. процентов: ⁹⁷



Ушаков, Гавурина и Цубина ⁹⁰ установили, что при нагревании поливинилового спирта до 80—140° в присутствии кислот или щелочей происходит его дегидратация. Особенно сильная дегидратация происходит под воздействием серной или соляной кислоты, а также едкого кали, что следует всегда иметь в виду, подвергая поливиниловый спирт щелочной обработке.

Ушаков, Гавурина и Цубина исследовали строение продуктов дегидратации и предложили для них следующую формулу:

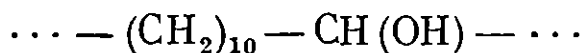


Эти продукты легко присоединяют кислород воздуха, образуя перекисные соединения.

При действии уксусного ангидрида поливиниловый спирт образует снова поливинилацетат.^{92, 95} При действии альдегидов на поливиниловый спирт образуются ацетали поливинилового спирта, применяемые для изготовления триплексного стекла.⁸⁹ Поливиниловый спирт применяется для пропитывания искусственного шелка и туб, устойчивых к маслу, бензину и спирту.

Полиундекаметиленовый спирт⁹⁶

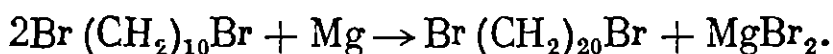
{Поли-[1-окси(ундекаметилен)]}



Полиундекаметиленовый спирт получается после разложения продукта реакции декаметиленмагнийбромида с метилформиатом, протекающей по схеме:⁹⁶



Полиундекаметиленовый спирт, полученный таким образом, содержит в виде примесей различные полимеры со звеньями, кратными группе $(\text{CH}_2)_{10}$, т. е. звенья $(\text{CH}_2)_{20}$, $(\text{CH}_2)_{30}$ и т. д., которые могут получаться во время приготовления магнийорганического соединения при взаимодействии декаметиленбромида с металлическим магнием

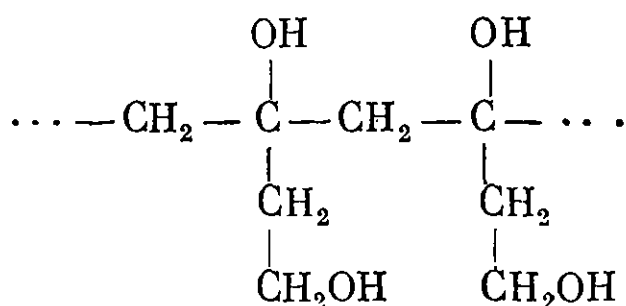


Полиундекаметиленовый спирт представляет твердый продукт, плавящийся при 120—124°. Он легко растворяется в горячем спирте, уксусной кислоте и дихлорэтаноле и не растворяется в ацетоне, эфире и бензоле. При действии ангидридов кислот полиундекаметиленовый спирт образует соответствующие эфиры. Так были получены эфиры бромбензойной, фталевой и уксусной кислот. Все они оказались маслянистыми или смолообразными продуктами.

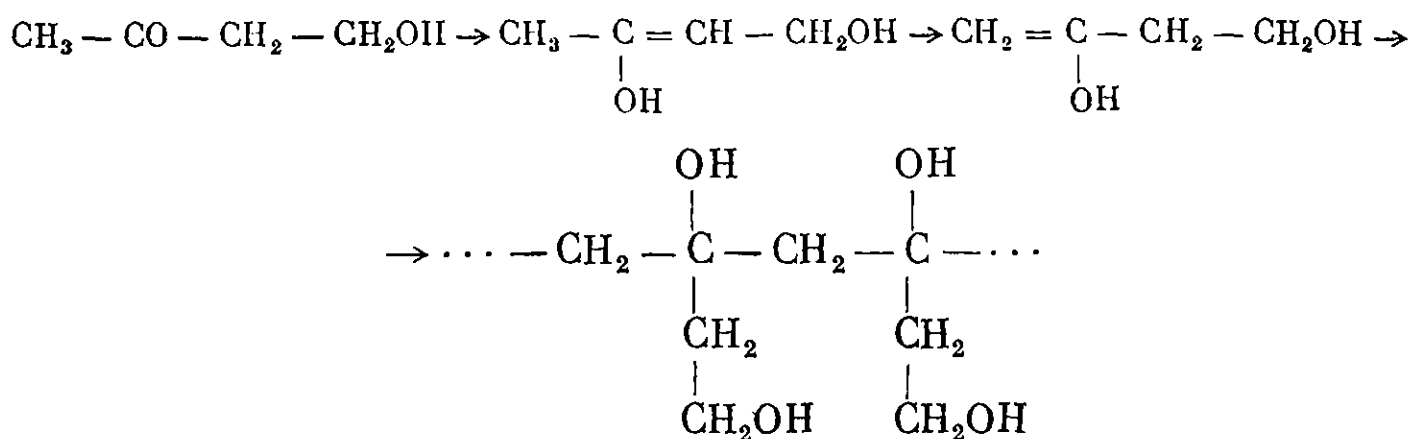
При нагревании полиундекаметиленового спирта происходит его дегидратация, и он превращается в твердую бесцветную нерастворимую массу, представляющую трехмерный полиэфир.

Полибутанолон

{Поли-[1-окси-1-этанол(этилен)]}



Полибутанолон получается в результате полимеризации бутанол-1-он-3 в присутствии перекиси бензоила. Эта реакция полимеризации представляет весьма редкий случай, так как исходный мономер не имеет двойной связи, способной к полимеризации. Рutowский, Берлин и Забырина⁹⁸ предлагают называть этот вид полимеризации «таутомерной полимеризацией» вследствие того, что исходный мономер предварительно должен превратиться в энольную форму, и лишь после этого станет возможным процесс превращения в полимерную форму. Авторы представляют, что сначала имеет место энанизация за счет метиленовой группы и после этого происходит процесс перемещения двойной связи к крайнему атому углерода по следующей схеме:



В пользу этого представления говорит тот факт, что замещение водородных атомов в метиленовой группе приводит к потере полимеризационной способности, а также способность щелочей, являющихся энанизующими агентами, вызывать полимеризацию.

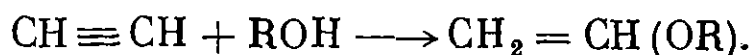
Полимер представляет твердое стеклообразное вещество, размягчающееся при 240—243°. Растворяется в диоксане, смесях спирта с эфиром, спирта с бензолом, спирта с ацетоном и других органических растворителях и не растворяется в воде. Устойчив к свету.

Простые эфиры поливинилового спирта

{Поли[алкоксил(этилен)]}



Простые эфиры поливинилового спирта получают полимеризацией мономерных винилалкиловых эфиров. Последние стали весьма доступны благодаря открытой Фаворским и Шостаковским⁹⁹ реакции соединения ацетиленовых углеводородов со спиртами в присутствии щелочей.⁹⁹



Пользуясь этой реакцией, Шостаковский¹⁰¹ получил и изучил большое число представителей этого класса веществ. Полимеризация винилалкиловых эфиров легко происходит под влиянием хлоридов металлов (AlCl_3 , FeCl_3 , SnCl_2 , SnCl_4 , BF_3 и т. п.).^{100, 101} Напротив, перекиси не вызывают их полимеризации.¹⁰¹

Свойства поливинилалкиловых эфиров приведены ниже в табл. 107.

Поливинилметилэфир легко растворяется в холодной воде и при нагревании раствора выпадает в осадок, подобно триметилцеллюлозе.^{101, 102} Полимерные эфиры представляют вязкие, густые жидкости или твердые тела, растворимые в органических растворителях.

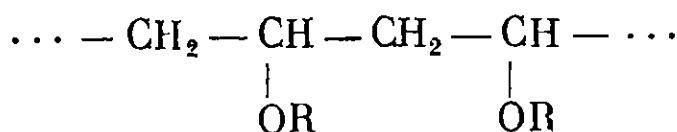
Таблица 107

Свойства поливинилалкиловых эфиров

Название эфира	Внешний вид	d_4^{20}	n_D^{20}	Растворимость
Поливинилметиловый ^{101,102}	Прозрачный, сильно вязкий			Растворим в холодной воде, бензоле, спирте. При повышении температуры высаживается из водного раствора
Поливинилэтиловый ¹⁰¹	Вязкий, прозрачный	0.960	1.4500	Растворим в этиловом и высших спиртах
Поливинилбутиловый ^{100,101}	То же	0.911	1.4520	Растворим в бензоле, толуоле, бутиловом и высших спиртах
Поливинилизобутиловый ^{101, 244}	» »	0.931	1.4600	Нерастворим в этиловом спирте
Поливинилизоамиловый ²⁴⁴	Резиноподобная липкая масса	0.902	1.4600	Растворим в эфире и других растворителях. нерастворим в спирте и ацетоне

Поливинилалкиловые эфиры являются устойчивыми к химическим воздействиям веществами. Они не омыляются ни кислотами, ни щелочами. Частичное омыление имеет место лишь при действии спиртового раствора алкоголята натрия.¹⁰⁰ Неполное замещение алкильных групп на ацетильные происходит при нагревании полимерных эфиров с уксусным ангидридом.¹⁰⁰

При окислении азотной кислотой поливинилалкиловых эфиров образуются щавелевая кислота и соответствующая алкилу монокарбоновая кислота.¹⁰⁰ На этом основании можно заключить, что полимеры являются производными 1,3-гликоля, подобно поливинилацетату и поливиниловому спирту



Поливинилалкиловые эфиры применяются для изготовления клеев, лаков и т. п. Поливинилбутиловый эфир применяется в медицине под названием «Бальзам Шостаковского» для лечения гноящихся ран, ожогов, язвы желудка и др.

Поливинилацетат

{Поли[ацетокси-(этилен)]}



Поливинилацетат получается полимеризацией винилацетата с перекисными катализаторами.⁹² Полученные полимеры имеют различный молекулярный вес в зависимости от условий полимеризации.^{88, 103} Наибольший молекулярный вес получен при полимеризации на свету в отсутствие растворителей. При полимеризации в растворе получается более низкомолекулярный продукт.

В зависимости от природы растворителя изменяется молекулярный вес поливинилацетата. В табл. 108 приведены величины вязкости, которые

имеет раствор поливинилацетата в бензине концентрации 8.6%, полученного в среде различных растворителей. ¹⁰⁴

Т а б л и ц а 108

Вязкость поливинилацетата, полученного в среде различных растворителей

Растворитель	Вязкость раствора, сантипуазы
Толуол	2.9
Ацетон	3.0
Спирт (абсолютный)	5.6
Уксусная кислота	6.8
Этилацетат	8.2
Бензол	18.2

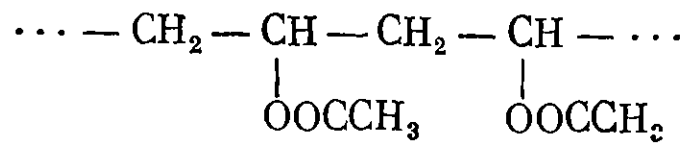
Медведев ¹⁰⁵ исследовал кинетику полимеризации винилацетата в присутствии перекиси бензоила и нашел, что при этом имеет место образование активного комплекса мономера и перекиси, который образует активные центры. Он нашел, что энергия активации равна 25 500 кал/моль. Растворимость поливинилацетата очень зависит от молекулярного веса. Высокомолекулярный продукт малорастворим. ^{104, 106}

Поливинилацетат представляет прозрачную вязкую смолу удельного веса 1.191 при 20°; $n_D^{20} = 1.4665$.

При 70—80° поливинилацетат плавится и приобретает эластичность, подобно резине. В этом состоянии он может быть растянут в 20 раз, не образуя кристаллической структуры.

При растяжении он дает ориентированную рентгенограмму. ¹⁰⁷ При нагревании выше 130° поливинилацетат сильно деструктируется. При еще более высокой температуре наступает разложение, однако образования исходного мономера не наблюдается. Поливинилацетат легко растворяется в низших спиртах, кетонах, сложных эфирах, ароматических углеводородах и хлорпроизводных. Он не растворяется в простых эфирах, высших спиртах и жирных углеводородах.

При гидролизе в присутствии щелочей или кислот поливинилацетат омыляется, образуя поливиниловый спирт. ^{90, 92 88, 89, 95} Последний имеет структуру 1,3-гликоля. ^{92, 94, 95, 103} Отсюда следует, что и поливинилацетат имеет то же строение



Эта структура была подтверждена рентгеноструктурным анализом.

Поливиниловый спирт, полученный омылением, может быть снова ацетилирован; при этом получается поливинилацетат с той же длиной молекулы. ^{92, 95}

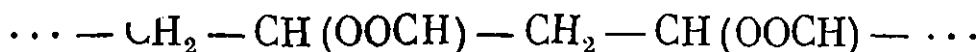
Поливинилацетат применяется для изготовления лаков, цементов и клеев, а также как исходный продукт для получения других поливиниловых производных: поливинилового спирта, поливинилацеталей и др.

Винилацетат дает сополимеры с другими полимеризующимися соединениями. Так, большое значение имеет сополимер с хлористым винилом (см. стр.366). ^{78, 240} Интересны также сополимеры с соединениями,

имеющими две двойные связи, как дивиниловый эфир, аллилкротонат, гликольдикротонат, дивинилацеталь и др. Эти сополимеры при большом содержании таких соединений являются нерастворимыми.

Поливинилформиат

{Поли[формокси-(этилен)]}

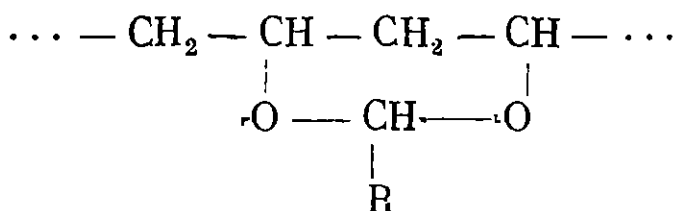


Поливинилформиат получается при полимеризации винилформиата в присутствии перекисей.

Он представляет твердый прозрачный продукт, растворимый в спиртах, эфирах и кетонах.

При нагревании с водой легко омыляется, образуя поливиниловый спирт.⁹²

Поливинилацетали

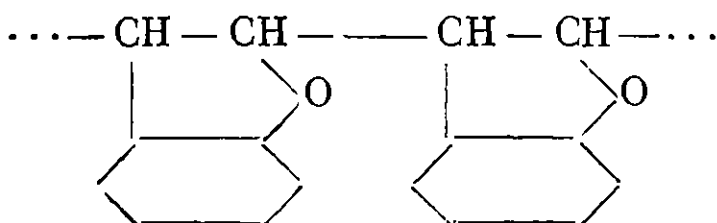


Поливинилацетали получают при действии альдегидов на поливиниловый спирт в присутствии кислых катализаторов.⁹² При этом не происходит образования поперечных связей между цепями, очевидно, вследствие возможности образования шестизвенных циклов. В зависимости от степени омыления исходного поливинилового спирта может образоваться продукт, содержащий различное число ацетильных групп наряду с ацетальными.

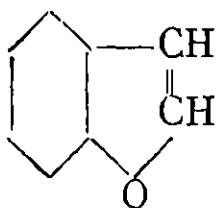
Наибольшее распространение имеет поливинилбутираль.⁹² Он представляет твердое прозрачное вещество с удельным весом 1.11. Сопротивление разрыву свыше 560 кг/см². Термостойкость его 130—140°. Поливинилбутираль растворяется в спиртах, сложных эфирах и диоксане; поглощает воду в количестве 3—5% в течение 16 час. Применяется для изготовления бесшкловчатого стекла (триплекс), а также для изготовления пленок.

Поливинилформаль применяется в качестве изоляционного покрытия для проводов. Он растворим в диоксане и дихлорэтано.

Поликумарон



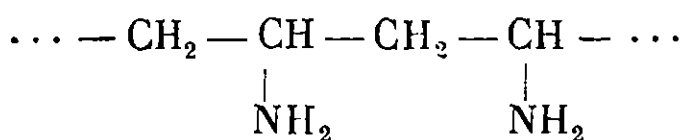
Поликумарон получается при полимеризации кумарона:



4. АМИНЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Поливиниламин

{Поли[амино(этилен)]}



Омыление поливинилфталымиды (см. стр. 381) спиртовым раствором гидразингидрата при 60° приводит к образованию фталегидразиновой соли поливиниламина, которую гидролизуют соляной кислотой¹⁰⁹ и превращают в поливиниламин.

Гидролиз поливинилфталымиды концентрированными минеральными кислотами приводит к деструкции и образованию вследствие дезаминирования полимера нерастворимых продуктов.¹⁰⁸

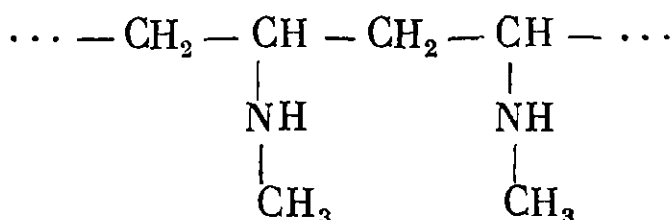
Поливиниламин обладает свойствами, присущими аминам: при действии на него ангидридов и хлорангидридов кислот образуются соответствующие производные. Так, при действии уксусного ангидрида получается полиацетилвиниламин; с фенилизоцианатом — полифенилкарбаминоилвиниламин; с этилхлоркарбонатом — полиэтоксикарбаминоилвиниламин; с п-толуолсульфохлоридом — поли-п-толуолсульфамидвиниламин.

Растворимость поливиниламина и его производных⁵⁷ приведена в табл. 109.

Поливиниламин — твердое вещество, легко растворимое в воде и водных кислотах. Его растворы в воде имеют щелочную реакцию.

Поливинилметиламин

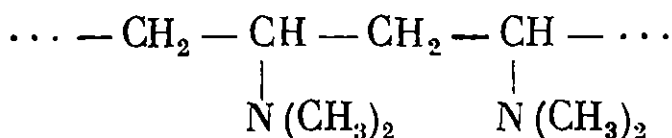
{Поли[метиламино(этилен)]}



Поливинилметиламин получается полимеризацией метилвиниламина.¹¹²

Поливинилдиметиламин

{Поли[диметиламино(этилен)]}



Поливинилдиметиламин получается при полимеризации диметилвиниламина.¹¹³

Поливинилкарбазол

{Поли[карбазил(этилен)]}

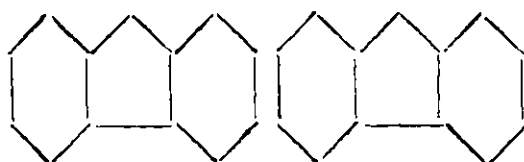
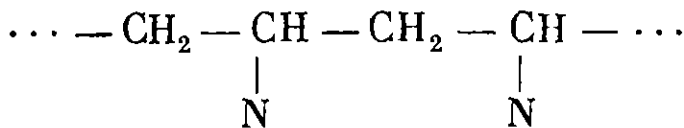
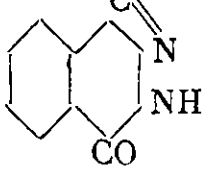


Таблица 109

Растворимость поливиниламина и его производных ⁵⁷
(+ растворим, — нерастворим)

Название соединения	Формула	Растворители						
		вода	метил- овый спирт	этиловый спирт	ацетон	диоксан	уксусная кислота	пиридин
Поливиниламин	$\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ \\ NH_2 \end{array}$	+	+	+	—	+	+	+
Поливиниламинхлор- гидрат	$\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ \\ NH_2 \cdot HCl \end{array}$	+	—	—	—	—	—	—
Поливиниламинбром- гидрат	$\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ \\ NH_2 \cdot HBr \end{array}$	+	—	—	—	—	—	—
Полиацетилвиниламин	$\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ \\ NHCOCH_3 \end{array}$	+	+	+	—	—	+	+
Полифенилкарбамино- илвиниламин	$\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ \\ NHCONHC_6H_5 \end{array}$	—	+	+	—	—	+	+
Полиэтоксикарбамино- илвиниламин	$\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ \\ NHCOOC_2H_5 \end{array}$	—	+	+	+	—	+	+
Полипаратолуолсульф- амидвиниламин	$\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ \\ NHSO_2C_6H_5 \end{array}$	—	—	—	—	+	—	+
Поливиниламинфтал- амингидразинат	$\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ \\ NH \\ \\ \text{Фталгидразин} \end{array}$ 	+	+	+	+	+	+	+

Поливинилкарбазол получается полимеризацией винилкарбазола, образующегося при действии ацетилена на карбазол ¹¹⁴ в присутствии едкого кали и окиси цинка. ^{110, 111}

Поливинилкарбазол по электроизоляционным свойствам не уступает стиролу, а по теплостойкости значительно его превосходит. Так как поливинилкарбазол имеет высокую температуру размягчения (220—280°), то литье под давлением требует нагревания не ниже 220—230°.

Поливинилкарбазол имеет значение как заменитель слюды и асбеста и как материал для производства специальных деталей электроизоляции, работающих при относительно высоких температурах (до 130°). В табл. 110 приведены основные физические и механические свойства поливинилкарбазола и его сополимеров со стиролом. ⁵⁷

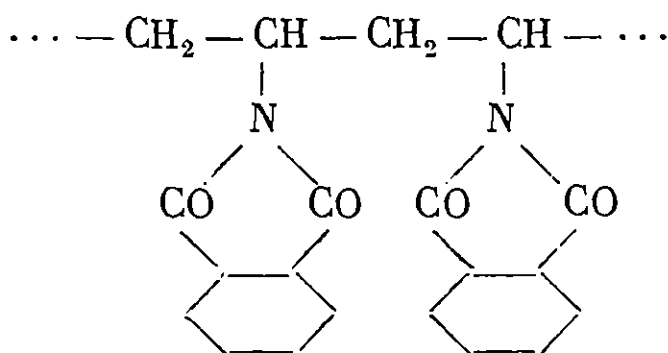
Таблица 110

**Основные физические и механические свойства поливинилкарбазола
и его сополимеров со стиролом**

Свойства	Поливинил- карбазол	Сополимер: 85% винилкарбазола и 15% стирола	Сополимер: 70% винилкарбазола и 30% стирола
Удельный вес, г/см ³	1.2	1.2	1.2
Временное сопротивление изгибу, кг/см ²	1000	900	800
Теплостойкость по Мартенсу, °С . . .	150	125	100
Твердость по шарiku, кг/см ²	6	—	—
Температура текучести, °С	270	250	230
Удельная теплоемкость (0 до 100° С), кал/г °С	0.3	0.3	0.3
Коэффициент теплового расширения, 10 ⁻⁶ /°С	40	40	40
Поверхностное сопротивление, ом/см	10 ¹³	10 ¹³	10 ¹³
Прочность на пробой, кв/мм	50	50	50
Диэлектрическая постоянная при 1.5×10 ⁸ циклов	3	3	3
Тангенс угла потерь tgδ при 1.5×10 ⁸ циклов	0.001	0.001	0.001
Водопоглощение, мг/100 см ²	10	10	10
Устойчивость к действию химических веществ	Выдерживают кипячение с водой; устойчи- вы к разбавленным кислотам и ще- лочам.		
Растворимость	Растворимы: в кетонах, эфирах, аромати- ческих углеводородах, хлорированных углеводородах. Нерастворимы: в спир- тах, бензине, минеральных маслах, че- тыреххлористом углероде и терпенах.		

Поливинилфталымид

{Поли[фталымид(этилен)]}

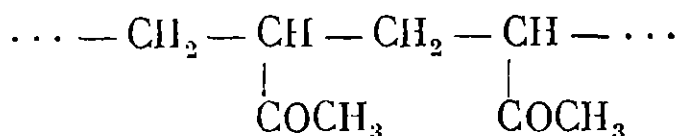


Поливинилфталымид получается полимеризацией винилфталымиды в присутствии перекисей ¹¹⁵ в растворе смеси из дихлорэтана (85 ч.) и метанола (15 ч.) при кипении. Полимер высаживают из раствора прибавлением этилового спирта. ¹⁰⁹ В последнее время были получены сополимеры винилфталымиды и его производных (винилсукцинимид, винилгликольимид, винилнафтиламин и др.) с этиленом под давлением при нагревании. ⁵⁷

5. КЕТОНЫ

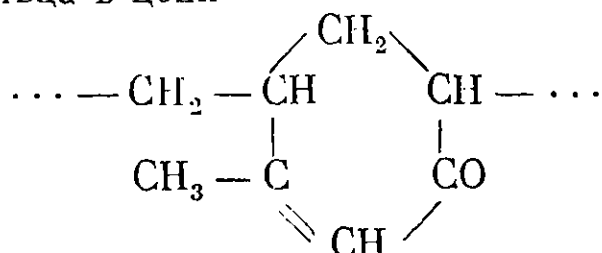
Поливинилметилкетон¹¹⁶

{Поли[ацето(этилен)]}

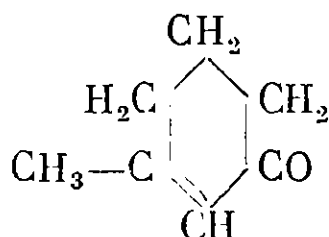


Поливинилметилкетон получается при полимеризации метилвинилкетона в присутствии перекисей.¹¹⁶ Метилвинилкетон образуется при взаимодействии ацетона с формальдегидом под действием щелочи.

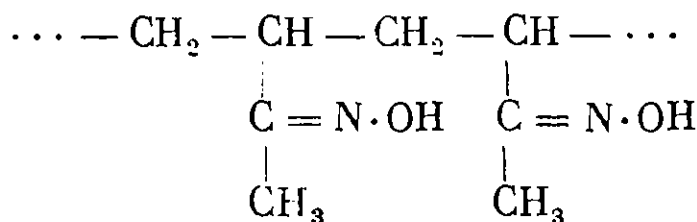
Полимер винилметилкетона представляет собой прозрачную смолу низкого молекулярного веса. При нагревании он отщепляет воду, образуя циклогексановые кольца в цепи



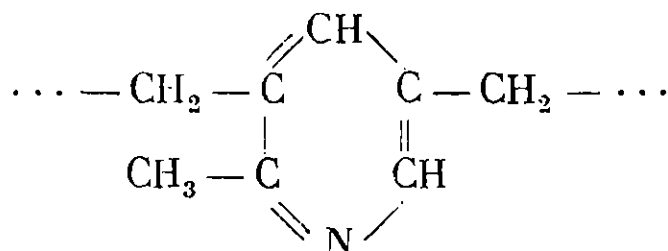
При пиролизе поливинилметилкетон образует немного 3-метил-2-циклогексенона-1:



С гидроксиламином поливинилметилкетон образует полиоксим:

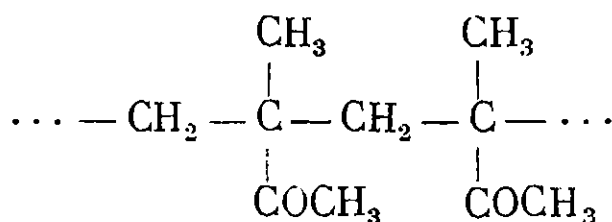


При нагревании поливинилметилкетона со спиртовым раствором хлористого водорода образуются полипиридины:¹¹⁸



Полиизопропеналметилкетон

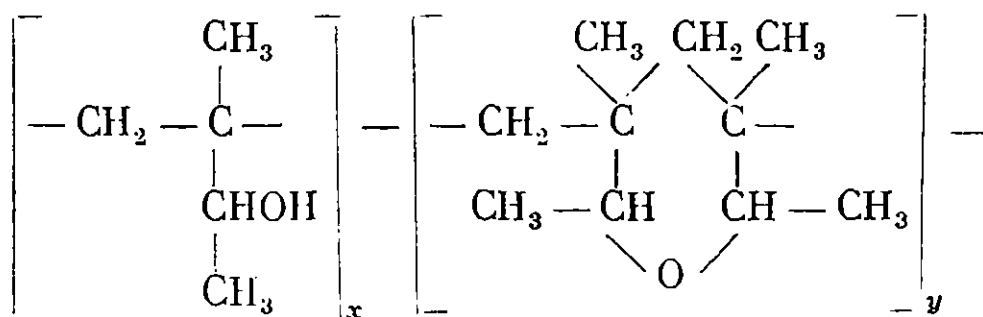
{Поли[1-ацето-1-метил(этилен)]}



Полиизопропенилметилкетон получается при полимеризации метилизопропенилкетона в присутствии перекисей.¹¹⁹ По своим химическим свойствам полиизопропенилметилкетон весьма сходен с предыдущим полимером.

При его гидролизе в мягких условиях, когда происходит лишь отщепление воды, но цепь еще не разрушается, было удалено 68% кислорода в виде воды,¹¹⁷ что свидетельствует о его строении как 1,5-дикетона.

При каталитическом восстановлении полиизопропенилметилкетона происходит гидрирование карбонильных групп в спиртовые и наряду с этим циклическая дегидратация, в результате чего образующийся полимер имеет такую структуру:¹¹⁷

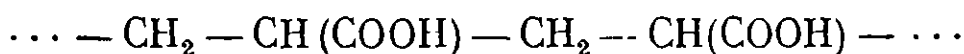


Метилизопропенилкетон образует сополимеры со стиролом и метилметакрилатом.¹²⁰

6. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Полиакриловая кислота

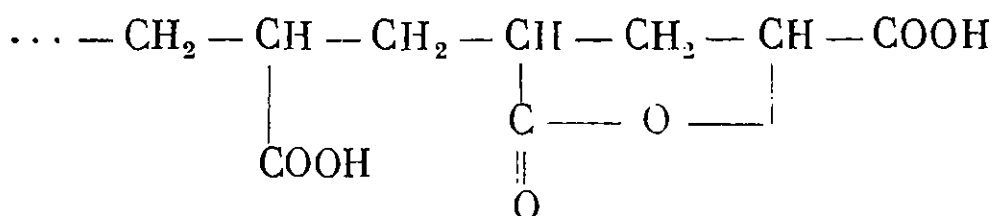
{Поли[карбокси(этилен)]}



Полиакриловая кислота получается полимеризацией акриловой кислоты под влиянием света, нагревания или в присутствии катализаторов.¹²¹ Кроме того, полиакриловая кислота может быть получена омылением полиакриловых эфиров при нагревании их со щелочью или из полиакрилонитрила омылением кислотами. Она была получена также из полистирола действием озона и последующим омылением озонида.³⁸

Полиакриловая кислота представляет собой весьма твердый продукт, не растворимый в акриловой кислоте и в углеводородах; растворима в воде и формамиде.

Предполагают, что в каждой молекуле полиакриловой кислоты одна карбоксильная группа на конце цепи связана в форме лактона и не титруется щелочью при обычной температуре



На этом основании полагают возможным определять коэффициент полимеризации полимеров акриловой кислоты по разности между теоретическим и практическим количеством щелочи, расходуемым на титрование.

Штаудингер¹²³ фракционировал полиакриловую кислоту и охарактеризовал полученные фракции.

В табл. 111 приведена характеристика этих фракций.

Таблица 111

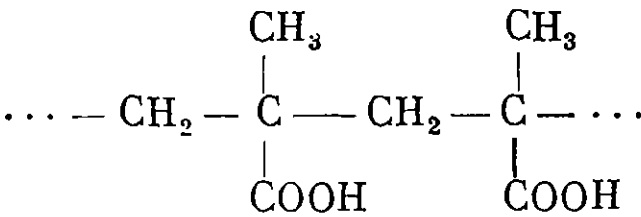
Характеристика фракций полиакриловой кислоты

Удельная вязкость	Кислотность %	Коэффициент полимеризации	Средний молекулярный вес	$K \times 10^{-4}$
1.72	92.15	12—13	900	19.0
2.70	94.10	17	1200	22.5
3.13	94.50	18	1300	24.0
4.45	96.20	26	1900	23.0
7.96	97.50	40	2300	27.0
10.30	98.00	50	3600	28.0

Были исследованы также вязкость растворов полиакриловой кислоты¹²¹ и их осмотические свойства.¹²²

Полиметакриловая кислота

{Поли[1-карбокси-1-метил(этилен)]}



Полиметакриловая кислота получается полимеризацией метакриловой кислоты, а также омылением эфиров полиметакриловой кислоты или полиметакрилнитрила.

Полиакриловые эфиры

Полиакриловые эфиры получают полимеризацией акриловых эфиров в присутствии перекисных катализаторов.¹²⁷ При полимеризации на свету получают нерастворимые продукты, вероятно, очень высокого молекулярного веса.¹²⁴

Полимерные акриловые эфиры растворимы в органических растворителях.

Свойства некоторых эфиров¹²⁵ приведены в табл. 112.

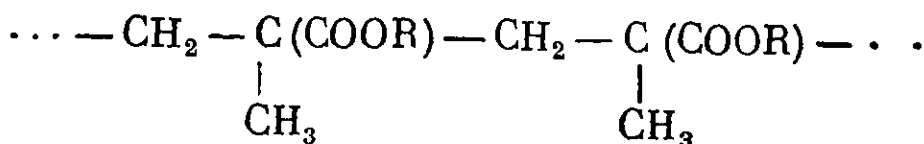
Таблица 112

Свойства полиакриловых эфиров

Название соединения	Свойства
Полиметилакрилат	Твердый, эластичный, целлулоидоподобный
Полиэтилакрилат	Менее твердый, более пластичный, эластичный
Полибутилакрилат	Пластичный, липкий
Полиизобутилакрилат	Твердый, крошащийся
Полициклогексилакрилат	То же
Поли-н-гексилакрилат	Пластичный, липкий

Полиакриловые эфиры представляют стекловидные, прозрачные, бесцветные вещества. Они прозрачны для ультрафиолетовых лучей и по прозрачности занимают среднее место между стеклом и кварцем. Полиакриловые эфиры применяются для изготовления таких изделий, где необходима высокая прозрачность.

Полиметакриловые эфиры



Полимеры метакриловых эфиров получают полимеризацией метакриловых эфиров в присутствии перекисей.^{126,127} Высокие давления сильно ускоряют реакцию полимеризации.¹²⁹

Длительность полимеризации зависит от количества катализатора и температуры реакции.¹²⁷ В табл. 113 приведены эти зависимости.

Таблица 113

Влияние температуры и количества катализатора на полимеризацию метилметакрилата в 50%-ном метаноле

Температура, °C	Количество катализатора, %							
	0		0.1		0.5		1.0	
	индукционный период, часы	длительность полимеризации, часы	индукционный период, часы	длительность полимеризации, часы	индукционный период, часы	длительность полимеризации, часы	индукционный период, часы	длительность полимеризации, часы
65	50	70	4	10	1	4	0.5	2.5
80	0.6	3	0.2	1	0.1	0.5	0.1	0.3

Из табл. 113 видно, что скорость полимеризации возрастает с повышением температуры и увеличением количества катализатора. От этих факторов в большой степени зависит также и величина молекулярного веса полимера,¹²⁷ как это можно видеть из данных, приведенных в табл. 114.

Таблица 114

Влияние температуры и концентрации катализатора на величину молекулярного веса метилметакрилата

Температура, °C	Количество катализатора, %			
	0	0.1	0.5	1.0
65	166 000	140 000	130 000	112 000
80	112 000	106 000	78 000	72 000
100	110 000	94 000	74 000	54 000

Существенное влияние на полимеризацию в растворе оказывают также концентрация метилметакрилата и природа растворителя, ¹²⁷ как это видно из табл. 115 и 116.

Таблица 115

Влияние концентрации метилметакрилата на коэффициент полимеризации

Температура, °C	Концентра- ция моно- мера, %	Индукцион- ный период, часы	Молекуляр- ный вес в тысячах	Примечания
70	5	45	100	} В 50%-ном метиловом спирте
	10	21	140	
	20	18	168	
65	20	170	75	} В 95%-ном этиловом спирте
	30	140	77	
	50	96	90	

Таблица 116

Влияние природы растворителя на величину молекулярного
веса полиметилметакрилата

Растворитель	Молекулярный вес полиметилметакрилата в тысячах
Диоксан	35
Бутилацетат	41
Дихлорэтан	54
Этилацетат	58
Ацетон	75
Этиловый спирт	75
Метиловый спирт (50%-ный) . . .	166

Полиметакриловые эфиры представляют собой стекловидные, прозрачные, бесцветные вещества, растворимые в органических растворителях. Свойства ряда представителей ¹²⁶, ¹²⁸ указаны в табл. 117.

Полиметакриловые эфиры растворяются в ароматических углеводородах, сложных эфирах, дихлорэтане и других хлорированных углеводородах. Вязкость растворов их в различных растворителях довольно сильно изменяется, ¹²⁷ как это можно видеть из табл. 118, где приведена вязкость 15%-ного раствора при 25°.

Еще меньшей вязкостью, чем в толуоле, обладают растворы в смеси из 80 ч. толуола и 20 ч. метанола. Так, 20%-ный раствор полиметилметакрилата в этой смеси имеет вязкость 6.5 пуаза, а в толуоле — 41 пуаз.

Полиметакриловые эфиры обладают большой прозрачностью для ультрафиолетовых лучей и в этом отношении стоят между стеклом и кварцем. Они часто применяются для изготовления таких изделий, где необходима прозрачность.

Особенно важным представителем этой группы веществ является полиметилметакрилат. Он широко применяется для изготовления небьющегося органического стекла (плексиглас и др.).

Таблица 117

Свойства полиметакриловых эфиров

Название полимера	Температура размягчения, °C	Свойства
Полиметилметакрилат	125	Прозрачный, твердый, жесткий
Полиэтилметакрилат	65	Прозрачный, твердый
Поли-н.пропилметакрилат	38	» твердый, гибкий
Полиизопропилметакрилат	95	» твердый
Поли-н.бутилметакрилат	33	» гибкий, твердый
Полиизобутилметакрилат	70	То же
Поли-втор.бутилметакрилат	62	» более хрупкий
Поли-трет.бутилметакрилат	76	» очень хрупкий и твердый
Поли-трет.амилметакрилат	76	То же, хрупкий
Поли-диизопропилкарбинолметакрилат	60	» очень хрупкий
Полиоктилметакрилат	Около 20	» студнеобразный
Полилаурилметакрилат	Ниже комн. т-ры	» вязкая жидкость
Полифенилметакрилат	120	» очень хрупкий
Полициклогексилметакрилат	105	» более хрупкий
Поли-п-циклогексилфенилметакрилат	145	» твердый, хрупкий
Поли-о-крезилметакрилат	106	» очень хрупкий
Полифурфурилметакрилат	78	Коричневого цвета, твердый, хрупкий
Политетрагидрофурфурилметакрилат	60	Прозрачный, хрупкий
Поли-β-хлорэтилметакрилат	68	» прочный
Поли-β-фенилэтилметакрилат	40	» немного хрупкий
Поли-β-метоксиэтилметакрилат	30	» прочный
Поли-β-этоксипропилметакрилат	Ниже комн. т-ры	» резиноподобный
Полиэтиленгликольметакрилат	70	Белый, слегка хрупкий
Полидиэтиленгликольметакрилат	—	Неплавкий и нерастворимый
Поли-β-метилаллилметакрилат	—	То же
Полигликольметакрилат	—	»

Таблица 118

Вязкость 15%-ного раствора образца полиметилметакрилата при 25° в различных растворителях

Растворитель	Вязкость раствора, пуазы
Толуол	3.8
Дихлорэтан	9.0
Ацетон	20.0
Диоксан	22.0
Этилацетат	40.0
Бутилацетат	Свыше 150

Свойства некоторых эфиров ¹³⁰ приведены в табл. 119.

Как видно из этой таблицы, имеется возможность очень широкого варьирования свойств у веществ этой группы.

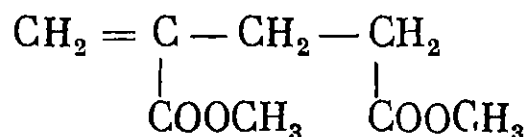
Структура полиметакриловых эфиров была установлена при помощи сухой перегонки. Из продуктов последней были выделены наряду с

Таблица 119

Физические свойства некоторых полиметакриловых эфиров

Свойства	Полиметилмет- акрилат	Полиэтил- метакрилат	Полипропил- метакрилат	Полибутил- метакрилат	Полиизобу- тилметакри- лат
Удельный вес, d^{20}	1.18—1.19	1.11	1.06	1.05	1.02
Коэффициент преломления, n_D^{20} . .	1.490—1.503	1.485	1.484	1.483	1.477
Теплопроводность, кал/см сек. °С . .	44.5×10^{-5}	—	—	—	—
Коэффициент линейного расшире- ния, °С ⁻¹	$7-11 \times 10^{-5}$	—	—	—	—
Теплостойкость по Мартенсу, °С . .	Около 60—70	—	—	—	—
Температура размягчения, °С	125	65	38	30	70
Температура начала разложения, °С	240	—	—	—	—
Сопротивление разрыву, кг/см ² . .	600—700	351	281	70	239
Модуль эластичности, кг/см ²	40 000—60 000	—	—	—	—
Прочность на изгиб, кг/см ²	Около 700—1000	—	—	—	—
Прочность на удар (динамич.), кг/см ²	10.5	7.1	6.5	11.5	1.6
Прочность на ударный изгиб	10—30	—	—	—	—
Жесткость	98	174	76	1000	23
Твердость по шарiku (10 мм) кг/см ²	20	—	—	—	—
Твердость по Пфунду при 25° . . .	220	141	100	1	210
Удельное электрическое сопротив- ление (30°), ом·см	10^{18}	—	—	—	—
Поверхностное сопротивление, мегом	1 000 000	—	—	—	—
Внутреннее сопротивление, мегом .	1 000 000	—	—	—	—
Диэлектрическая прочность, вольт на милли	450—500	—	—	—	—
Фактор диэлектрических потерь (25—60°, 10^6 цикл/сек.)	0.01—0.1	—	—	—	—
Диэлектрическая постоянная . . .	3.0—3.4	—	—	—	—

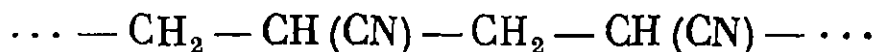
мономерным метилакрилатом также и метиловый эфир метиленглутаровой кислоты



Это указывает на регулярное строение цепи полимера. Метиленглутаровая кислота может быть получена при реакции метилакрилата с этилатом натрия.

Для повышения термостойкости полиметилметакрилата его полимеризуют с добавлением винилметакрилата или аллилметакрилата.¹³¹

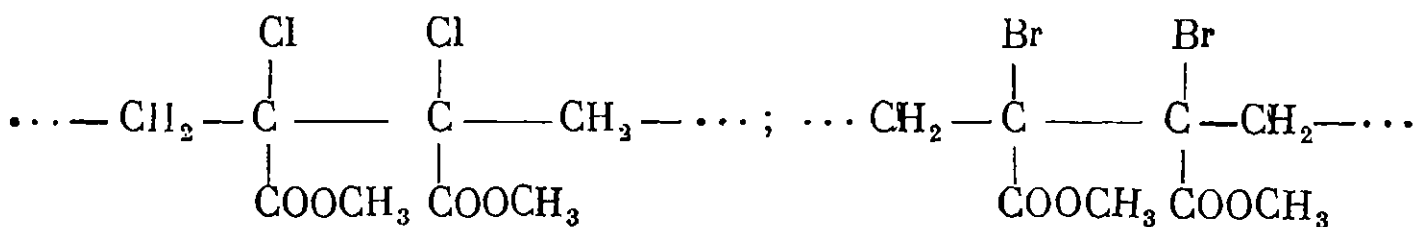
Полиакрилонитрил
{Поли[циан(этилен)]}



Полиакрилонитрил получается полимеризацией нитрила акриловой кислоты.¹³² Сам по себе этот полимер не имеет практического применения. Большое значение имеют сополимеры акрилонитрила с другими мономерами и особенно с бутадиеном^{133,134} (Буна-N или пербунан) (см. стр. 399).

Другие производные акриловой кислоты, как хлорид, амид и ангидрид, также легко полимеризуются, подобно нитрилу.¹³²

Полиметил- α -галоидакрилаты



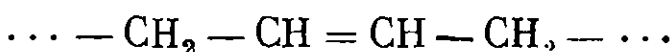
Эти полимеры были получены полимеризацией соответствующих эфиров α -галоидакриловой кислоты.¹³⁶ Они интересны тем, что в отличие от всех других полимеров имеют заместители, расположенные в 1,2-положении. В соответствии с этим они легко выделяют иод при действии раствора иодистого калия при комнатной температуре. Они легко реагируют с цинком, отщепляя почти весь галоид и образуя нерастворимый полимер. При гидролизе с разбавленной водной щелочью они дают полимер, свободный от галоида. Последний легко окисляется иодной кислотой, что доказывает его строение как производного 1,2-гликоля.

Б. КАРБОЦЕПНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С НЕПРЕДЕЛЬНОЙ ЦЕПЬЮ

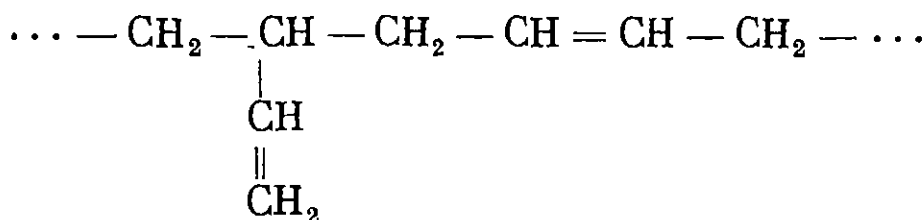
1. УГЛЕВОДОРОДЫ

Полибутадиен

{Поли-(бутен-2-илен-1,4)}



или же



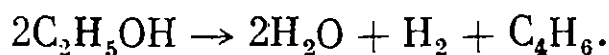
Полимеры бутадиена, получаемые различными способами, приобрели в настоящее время исключительное значение как важнейший вид синтетического каучука.* Большое значение имеют также сополимеры бутадиена со стиролом, нитрилом акриловой кислоты и другими мономерами. Эти сополимеры обладают рядом ценных свойств и находят обширное применение.

Идея использования бутадиена для получения синтетического каучука принадлежит выдающемуся советскому ученому — академику С. В. Лебедеву, который в результате многолетних исследований установил, что скорость полимеризации и характер полимера в основном зависят от характера и положения замещающих групп в молекуле бутадиена. Он установил, что для удовлетворительной полимеризации необходимо, чтобы конечные группы не имели заместителей. По этой причине, а также вследствие своей доступности бутадиен был избран Лебедевым как исходный продукт для получения синтетического каучука. Уже в 1908 г.

* Для желающих ознакомиться подробнее с синтетическим каучуком рекомендуем книги: Н. И. Смирнов. Синтетический каучук. Госхимиздат, М.-Л., 1949; Б. А. Догадкин. Физика и химия каучука. Госхимиздат, М.-Л., 1948.; Г. Баррон. Современные синтетические каучуки. Госхимиздат. М.-Л., 1948.

Лебедевым были получены полимеры бутадиена и установлено их строение, а в 1930 г. его способ был положен в основу осуществленного впервые в мире в СССР промышленного метода получения синтетического каучука.^{135,144,145,146} Лишь значительно позже производство синтетического каучука из бутадиена было налажено за рубежом.

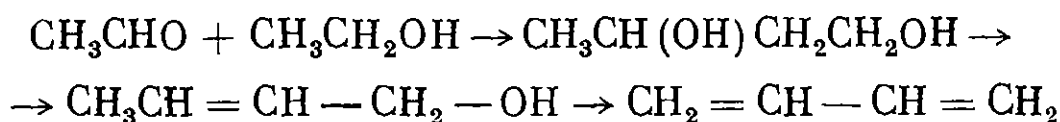
Исходный бутадиен получается по способу Лебедева из этилового спирта пропусканием его паров над нагретыми катализаторами типа оксидов алюминия с различными добавками. Реакция протекает по схеме:¹³⁷



По способу Остромысленского бутадиен может быть получен пропусканием смеси паров спирта и ацетальдегида над глиноземом, нагретым до 440—460°



При этом сначала происходит образование бутиленгликоля, который дегидратируется, превращаясь в бутадиен по следующей схеме:¹³⁸

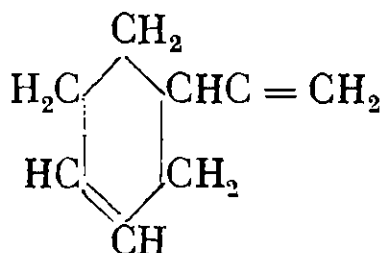


Третий путь получения бутадиена был разработан Бызовым, который исходил из нефтяных погонов, подвергая их разложению в присутствии катализаторов.¹³⁹

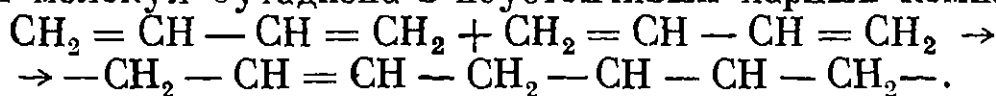
Известны и другие способы получения бутадиена: дегидрогенизацией бутана и бутилена,¹⁴⁷ из бутиленгликоля,¹⁴⁰ через тетрагидрофуран¹⁴¹ и др.

Полимеризация бутадиена может быть осуществлена различными способами: длительным нагреванием (термическая полимеризация), действием металлического натрия в блоке, а также различных катализаторов в эмульсии. В зависимости от способа полимеризации получают полимеры различного строения.

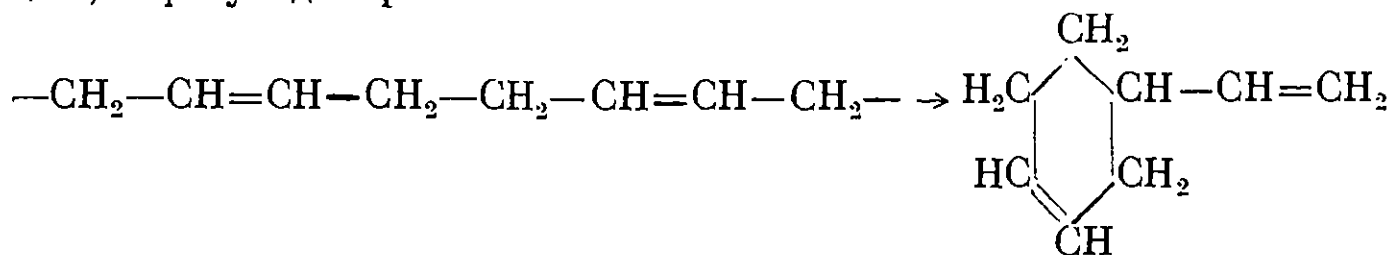
Полимеризация бутадиена была впервые осуществлена Лебедевым.¹⁴² Он нашел, что скорость полимеризации зависит от температуры: она очень мала при обычной температуре и с повышением последней увеличивается (см. рис. 111, стр. 234). Однако при температурах выше 150° наряду с процессом образования полимера имеет место реакция образования димера — винил-1-циклогексена-3:²⁴⁵



Механизм термической полимеризации по Лебедеву состоит в соединении двух молекул бутадиена в неустойчивый парный комплекс:^{142, 144}



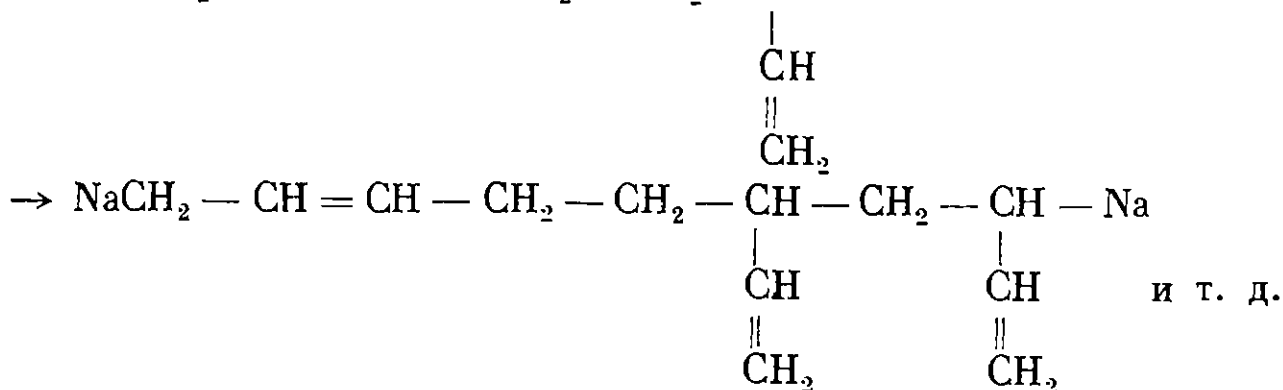
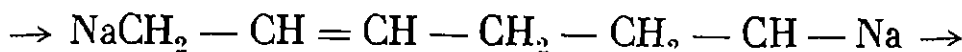
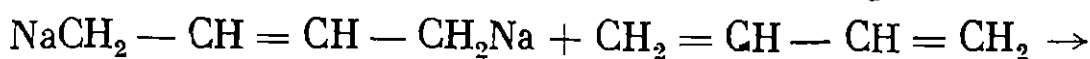
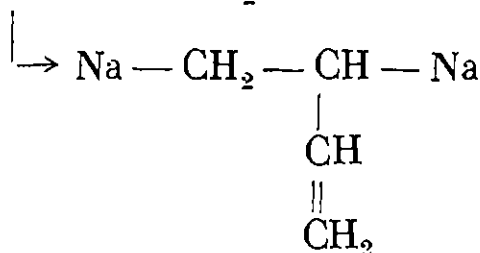
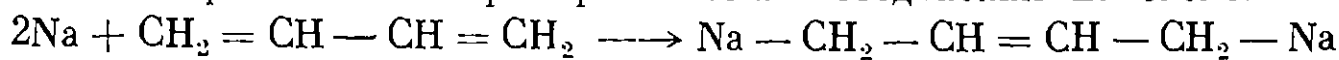
Этот комплекс затем или соединяется со следующими молекулами дивинила, образуя полимер, или претерпевает внутримолекулярную реакцию, образуя димер:



Скорость реакции образования димера весьма сильно возрастает с повышением температуры (см. рис. 113, стр. 235). Эти недостатки термической полимеризации привели Лебедева к поискам способов ускорения полимеризации посредством применения катализаторов. С этой целью им был успешно использован металлический натрий. Способность металлического натрия вызывать полимеризацию непредельных соединений была открыта еще в 1878 г. Кракау, который нашел, что стирол при обычной температуре легко полимеризовался при действии металлического натрия.¹⁸

Процесс полимеризации бутадиена с металлическим натрием (1%) явился основой промышленности синтетического каучука. Тепловой эффект реакции полимеризации жидкого бутадиена составляет 350 кал/г.

Механизм каталитического действия металлического натрия заключается в образовании натрийорганических соединений по схеме:¹⁴³



Кинетика полимеризации бутадиена с натрием исследована Абкиным и Медведевым.²⁴⁶

Впоследствии было показано, что бутадиен может полимеризоваться также под влиянием перекиси бензоила,¹⁴⁸ диазоаминобензола¹⁸¹ и других веществ. При этом особенно интересной оказалась полимеризация в эмульсии, которая приводит к получению водной эмульсии, называемой латексом. Полимер выделяют из латекса действием кислот или солей. Однако латекс находит также и самостоятельное применение для пропитки тканей, бумаги и т. п.¹⁵⁰ (см. стр. 252).

Полимеры бутадиена представляют собой каучукоподобные продукты. Их удельный вес лежит в пределах 0.89—0.92. Они растворимы в бензоле, в галогид- и алкилбензолах, углеводородах и галогидпроизводных жир-

ного ряда, лишь ограниченно набухают в изоамиловом спирте, нитробензоле и фенилгидразине и совершенно нерастворимы и не набухают в метиловом и этиловом спиртах, ацетоне, анилине и т. п. Пластичность по Карреру колеблется в пределах 0.2—0.7.

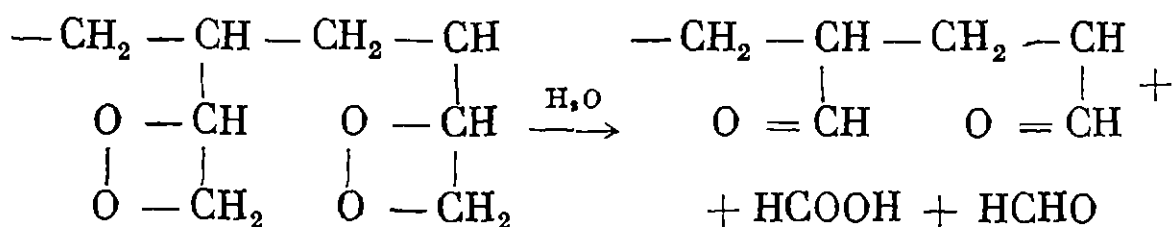
Натрийбутадиеновый полимер как в растянутом, так и в нерастянутом состоянии обладает аморфной рентгенограммой.¹⁴⁹ Межплоскостное расстояние, вычисленное по этой рентгенограмме, составляет 5.23 Å. Оно уменьшается до 4.9 Å после нагревания полимера при 200°.

Молекулярный вес термического полимера лежит в пределах от 25 000 до 450 000.

Опубликованные в литературе данные по определениям молекулярного веса натрийбутадиеновых каучуков не совпадают. Так, Комаров и Вальтер,¹⁵⁵ пользуясь методом неполной вулканизации, определили молекулярный вес синтетического каучука в 25 000. Пасынский и Гатовская¹⁵⁶ определяли молекулярный вес нефракционированного промышленного образца натрийбутадиенового каучука диффузионным методом и получили величину 73 000. Штаудингер и Фишер¹⁵⁷ определили молекулярные веса различных бутадиеновых полимеров и нашли, что они лежат в пределах от 80 000 до 450 000.

Жуков, Поддубный и Лебедев¹⁵⁴ определили осмотическим методом молекулярный вес натрийбутадиенового каучука, полимеризованного при 40°, и нашли, что он равен 194 000. После фракционирования они получили пять фракций, молекулярные веса которых были равны: 75 000; 192 000; 365 000; 525 000; у каучука, полученного при 20°, молекулярные веса фракций лежали в пределах от 162 000 до 729 000, а у каучука, полученного при 60°, были выделены фракции с молекулярными весами от 41 000 до 299 000. Исследование вязкости полученных фракций привело авторов к выводу, что более высокомолекулярные фракции содержат более разветвленные молекулы.

Натрийбутадиеновый полимер при действии брома образует дибромид состава $(C_4H_6Br_2)_x$.¹⁵¹ Несколько уменьшенное содержание брома (70% вместо 74.74% теоретического) объясняется наличием разветвленных форм с пониженным содержанием двойных связей. При действии хлора на натрийбутадиеновый полимер получают хлорпроизводные переменного состава вследствие частичного отщепления хлористого водорода. При нагревании его с фенилгидразином при 110—150° происходит падение пластичности (от 0.31 до 0.26) и уменьшение растворимости.¹⁵² При действии окислителей на натрийбутадиеновый полимер происходит окисление и образуются различные продукты в зависимости от условий реакции и природы окисления. Так, при действии кислорода воздуха, хотя и происходит его поглощение, но, в отличие от натурального каучука, не имеет места деструкция даже при содержании кислорода 1—3%. Вместо этого он становится жестким и твердым, не набухает и не растворяется в бензоле. Такое поведение зависит от того, что двойные связи находятся главным образом в боковых цепях, и распад образующихся перекисей не затрагивает основной цепи



Образующиеся при этом высокомолекулярные продукты распада содержат карбоксильные, карбонильные, спиртовые и другие группы, взаимодействие которых друг с другом, как это показал Догадкин,¹⁵³

приводит к образованию эфирных, ацетальных и тому подобных связей. В результате этого образуются трехмерные нерастворимые жесткие структуры. Если взаимодействие с кислородом протекает при $145-150^\circ$, то происходит вулканизация, подобная той, которая имеет место при действии серы. На рис. 161 показано изменение механических свойств натрийбутадиенового каучука при нагревании на воздухе, а на рис. 162 — изменение растворимости этого каучука при нагревании на воздухе.

Эти изменения являются результатом действия кислорода, что можно видеть на рис. 163, где показано изменение прочности и растворимости в зависимости от количества присоединенного кислорода. Натрийбутадиеновый синтетический каучук окисляется при повышенных температурах, претерпевая сложные химические превращения, которые развиваются в двух противоположных направлениях: окислительной деструкции, связанной с разрывом цепей главных валентностей (окислительный распад), и образования разветвленных структур (полимеризация). Конечным результатом этих реакций являются глубокие, необратимые изменения каучуков, проявляющиеся внешне в потере ими ценных технических свойств (эластичность, растворимость и т. д.). Кузьминский, Дегтева и Лаптева¹⁵⁸ исследовали кинетику и промежуточные продукты окисления натрийбутадиенового синтетического каучука и нашли, что при окислении полимера в интервале $80-100^\circ$ образуются твердые, жидкие и газообразные продукты реакции. Соотношение между ними изменяется в зависимости от степени окисления и температуры.

Летучие продукты состоят из формальдегида и муравьиной кислоты. Они образуются преимущественно в результате окислительного распада двойных связей боковых цепей. Кузьминский, Дегтева и Лаптева¹⁵⁸ нашли, что количество боковых цепей, определенное при помощи озонлиза, равно потере ненасыщенности, вычисленной по количеству образующихся летучих продуктов. Отсюда они сделали вывод, что окисление лишь в небольшой степени распространяется на двойные связи боковых цепей. В противоположность этому двойные связи в основной цепи окисляются в несколько раз быстрее. Так, по данным тех же авторов, в полимере, предельно окисленном при 90° , двойные связи основной цепи были израсходованы на 68%, а боковых цепей — лишь на 14%.

На рис. 164 показано влияние количества двойных связей в боковых цепях на скорость окисления полибутадиенов.

Продуктами окисления являются сначала органические перекиси,

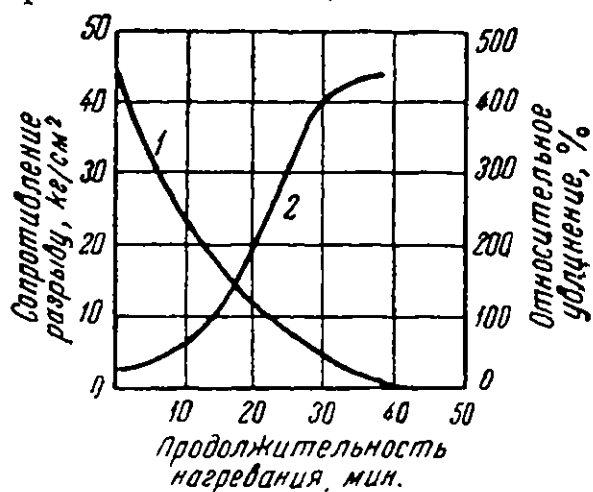


Рис. 161. Изменение свойств натрийбутадиенового каучука при нагревании на воздухе.¹⁶³

1 — относительное удлинение;
2 — сопротивление разрыву

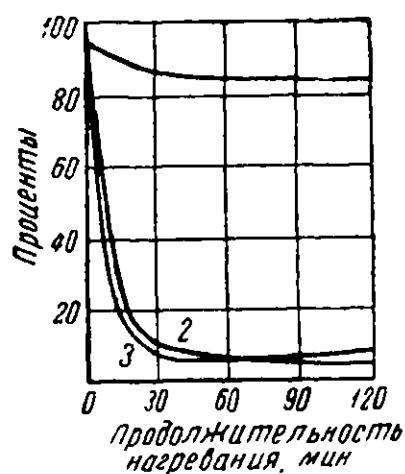


Рис. 162. Изменение свойств натрийбутадиенового каучука при нагревании на воздухе.²²¹

1 — непределенность; 2 — растворимость в бензоле; 3 — растворимость в хлороформе

распадающиеся далее с образованием эфиров и карбоновых кислот, а также вызывающие полимеризацию. Кузьминский, Дегтева и Лаптева¹⁵⁸ показали, что при температуре, близкой к 100° , помимо потери ненасыщенности, связанной непосредственно с присоединением кислорода, имеет место дополнительная потеря ненасыщенности в боковых цепях полимера.

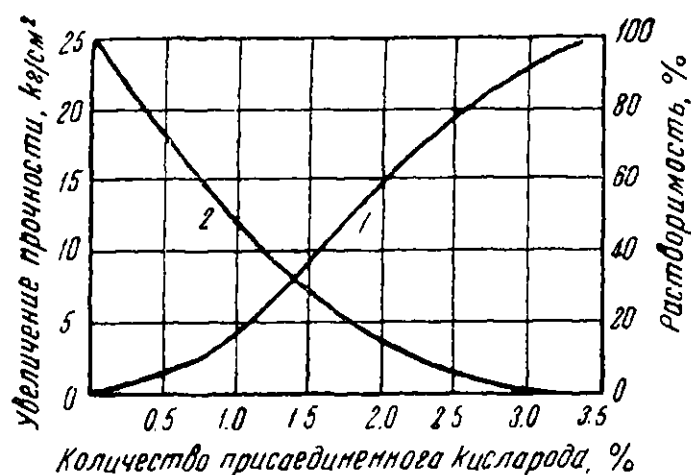


Рис. 163. Связь между окислением натрийбутадиенового каучука и изменением его физических свойств.²²¹

1 — прочность; 2 — растворимость

При этом значительно изменяются физические свойства полимера: резко снижается его растворимость в органических растворителях, увеличивается прочность.

Все эти изменения, по мнению Кузьминского, Дегтевой и Лаптевой,¹⁵⁸ указывают на развитие процесса полимеризации и появление пространственных структур. Они считают, что окисление протекает главным образом по двойным связям основных, а полимеризация — по двойным связям боковых цепей. Оба процесса являются независимыми. На рис. 165 приведена схема окисления натрийбутадиенового синтетического каучука.¹⁵⁸

Кузьминский, Дегтева и Лаптева¹⁵⁸ нашли, что скорость окисления натрийбутадиенового полимера нарастает во времени. Увеличение скорости находится в непосредственной связи с накоплением устойчивых перекисных соединений в системе. В соответствии с этим они нашли, что введение перекиси бензоила в полимер сокращает индукционный период реакции и значительно увеличивает ее скорость.

Наряду с окислительным распадом полимера, как показано на рис. 165а, протекает полимеризация. Температура по-разному влияет на эти два процесса. Окисление имеет температурный коэффициент 1.80; полимеризация

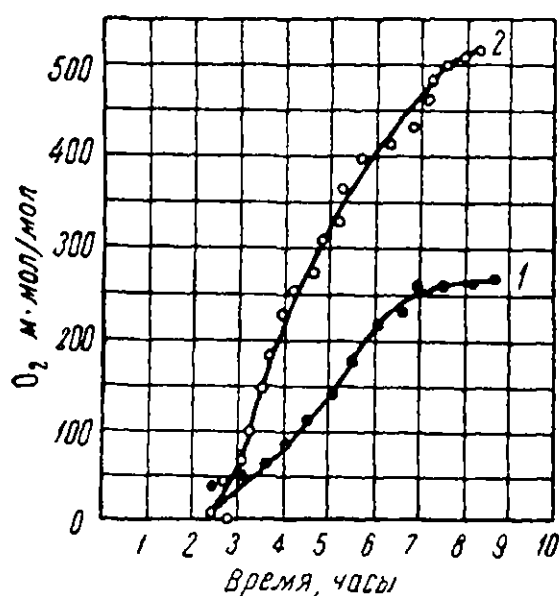


Рис. 164. Влияние соотношения двойных связей, содержащихся в основных и боковых цепях полимера, на кинетику его окисления.

1 — кривая окисления бутадиенового полимера, содержащего 20 % двойных связей в основных цепях; 2 — кривая окисления бутадиенового полимера, содержащего 80 % двойных связей в основных цепях

при температурах ниже 100° протекает с малой скоростью, а при температуре, близкой к 100° , скорость ее резко возрастает. Такое различное влияние температуры на полимеризацию и окисление обусловлено спецификой протекания этих реакций между длинными цепными молекулами. По приведенной на рис. 165а схеме окисление развивается вследствие взаимодействия альдегидного радикала с кислородом, а полимеризация при реакции этого радикала с двойной связью. Обе эти реакции протекают, примерно, с одной и той же энергией активации, равной 5—6 ккал. Поэтому различие в скоростях не может быть объяснено различием

в энергиях активации. Скорость реакции определяется не только энергией активации, но и числом столкновений. Если число столкновений при окислении мало зависит от температуры, так как реагирует молекула газа с цепной молекулой, то при полимеризации (когда реакция проте-

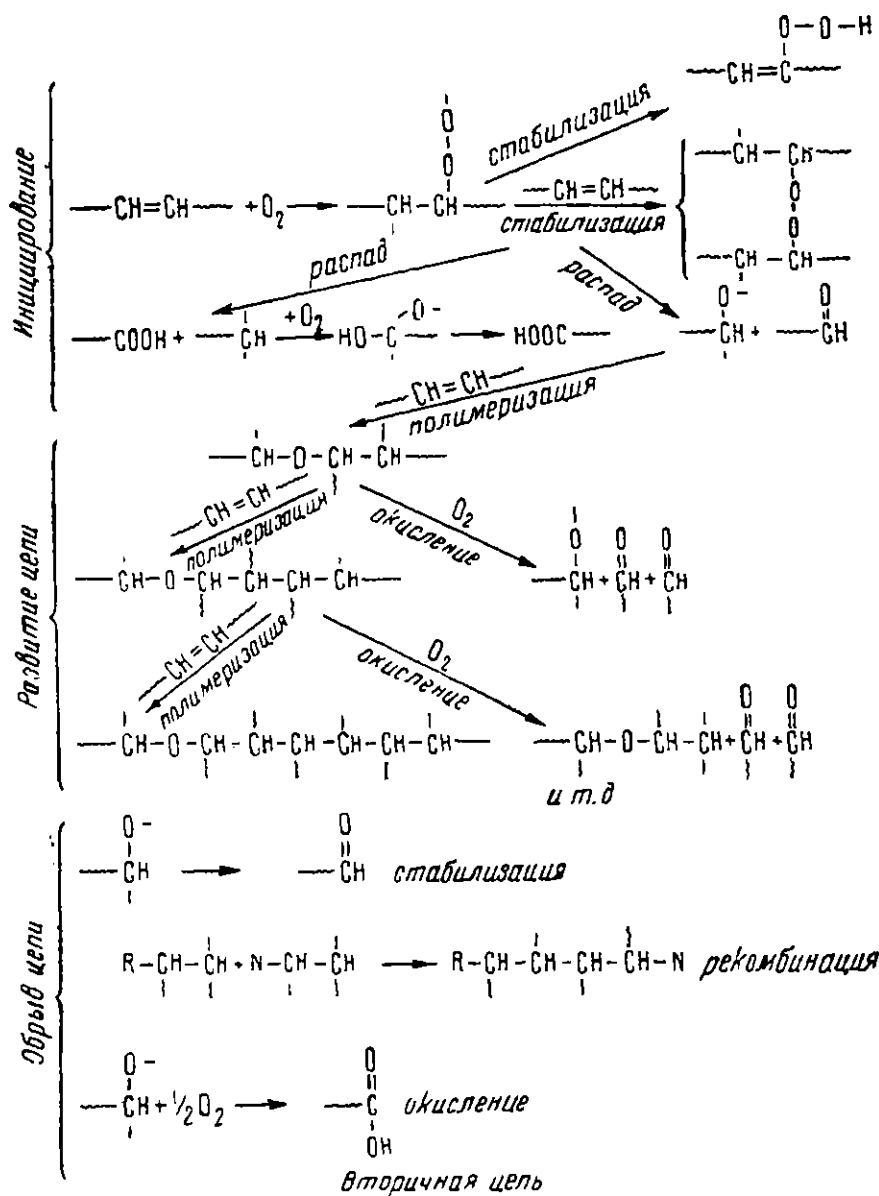


Рис. 165а. Схема окисления натрийбутадиенового каучука

кает между двумя цепными молекулами) температура будет сильно сказываться на подвижности цепей и, следовательно, на числе их столкновений.

На схеме ¹⁵⁸ (рис. 165б) представлен общий механизм окисления, включающий два направления реакции: окислительный распад и полимеризацию. Иницирование первичных цепей имеет место при взаимодействии кислорода непосредственно с двойными связями полимерных молекул. Вторичные цепи иницируются за счет энергии, выделяющейся при распаде стабильных перекисей. Первичные и вторичные цепи развиваются через одни и те же промежуточные активные центры радикального типа. Обрыв цепей происходит вследствие рекомбинации, а также в результате стабилизации или окисления альдегидных радикалов и приводит, как это видно на схеме, к развитию пространственных структур.

Обработка натрийбутадиенового каучука на вальцах (пластификация) при 40—66° почти не изменяет его пластичности. ¹⁵⁹ Если нальцевание вести без антиоксидантов, то наблюдается увеличение нерастворимой фракции в отличие от натурального каучука, вальцевание которого

приводит к увеличению растворимости. Только в присутствии веществ, задерживающих окисление, имеют место заметное повышение растворимости и падение вязкости растворов, что объясняется, по мнению Жукова, очевидно, чисто механической деструкцией цепей (табл. 120).¹⁵⁰

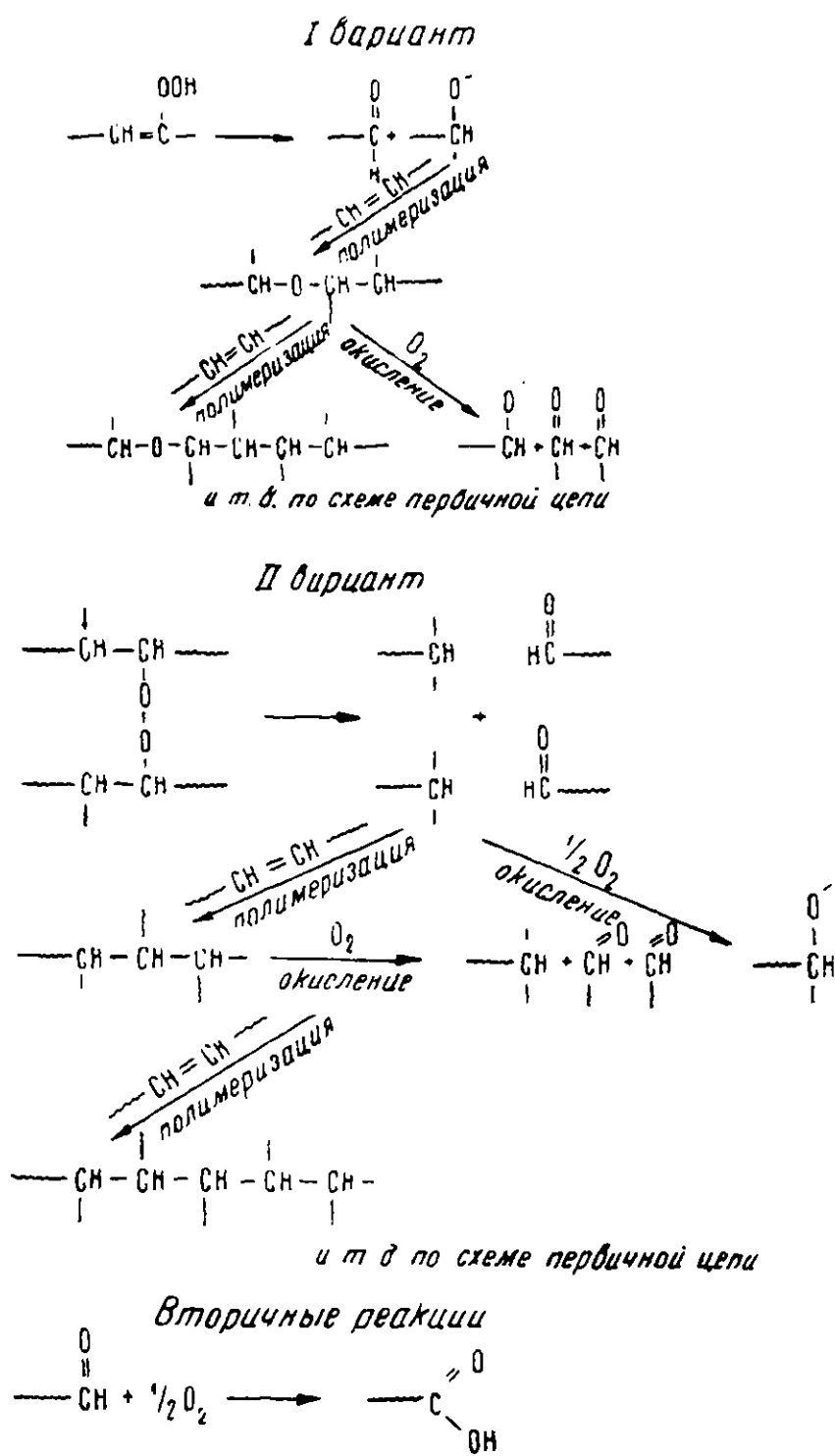


Рис. 1656. Схема полимеризации и окисления натрийбутадиенового каучука

При нагревании натрийбутадиенового каучука с серой происходит его вулканизация, так же как и в случае натурального каучука, и образуется вулканизированный каучук (см. стр. 81, 405 и след.). Отличие состоит, по данным Догадкина,¹⁶⁰ лишь в том, что природный каучук при вулканизации претерпевает наряду со структурированием под влиянием серы еще также и процесс деструкции под влиянием кислорода, вследствие чего возникает явление «оптимума вулканизации». В противоположность этому натрийбутадиеновый каучук, не деструктирующийся под влиянием кислорода, не показывает явления оптимума.¹⁵⁹

Таблица 120

Изменение свойств натрийбутадиенового каучука при пластикации

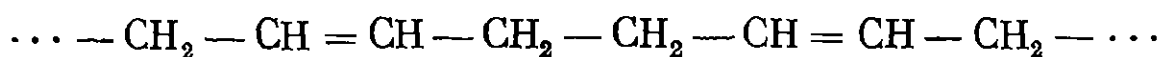
Время пластикации, мин.	Без антиоксиданта		С добавкой антиоксиданта (эджерайт)	
	Количество нерастворимой фракции, %	Относительная вязкость 0.25%-ного раствора	Количество нерастворимой фракции, %	Относительная вязкость 0.25%-ного раствора
10	80	1.57	60	2.36
20	83	1.33	52	1.83
30	90	1.28	34	1.73
60	96	1.05	21	1.53
120	100	—	11	1.48
180	—	—	6	1.37

При простом нагревании натрийбутадиенового каучука при 190—200° происходит процесс «вулканизации без серы», или «термовулканизации», приводящий к образованию вулканизированного каучука, не содержащего серы.¹⁶²

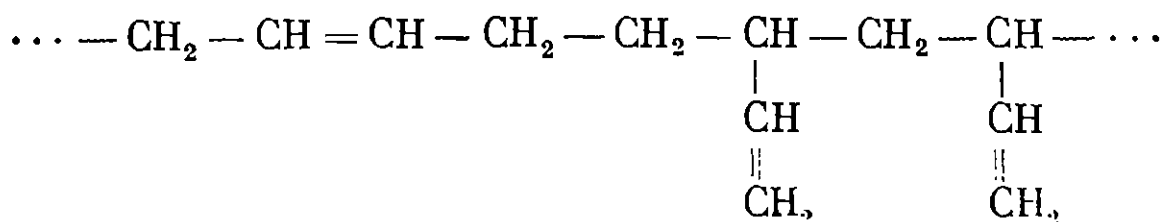
Термический распад натрийбутадиенового каучука наступает при 220° и приводит к образованию мономерного дивинила и других продуктов. ¹⁶³ Павлушина нашла, что при действии света с длиной волны меньше $4000 \text{ \AA}$ происходит превращение растворимого натрийбутадиенового каучука в нерастворимый. Этот процесс протекает в две стадии: сначала под действием света происходит распад цепей макромолекул с образованием более коротких активных осколков, которые затем реагируют друг с другом и с неизменными цепями, образуя трехмерную сетку нерастворимого продукта. ¹⁶⁴

Строение полимеров бутадиена сильно варьирует в зависимости от способа полимеризации.

Лебедев¹⁶⁵ путем озонлиза исследовал полученный им впервые термополимер бутадиена и нашел, что продуктами гидролиза озонида являлись янтарный альдегид и янтарная кислота. Отсюда следует, что термополимер построен из остатков бутадиена, связанных в положении 1,4, согласно следующей формуле:



Полимер бутадиена, полученный при помощи натрия, был исследован Якубчик, Васильевой и Жабиной.¹⁶⁶ После разложения озонида водой были выделены янтарная кислота и янтарный альдегид, муравьиная кислота и формальдегид, а также не растворимые в воде высокомолекулярные продукты, содержащие карбоксильные и карбонильные группы. Образование этих продуктов объясняется тем, что в структуре полимера наряду с остатками, связанными в 1,4-положении, преобладают остатки, связанные в 1,2-положении. Следовательно, структура натрийбутадиенового полимера выражается следующей формулой:



Количественное определение отдельных продуктов гидролиза озонидов указывает на то, что соотношение между структурами 1,2 и 1,4 подвержено колебанию в зависимости от условий полимеризации.¹⁶⁷ Колебание это наблюдалось в пределах от 49 до 80% содержания структуры 1,2. Этот вывод подтверждается также и тем, что при гидрировании натрий-бутадиенового каучука не получается нормальных парафинов.

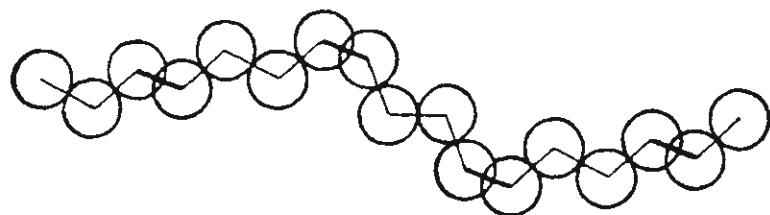


Рис. 166. Структура сополимера стирола и бутадиена
(жирные линии—двойные связи)

Эмульсионный полимер бутадиена был исследован при помощи озонирования. После гидролиза озонида водой были выделены янтарная кислота, янтарный альдегид, муравьиная кислота, формальдегид, пропан-

трикарбоновая кислота и нерастворимая кислота. Из полученных результатов можно сделать вывод, что в этом полимере имеются остатки, связанные в 1,2- и 1,4-положении, причем последние преобладают. Содержание 1,4-звеньев в эмульсионном полимере¹⁶⁸ достигает 80%.

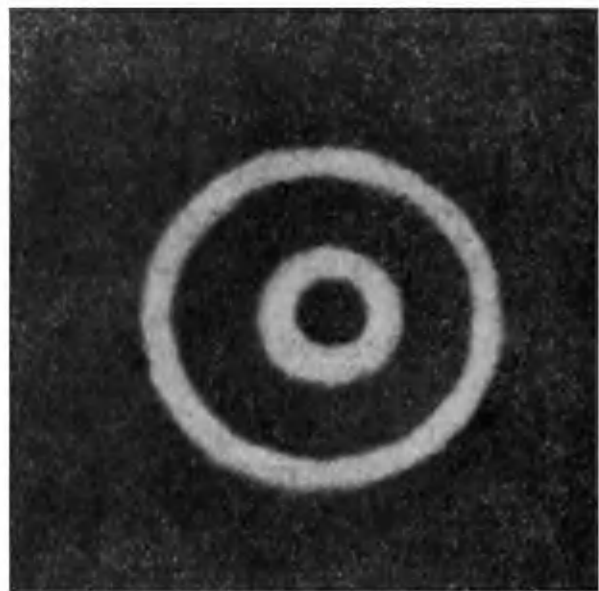


Рис. 167. Рентгенограмма сополимера бутадиена и стирола (растянутого и нерастянутого)

го от 20 до 40%, чаще всего 25%. На рис. 166 показано строение цепи сополимера со стиролом. Этот сополимер дает аморфную рентгенограмму (рис. 167); сополимер со стиролом широко применяется в технике. По своим механическим свойствам и стойкости к истиранию он приближается к натуральному каучуку и поэтому широко применяется для производства шин и других технических изделий.

Этот сополимер уступает природному каучуку лишь тем, что имеет меньшую упругость при отскоке и большее теплообразование при изгибе, а также меньшую прочность к многократному изгибу.

На рис. 168 изображены кривые распределения по молекулярному весу для различных видов каучука.

Бутадиенакрилонитриловый сополимер содержит обычно от 25 до 40% акрилонитрила. В специальных маслостойких сортах содержание

акрилонитрила бывает еще выше. Отношение к растворителям, как и другие свойства сополимера, меняются в зависимости от содержания нитрила акриловой кислоты в полимере (рис. 169).¹³³

Сополимер, содержащий 25% нитрила, дает аморфную рентгенограмму также и в растянутом состоянии. При 50%-ном содержании нитрила на рентгенограмме появляются пятна, указывающие на наличие в цепях сближенных нитрильных группировок. Продукт с высоким содержанием нитрила имеет значительную прочность в ненаполненных

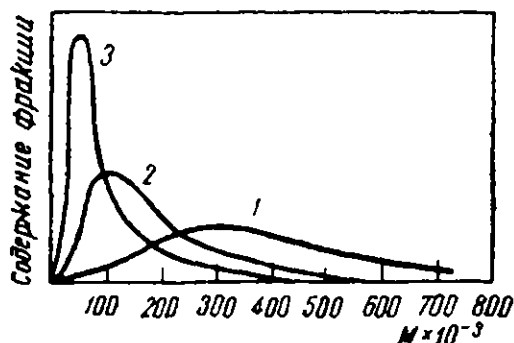


Рис. 168. Кривые распределения по молекулярному весу для различных видов каучука.²²²

1 — натуральный каучук; 2 — полихлоропрен; 3 — бутадиенстирольный сополимер

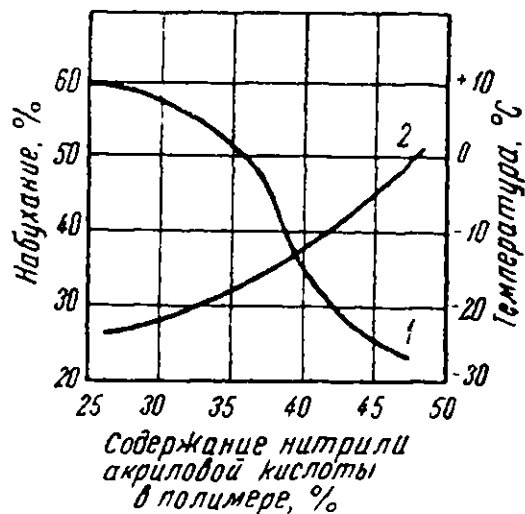
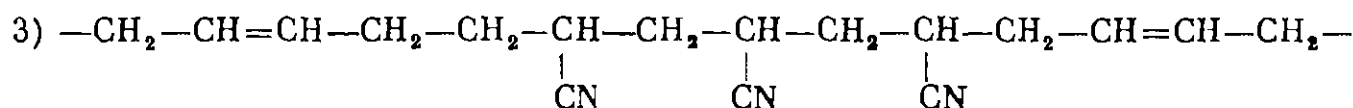
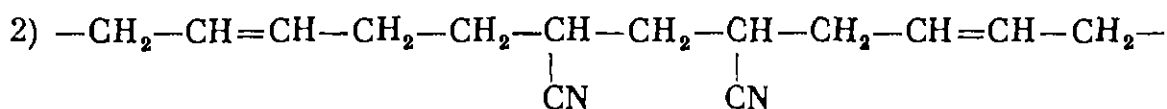
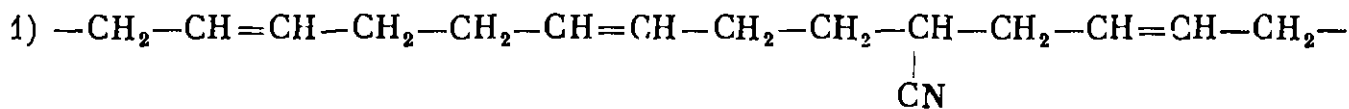


Рис. 169. Изменение свойств бутадиенакрилонитрильного сополимера с увеличением содержания нитрила акриловой кислоты.²²⁰

1 — набухание; 2 — температура

вулканизаторах (до 150 кг/см²), однако с активными наполнителями прочность становится еще большей (до 320 кг/см²). Сополимер способен вулканизироваться при нагревании с серой, подобно натуральному каучуку.

Сополимеры бутадиена с акрилонитрилом (пербутан, хайкар, бутатрен буна N) получают полимеризацией в водных эмульсиях. Строение сополимера было исследовано Алексеевой¹⁶⁹ посредством озонирования. Из продуктов распада озонида ею были выделены: янтарная кислота (17% взятого бутадиена), бутантрикарбоновая, гексатетракарбоновая и додеканпентакарбоновая кислоты; последние в количестве 81.6% взятого нитрила и 60.4% бутадиена. В соответствии с этим в полимере должны находиться следующие группировки:



Эти сополимеры обладают исключительной стойкостью к минеральным и животным жирам и маслам и к углеводородам нефти и в этом отношении даже превосходят хлоропреновый каучук. Ниже в табл. 121 приведены важнейшие характеристики ряда синтетических каучуков.¹³⁴

Характеристика важнейших видов каучука

Вид каучука	Средний молекулярный вес	Удельный вес	Наличие ориентированной рентгенограммы при растяжении	Сопротивление разрыву незагруженных вулканизатов, кг/см ²	Свойства сажевых вулканизатов					
					сопротивление разрыву, кг/см ²	относительное удлинение, %	надрыв, кг/мм	точка хрупкости, °C	температура разложения, °C	набухание в бензоле, %
Природный каучук	400 000	0.91	Есть	350	—	—	—	—70	198	493
Натрийбутадиеновый (СКБ)	30 000	0.90	Нет	10	150—180	600	—	—	220	—
Бутадиенстирольный (буна 85)	80 000	0.90	»	—	120	550	—	—	245	—
Бутадиенстирольный (буна 115)	115 000	0.89	»	20	180	700	—	—	245	—
Бутадиенстирольный эмульсионный (буна S ₃)	—	—	»	—	200—250	650	—	—	245	—
Бутадиенстирольный эмульсионный (GRS)	90 000	0.93	»	14	210	580	18	—58	245	220
Бутадиенакрилонитриловый (GRN)	—	0.99	»	32	170	500	19	—16	205	150
Полихлоропрен эмульсионный (GRM)	110 000	1.23	Есть	270	230	550	—	—38	230	160
Бутилкаучук	50 000	0.92	»	200	180	600	—	—40	248	150
Метилкаучук (W)	—	0.93	Нет	30	170	530	—	—	—	—
Метилкаучук (H)	—	—	»	90	160	300	—	—	—	—

Полиизопрен

{Поли-[2-метил(бутен-2-илен-1,4)], (каучук, гуттаперча)}

Полимеры изопрена содержатся во многих растениях в виде каучука * или гуттаперчи.

Каучук содержится в млечном соке (латекс) ряда тропических растений (*Nevea brasiliensis*, *Ficus elastica* и др.). Бразильская гевея — основной источник для добывания каучука. Большое значение приобрели в последнее время каучуконосы умеренного пояса; среди них важнейшим является кок-сагыз.

Гуттаперча содержится в латексе тропических растений, принадлежащих к семейству Sapotaceae, особенно вида *Palaquium gutta*. Большое значение имеет бересклет бородавчатый (*Evonimus verrucosa*), содержащий гуттаперчу в коре корней и стебля в количестве около 2%.

Полимеры изопрена можно выделить из млечного сока (латекса), коагулируя последний действием уксусной или муравьиной кислоты. Выделение каучука и гуттаперчи из корней и коры растений производится

* Слово каучук происходит от слияния двух слов: «каа» — дерево и «о-чу» — течь, плакать, на языке жителей долины Амазонки.

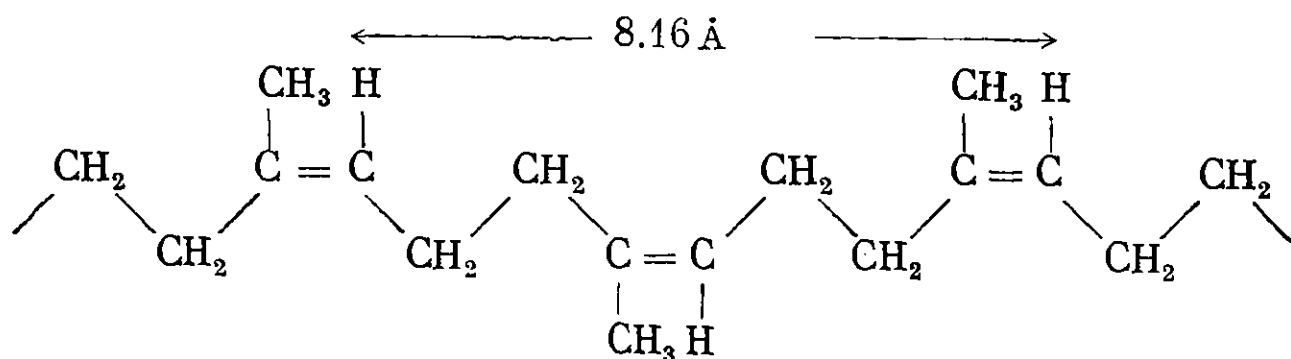
Для желающих подробнее познакомиться с каучуком и гуттаперчей рекомендуем книгу: Б. А. Д о г а д к и н. Физика и химия каучука. Госхимиздат., М.—Л., 1948.

вания каучука без промежуточной стадии изопрена. Возможность такого процесса нельзя отрицать, если учесть, что в растительном организме отдельные стадии протекают при участии весьма активных ферментов. Благодаря этому могут иметь место такие превращения, которые в лабораторных условиях, вне живого организма, требуют высоких температур, давлений и проходят с трудом или совсем не имеют места.

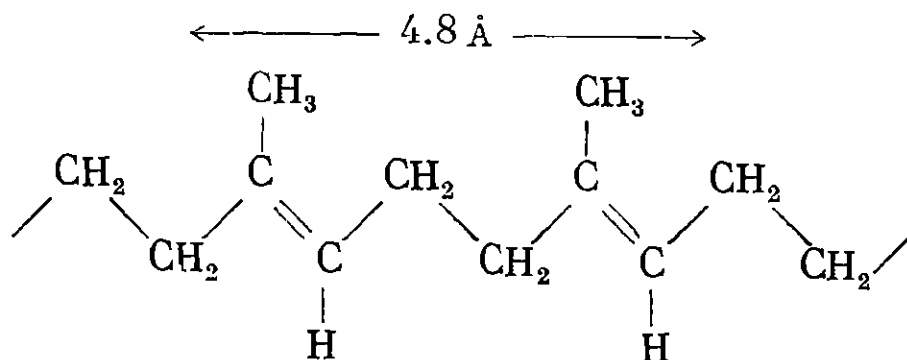
Синтез полиизопрена был осуществлен полимеризацией изопрена в различных условиях при нагревании и под действием различных катализаторов.¹⁷⁴

Полимеры изопрена, встречающиеся в природе, известны в виде двух форм, являющихся пространственными изомерами: это каучук и гуттаперча.

Каучук является цис-изомером и остатки изопрена в его молекуле расположены следующим образом:¹⁷⁵



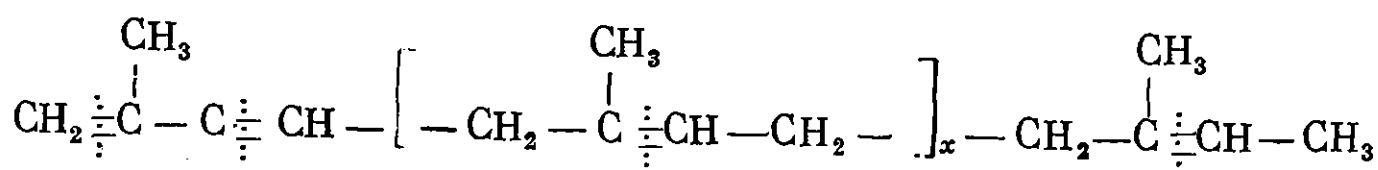
Гуттаперча является транс-изомером, и остатки изопрена в ее цепи расположены так:



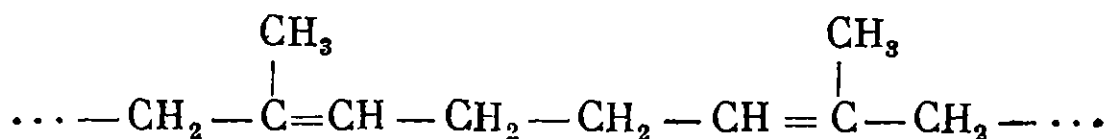
Строение каучука и гуттаперчи было установлено при помощи озонирования, рентгеноструктурного анализа, спектров комбинационного рассеяния и др.

Каучук и гуттаперча легко присоединяют озон, образуя сиропоподобные озониды. После гидролиза озонидов Гарриесом¹⁷⁶ были выделены левулиновый альдегид, левулиновая кислота и перекись левулинового альдегида, которые являются главными продуктами (до 90%). Наряду с этим было обнаружено наличие небольших количеств уксусного альдегида и уксусной кислоты (до 2%), янтарной кислоты (0.5—0.8%), углекислоты и муравьиной кислоты (1—2%) и метилглиоксаля (0.4%).¹⁷⁷

На этом основании можно сказать, что молекула каучука построена из остатков изопрена, а на концах цепи могут содержаться другие группировки



Образование левулиновых соединений происходит в результате разрыва цепи в местах, обозначенных пунктиром. Остальные соединения, очевидно, образуются за счет концевых групп. Наличие небольшого количества янтарной кислоты говорит о присутствии в цепи небольшого числа участков, в которых остатки изопрена (изопентеновые группы) связаны не в 1,4-положении, а в положении 4,4, т. е. так:



Подтверждением строения каучука из остатков изопрена служит образование последнего из каучука при сухой перегонке. Изучение спектров комбинационного рассеяния каучука показывает, что спектр каучука наи-

более близок к спектру триметилэтилена $\text{CH}_3 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} = \text{CH} - \text{CH}_3$ (1670 см^{-1}) и что в нем отсутствуют линии, характерные для сопряженной двойной связи (1640 см^{-1}).¹⁷⁸

Данные рентгеновского анализа растянутого каучука и нерастянутой гутаперчи дали возможность установить период идентичности.

Каучук дает рентгенограмму, характерную для аморфного тела. В растянутом состоянии получается ориентированная рентгенограмма (рис. 170, 171).¹⁷⁹ Кристаллическая ячейка имеет ромбическую форму со следующими константами:

$$a = 8.87 \text{ \AA}$$

$$b = 8.20 \text{ \AA}$$

$$c = 25.2 \text{ \AA}$$

Вычисленная плотность, считая на 16 изопреновых групп в ячейке, равна 0.97, что находится в хорошем согласии с величиной 0.965 для растянутого и замороженного каучука (рис. 172).¹⁸⁰

На рис. 173 изображена сравнительная конфигурация каучука и гутаперчи.

Физические свойства каучука

Каучук представляет собой эластичное вещество, растворимое в бензине, сероуглероде, дихлорэтано и других хлорпроизводных, и не растворимое в воде и спиртах. Физические свойства его приведены ниже.

Плотность, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	0.9060
Температурный коэффициент плотности, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	-0.000595
Коэффициент объемного расширения, $^\circ\text{C}^{-1}$. .	0.00067
Теплопроводность, $\text{кал} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	0.449
Теплота сгорания, $\text{кал} \cdot \text{г}^{-1}$	1.0820
Сжимаемость, бар^{-1}	0.0537
Коэффициент преломления, n_D	1.5190
Диэлектрическая постоянная при 10^3 цикл/сек.	2.37
Диэлектрические потери при 10^3 цикл/сек. . .	0.0013
Проводимость, обр. $\text{ом} \cdot \text{см}^{-1}$	$23 \cdot 10^{-13}$

Природный каучук имеет молекулярный вес около 200 000 — 400 000. В табл. 122 приведены величины молекулярных весов, найденных различными авторами.

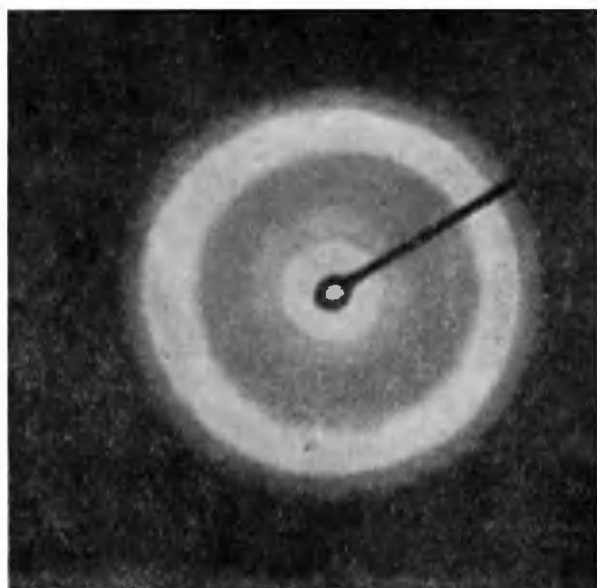


Рис. 170. Рентгенограмма нерастянутого натурального каучука

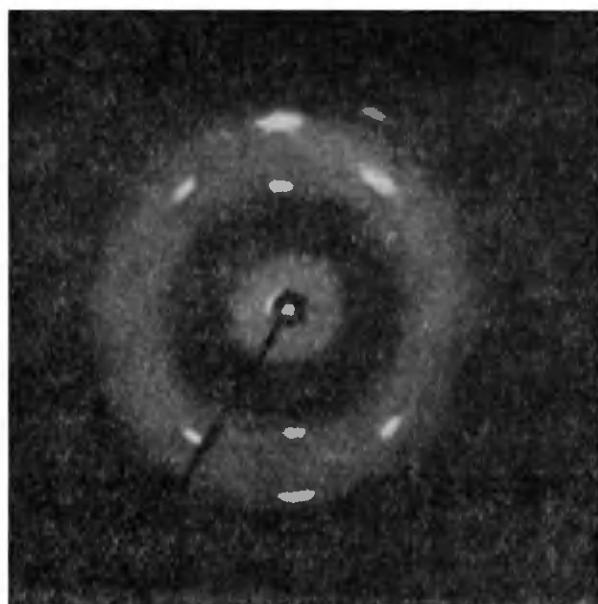
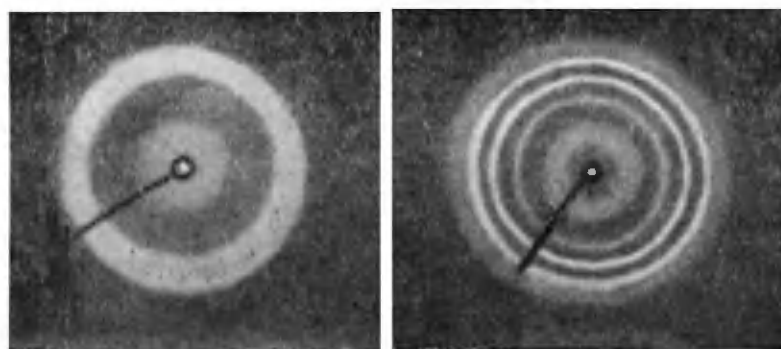


Рис. 171. Рентгенограмма растянутого натурального каучука



a

б

Рис. 172. *a* — рентгенограмма аморфного каучука;²²³ *б* — рентгенограмма замороженного каучука

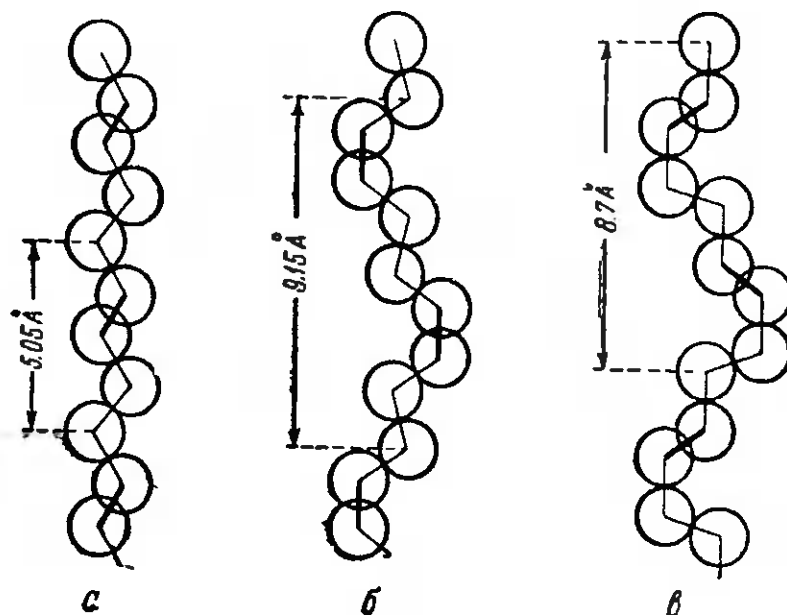


Рис. 173. Пространственная структура цепи диенов.

a и *в* — транс-изомеры; *б* — цис-изомер

Т а б л и ц а 122

Молекулярные веса натурального каучука

Растворитель	Метод определения	Мол. вес	Автор
Толуол	Осмотический	200 000—240 000	Догадкин ¹⁸¹
Эфир	Ультрацентри-фуга	400 000—435 000	Крамер ¹⁸²
Четыреххлористый угле-род	Диффузионный	400 000	Пасынский и Га-товская ¹⁸⁸
Смесь толуола и спирта .	Светорассеяние	200 000—280 000	Догадкин ¹⁸²

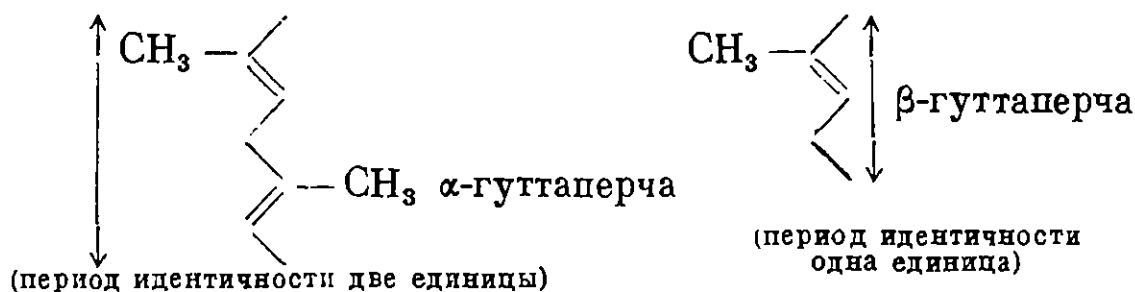
Физические свойства гуттаперчи ¹⁸³

Гуттаперча, в отличие от каучука, представляет собой твердое, коже подобное тело, окрашенное в серовато-белый или коричнево-красный цвет. Гуттаперча растворяется в бензине при нагревании и выпадает при охлаждении. Гуттаперча при 50° размягчается и становится эластичной, как каучук, и в то же время весьма пластичной, благодаря чему ее можно легко формовать, нагревая до 50—90°.

Физические свойства гуттаперчи приведены ниже.

Молекулярный вес	23 000
Удельный вес при 20°	0.945 — 0.955
Коэффициент преломления, n_D^{20}	1.523
Удельное электрическое сопротивление (30°), ом·см	Свыше 10 ¹⁷
Поглощение воды через 2 года, %	Менее 0.2

Гуттаперча существует в виде двух модификаций: α и β , отличающихся пространственной структурой. α -Гуттаперча существует ниже 68°, а β -форма—выше 68°. При этой температуре имеет место переход одной формы в другую. Они отличаются периодом идентичности на рентгенограммах



Гуттаперча дает рентгенограмму, указывающую на наличие кристаллической фазы. Элементарное тело β -гуттаперчи имеет размеры: $a = 11.78 \text{ \AA}$, $b = 4.71 \text{ \AA}$ (в направлении растяжения), $c = 7.78 \text{ \AA}$.

Химические свойства каучука и гуттаперчи

Вулканизация. Важнейшей особенностью каучука и гуттаперчи является их способность к вулканизации. Вулканизацией называется процесс, происходящий при обработке каучука серой, ее хлоридами, а также рядом других веществ (см. стр. 81). В результате вулканизации каучук

существенно изменяет свои свойства и превращается в резину, более устойчивую к действию окислителей, растворителей, более термостойкую, чем каучук, и более прочную. Подобное изменение свойств каучука происходит в результате «сшивания» его макромолекул поперечными связями, вследствие чего возникает пространственная трехмерная структура. Чем больше этих поперечных связей, тем более жесткой, менее растворимой и более высокоплавкой является данная модификация резины. С увеличением количества связанной серы растет и удельный вес резины, как это видно из рис. 174. При высоких степенях вулканизации образуется твердый нерастворимый материал — эбонит, содержащий свыше 50% серы. На рис. 175 показано изменение свойств каучука при его вулканизации.

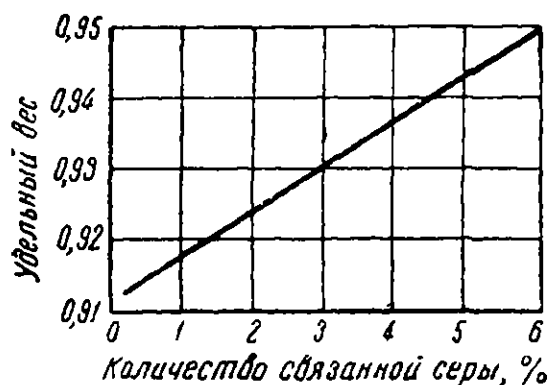


Рис. 174. Изменение удельного веса каучука при вулканизации²²⁵

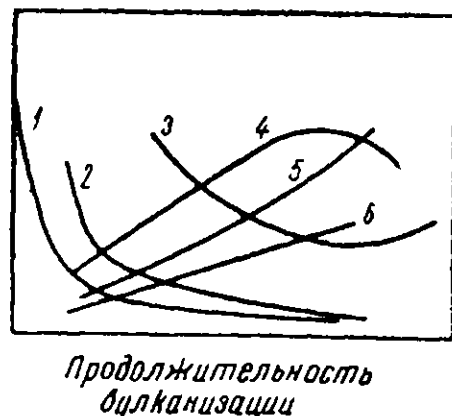
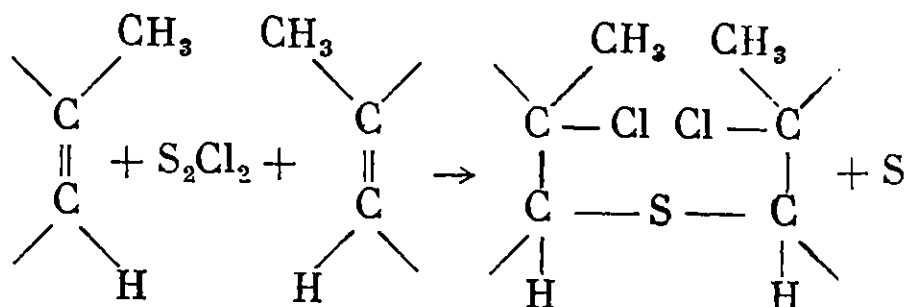


Рис. 175. Кривые изменения свойств смеси по мере ее вулканизации.²²⁶

1 — пластичность; 2 — остаточное удлинение; 3 — хлороформный экстракт; 4 — модуль; 5 — сопротивление разрыву; 6 — коэффициент вулканизации

Процесс холодной вулканизации при помощи монохлористой серы заключается в образовании поперечных мостиков из атомов серы, связывающих цепи друг с другом. Образование их происходит в результате присоединения монохлористой серы по двойным связям молекул каучука



Сера, входящая в состав молекулы, существует в виде тиоэфирной (сульфидной) серы. Она может присоединять иодистый метил, образуя триалкилсульфонийиодиды. Этим путем могут быть обнаружены сульфидные связи.

В случае горячей вулканизации элементарной серой процессы, протекающие при этом, более сложны (см. стр. 81—82). Во многих случаях образуются дисульфиды, а также меркаптаны и различные тиофены. Продукты горячей вулканизации присоединяют иодистый метил, что указывает на наличие сульфидной серы.¹⁸⁵ Скорость вулканизации увеличивается с повышением температуры: так, при 155° скорость в семь раз больше, чем при 135° (рис. 176).¹⁸⁶ Энергия активации, вычисленная из температурного коэф-

фициента, лежит около 30 000 кал. Но в общем, как при холодной, так и при горячей вулканизации основным процессом является образование мостиков из атомов серы, связывающих отдельные цепи (рис. 177). Число этих связей при низких степенях вулканизации составляет одну на каждые 1500 атомов углерода. При более глубокой вулканизации это отношение уменьшается. Распределение этих связей, вероятно, неправильное.

На рис. 178 изображена схема сырого и вулканизированного каучука.

Горячая вулканизация сильно ускоряется в присутствии некоторых веществ (окись цинка, а также органические вещества, например, меркаптобензотиазол, тетраметилтиурамдисульфид, цинковая соль диметилдитиокарбамата и т. п.).

В процессе вулканизации имеет место значительное окисление каучука и вследствие этого деструкция его макромолекул.

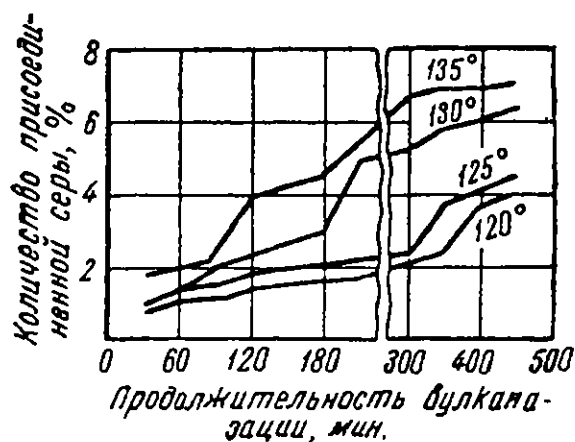
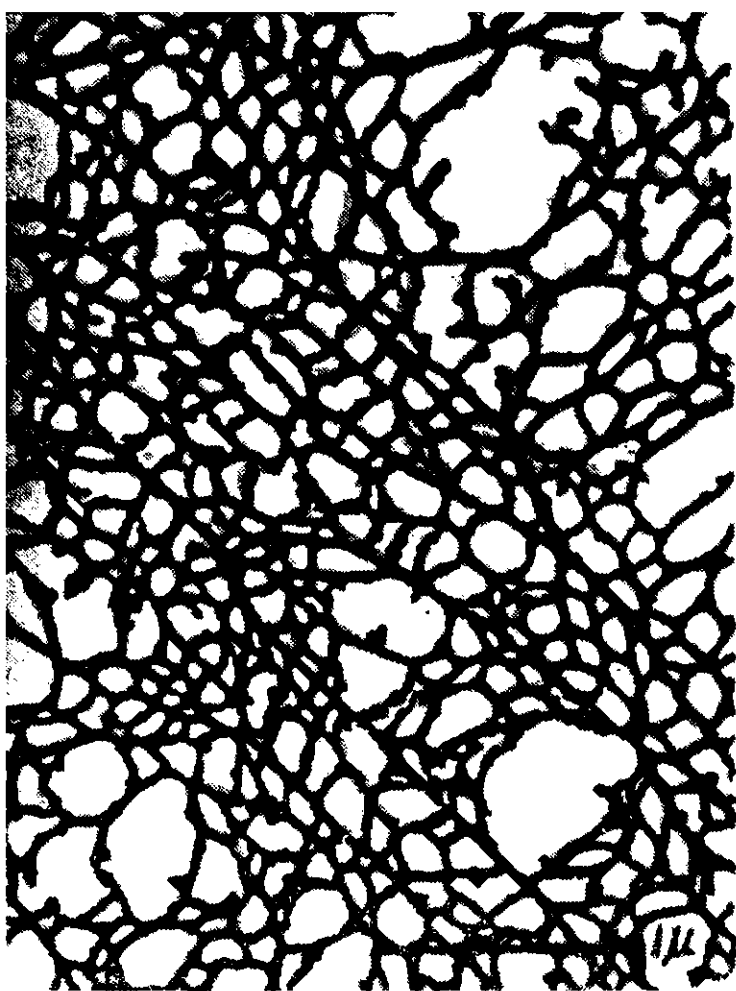


Рис. 176. Зависимость количества присоединенной серы при горячей вулканизации от продолжительности и температуры процесса (по Веберу)²²⁷



а



б

Рис. 177. Снимки препарата вулканизированного золь-каучука, сделанные при помощи электронного микроскопа.²²⁸

а — увеличение 1 : 24 000; б — увеличение 1 : 94 000

Процесс окисления действует в направлении, противоположном вулканизации. Согласно Догадкину,¹⁸⁴ имеется «оптимум вулканизации»,

когда минимальная окислительная деструкция сопровождается максимальным значением модуля (рис. 179).

Вулканизация каучука может быть осуществлена без серы при помощи различных соединений. Для этого рекомендовано применять 1,3,5-тринитробензол, перекись бензоила и т. п. В первом случае имеет место ряд

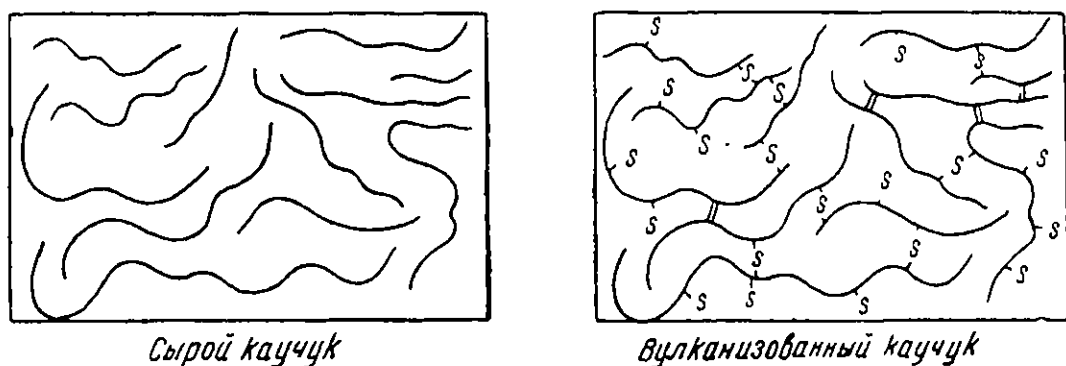


Рис. 178. Схема соединения молекул каучука при вулканизации

сложных реакций каучуковых цепей с нитрогруппами; в случае перекиси бензоила — обычный процесс полимеризации за счет реакций двойных связей отдельных молекул друг с другом (см. стр. 82, 213).

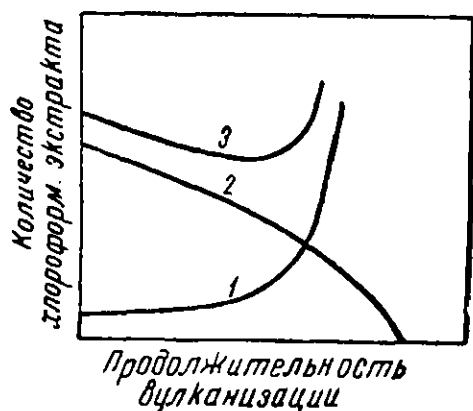


Рис. 179. Графическая схема, объясняющая явление оптимума вулканизации.¹⁶⁰

1 — изменение растворимости вследствие окислительной и термической деструкции каучука; 2 — изменение растворимости вследствие образования пространственных структур; 3 — экспериментальная кривая

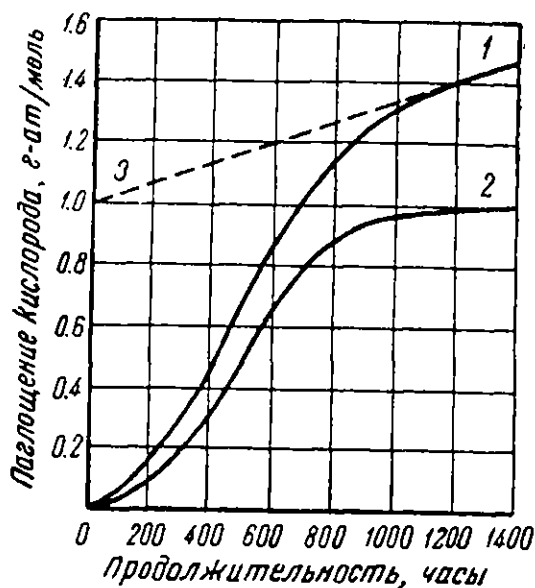


Рис. 180. Кинетика поглощения кислорода чистым каучуком²²⁹

Подобный процесс происходит также при освещении каучука ультрафиолетовыми лучами или солнечным светом в присутствии иода. Воздействие кислорода воздуха также дает эффект вулканизации, чем и объясняется процесс старения резины. В этом случае имеет место такое же явление, как и в случае «высыхания» олифы.

Другие химические реакции

Каучук легко поглощает кислород и при этом окисляется вследствие наличия двойных связей (рис. 180). Процесс окисления очень ускоряется под влиянием света и приводит к сильной деструкции (см. стр. 110—113). Вместе с тем при окислении каучук становится нерастворимым и теряет свою эластичность (рис. 181).

Для устранения окисления резины к ней обычно прибавляют антиокислители (ароматические амины, особенно различные нафтиламины) в количестве 0.25—1.5%, которые ослабляют окисление каучука (рис. 182).

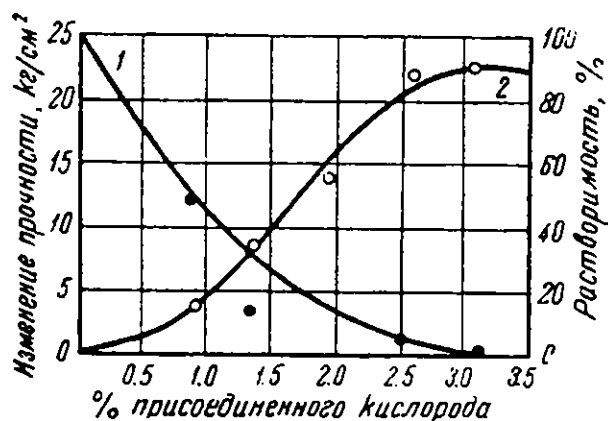


Рис. 181. Изменение прочности и растворимости при окислении каучука.²³²

1 — растворимость; 2 — прочность

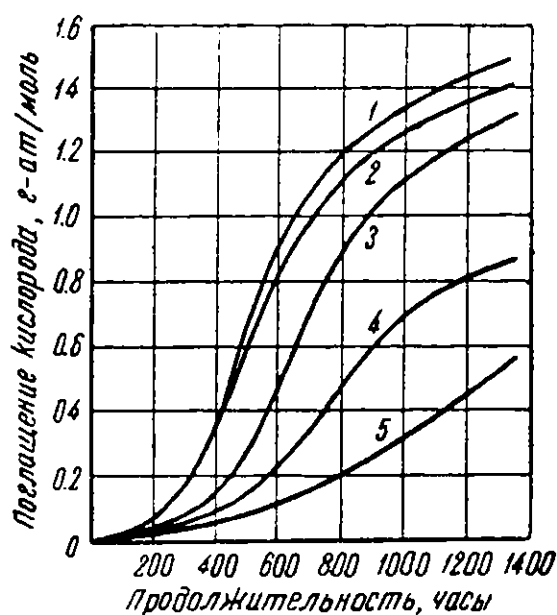


Рис. 182. Влияние противостарителей на ход окисления каучука.²³⁰

1 — без противостарителя; 2 — добавка 0.5% гексаметиленetetрамина; 3 — добавка 3% гексаметиленetetрамина; 4 — добавка 0.5% резорцина; 5 — добавка 3% резорцина

В деструкции каучука при мастикации окисление играет большую роль. В отсутствие кислорода процесс деструкции при обработке на вальцах значительно уменьшается.¹⁸⁸

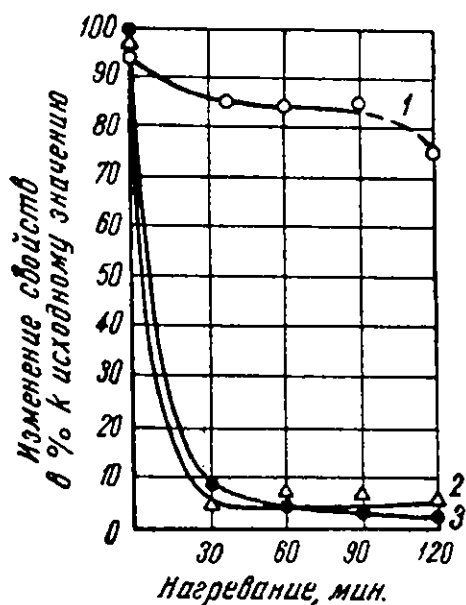


Рис. 183. Изменение свойств каучука при нагревании.²³¹

1 — непределельность; 2 — растворимость в бензоле; 3 — хлороформенный экстракт

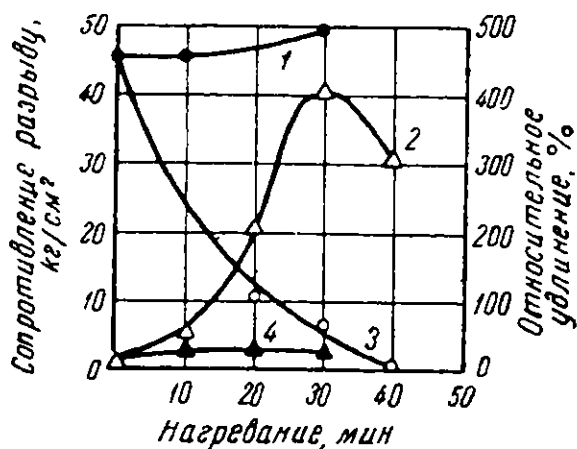


Рис. 184. Изменение свойств каучука при нагревании.²³²

сопротивление разрыву { 4 — азот
2 — воздух
относительное удлинение { 1 — азот
3 — воздух

При нагревании каучука происходит изменение его химических и физических свойств, как это видно из рис. 183 и 184. При нагревании до более высоких температур (200° и выше) он деполимеризуется и образует изопрен, дипентен и другие низкомолекулярные углеводороды.

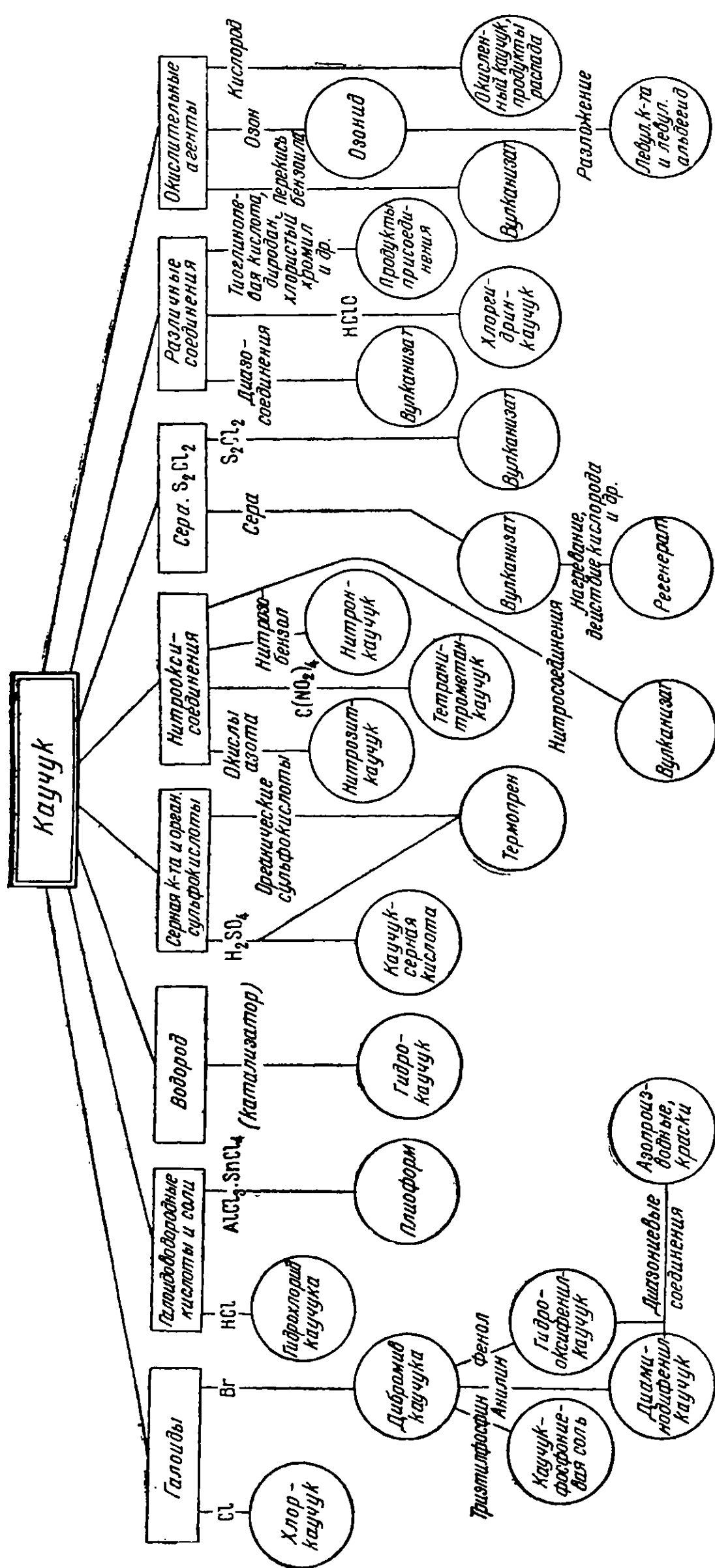


Рис. 185. Схема основных химических превращений каучука²³³

При нагревании каучука под давлением происходит его полимеризация. Этот процесс ускоряется в присутствии кислот и хлоридов металлов и приводит к образованию циклического изомеризованного каучука (плиоформа). Каучук может быть гидрирован в присутствии катализаторов, образуя насыщенный гидрокаучук,¹⁸⁹ такой же, как и при гидрировании гутаперчи.

Каучук присоединяет галоиды. Продукты присоединения — твердые вещества, которые при нагревании становятся пластичными. Хлорированный каучук находит практическое применение (торнезит, пергут, тегофан, аллопрен, дартекс).

Каучук дает и многие другие реакции, присущие олефинам: присоединяет галоидоводороды, реагирует с окислами азота, с озоном и др. На рис. 185 изображены основные химические превращения каучука.

В заключение отметим, что каучукоподобное состояние может быть рассматриваемо как двухмерная жидкость (см. стр. 72). Во

время деформации цепи скользят друг относительно друга, и при этом выделяется тепло, как и в жидкости. Оно становится возможным при определенной длине молекулы в интервале температур, когда происходит переход от стеклообразного состояния к жидкому (рис. 186).

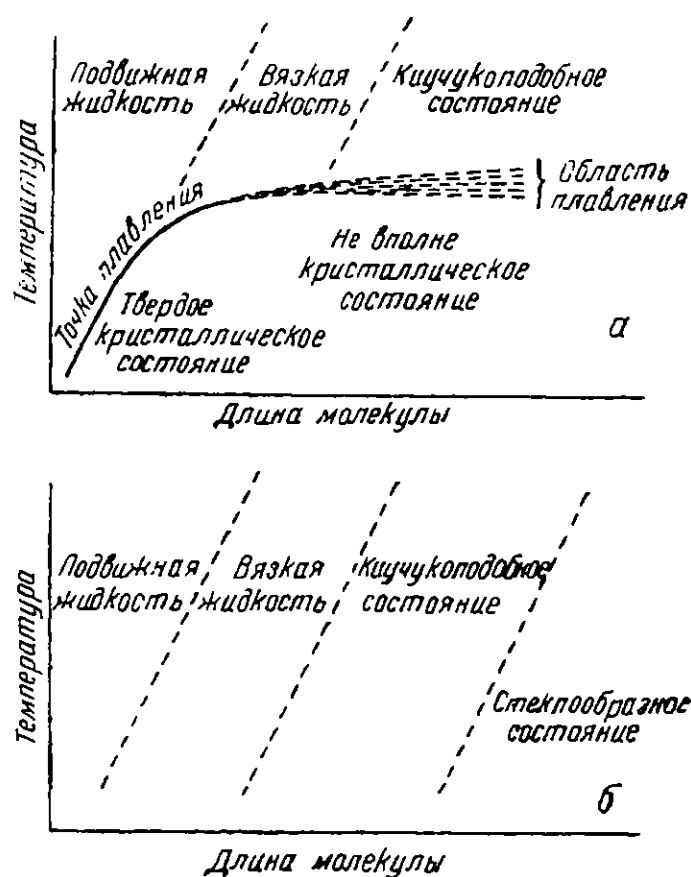
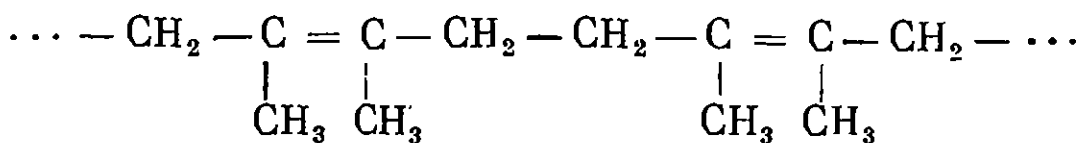


Рис. 186. Каучукоподобное состояние²³⁴

Полидиметилбутадиен

{Поли-[2,3-диметил (бутен-2-илен-1,4)]}



Полидиметилбутадиен получается полимеризацией 2,3-диметилбутадиена при комнатной температуре в течение нескольких дней.¹⁹⁰

Полимер представляет собой мягкий, прозрачный продукт, растворимый в бензоле и других углеводородах и хлорпроизводных. Однако процесс полимеризации может пройти глубже и привести к образованию нерастворимого полимера.

Полимер дает аморфную рентгенограмму при обычной температуре, будучи в растянутом и нерастянутом состоянии; наоборот, при -80° в растянутом состоянии появляется кристаллическая фаза, что отражается на рентгенограмме.

Термополимер имеет регулярное строение; в нем остатки молекул диметилбутадиена связаны друг с другом в положении 1,4. Это

доказано тем, что при разложении озонида был получен ацетонилацетон $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ в количестве, соответствовавшем 80% всего углеродного скелета.

В период войны 1914—1918 гг. полимер диметилбутадиена производился в Германии и применялся для получения эбонита, электроизоляции и других целей.

2. ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫЕ

Полихлоропрен

{Поли-[2-хлор(бутен-2-илен-1,4)]}



Полихлоропрен получается полимеризацией хлоропрена (2-хлорбутадиена).¹⁹¹ Последний образуется в результате присоединения хлористого водорода к винилацетилену в присутствии солей меди. Полимеризация хлоропрена и его гомологов и аналогов может быть осуществлена в эмульсии.

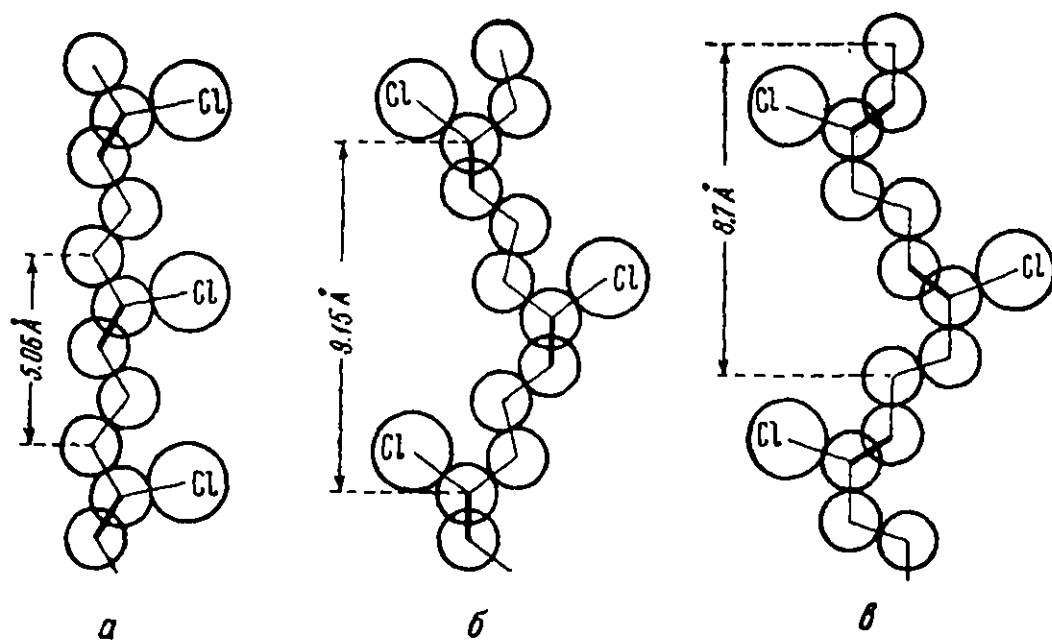


Рис. 187. Пространственная конфигурация различных типов каучуков

а и в — транс-конфигурация; б — цис-конфигурация

В зависимости от условий полимеризации полимер является либо вязким либо твердым эластичным веществом и весьма напоминает каучук. По своему строению он, подобно полибутадиену, относится к ряду гутаперчи и является транс-изомером (рис. 187).¹⁹² Полихлоропрен имеет молекулярный вес 100 000—300 000. Он более устойчив к действию углеводородов (бензин, масло), чем каучук. Удельный вес его 1.27. Размягчается при 70—90°. На рис. 188 и 189 показана рентгенограмма хлоропрена.

Полихлоропрен с наполнителями может применяться для изготовления изделий, устойчивых к маслам и углеводородам. При озонировании полихлоропрена и последующем разложении озонида была получена янтарная кислота с выходом свыше 90%. Это свидетельствует о том, что не менее

95% всех структурных единиц связано в 1,4-положении, что подтверждается и результатами окисления.¹⁷²

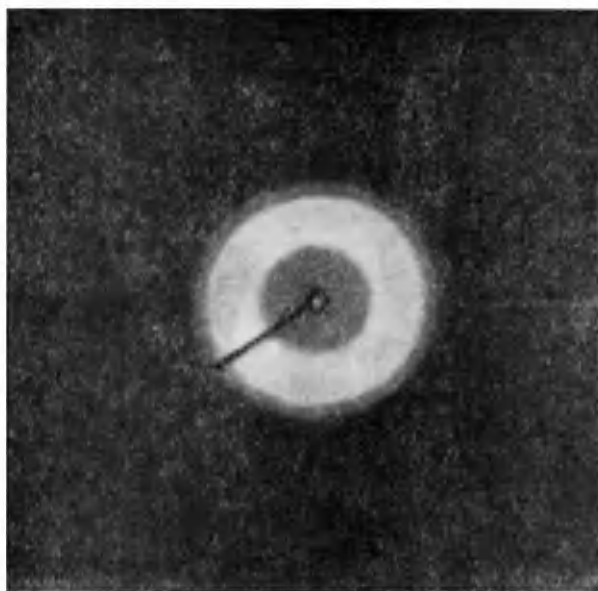


Рис. 188. Рентгенограмма нерастянутого полихлоропрена

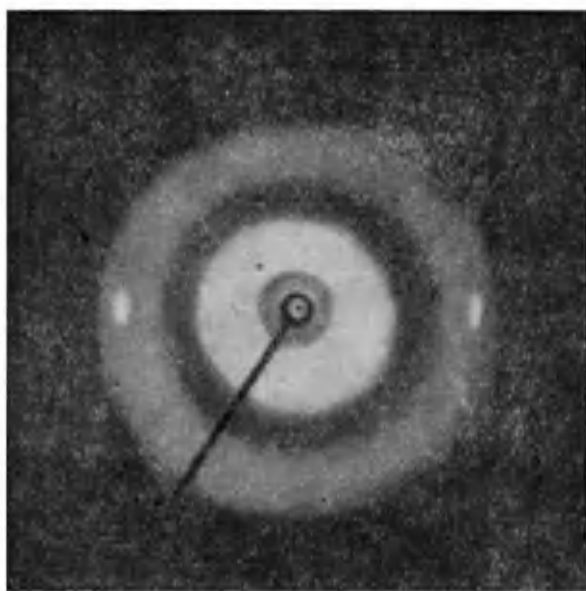


Рис. 189. Рентгенограмма растянутого полихлоропрена

Полимеры других замещенных бутадиенов

Кроме описанных выше полимеров бутадиена, изопрена, диметилбутадиена и хлоропрена, известно большое число полимеров замещенных бутадиенов.

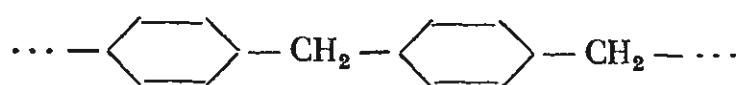
В связи с тем большим интересом, который имеют для техники каучукоподобные материалы, эта область усиленно исследовалась. Были получены многочисленные полимеры из бутадиенов, содержащих разное число заместителей в различных положениях. Ниже в табл. 123 приведен перечень описанных в литературе полимеров различных замещенных диенов.

В. КАРБОЦЕПНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ЦИКЛАМИ В ЦЕПИ

1. УГЛЕВОДОРОДЫ

Полифениленметил

{Поли(фениленметил)}



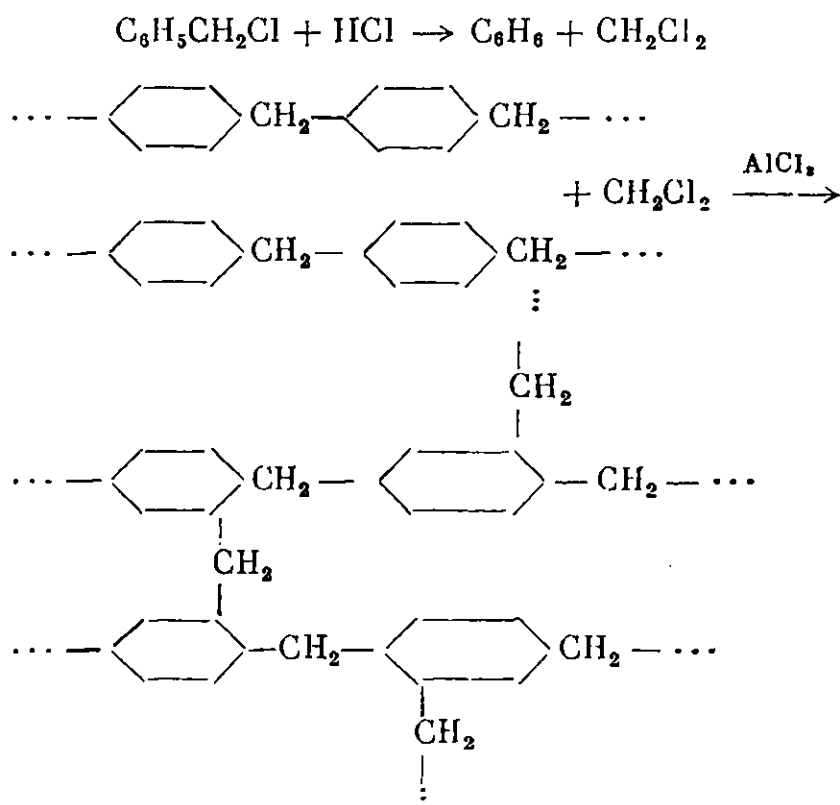
Полифениленметил получается в результате поликонденсации хлористого бензила в присутствии таких катализаторов, как хлористый алюминий, хлорное железо, хлористый цинк и др.^{197, 198}

Полифениленметил представляет собой твердый коричневого цвета продукт, растворимый в бензоле и других углеводородах. Следует отметить, что продукт, полученный в присутствии хлористого алюминия, в отличие

Полимеры различных замещенных диенов

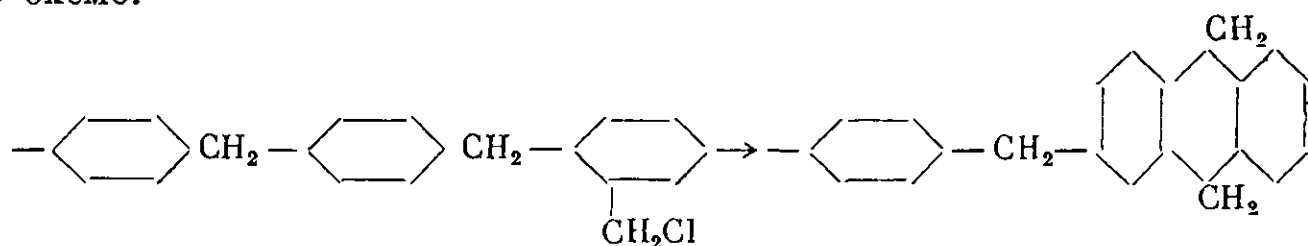
Название мономера	Формула	Ссылка на литературу
Гексадиен-2,4	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	193
2-Фенилбутадиен-1,3	$\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	
2,3-Дифенилбутадиен-1,3	$\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}=\text{CH}_2$	
1,3-Дифенилбутадиен-1,3	$\text{CH}=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\underset{\text{C}_5\text{H}_5}{\text{C}}=\text{CH}_2$	
Циклогексадиен-1,3	$\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ $\text{CH}_2 \text{ ————— } \text{CH}_2$	195
2,3-Дихлорбутадиен-1,3	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{C}}-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH}_2$	192
2-Бромбутадиен-1,3	$\text{CH}_2=\underset{\text{Br}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	194
2-Иодбутадиен-1,3	$\text{CH}_2=\underset{\text{I}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	192
1-Хлорбутадиен-1,3	$\text{CH}=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	
2-Хлор-3-метилбутадиен-1,3	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{C}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$	196
1-Метил-2-хлорбутадиен-1,3	$\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}=\text{CH}_2$	191
1, 2, 3-Трихлорбутадиен-1,3	$\text{CH}=\underset{\text{Cl}}{\text{C}}-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH}_2$	
1, 2-Диметил-3-хлорбутадиен-1,3	$\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH}_2$	
1-Этил-2-хлорбутадиен-1,3	$\text{CH}=\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}=\text{CH}_2$	
1-Бутил-2-хлорбутадиен-1,3	$\text{CH}=\underset{\text{C}_4\text{H}_9}{\text{C}}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}=\text{CH}_2$	191
1-Гептил-2-хлорбутадиен-1,3	$\text{CH}=\underset{\text{C}_7\text{H}_{15}}{\text{C}}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}=\text{CH}_2$	

от других катализаторов, нерастворим. Это зависит от возможности протекания трехмерной поликонденсации по следующей схеме: ¹⁹⁸



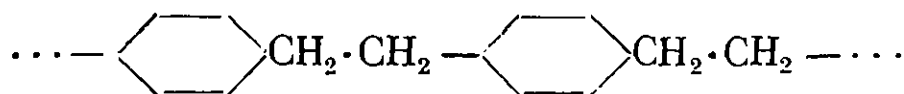
Другие катализаторы не способны вызывать реакцию хлористого метилена с бензолом и поэтому не дают трехмерных полимеров.

Полимеры имеют молекулярный вес 2000—3000. Более высокомолекулярных продуктов получить не удастся, вероятно, вследствие остановки роста цепи из-за образования на конце цепи дигидроантраценового кольца по схеме: ¹⁹⁸



При сухой перегонке полифениленметил разлагается, образуя антрацен, толуол и кокс. ²⁰⁰

Полифениленэтил {Поли(фениленэтил)}



Полифениленэтил получается в результате поликонденсации 1,2-дихлорэтана с бензолом в присутствии хлористого алюминия. ¹⁹⁹

В зависимости от соотношения исходных веществ может быть получен как растворимый, линейный продукт, так и трехмерный, сетчатый. В табл. 124 приведены данные, показывающие влияние соотношения исходных веществ на свойства полимера. ¹⁹⁹

Как видно из этой таблицы, растворимые полимеры образуются лишь при избытке бензола. Они хорошо растворимы в бензоле, дихлорэтани и других растворителях.

При соотношении исходных веществ, близком к эквимолекулярному, образуется нерастворимый, похожий на губку продукт.

Полифениленэтил получается также при поликонденсации дифенилэтана, происходящей при нагревании последнего с хлористым

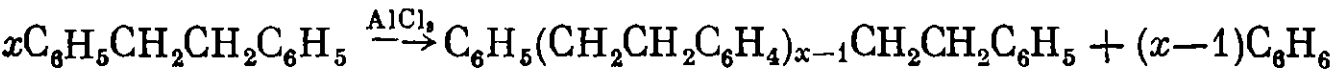
Таблица 124

Влияние соотношения дихлорэтана и бензола на выход и свойства получаемого полифениленэтила

№ по пор.	Количество взятого в реакцию дихлорэтана, г	Молярное отношение бензола к дихлорэтану	Получено дифенилэтана, г	Выход дифенилэтана по дихлорэтану, % от теории	Получено продуктов полимеризации (смолы), г	Выход смолы, % от теории	Удельная вязкость 4%-ного раствора смолы в бензоле	Молекулярный вес смолы
1	25	13.5	31.4	68.3	6.2	23.6 *	0.0833	1217
2	50	6.7	50.0	54.3	23.3	44.4 *	0.0842	1274
3	100	3.35	68.0	37.0	83.0	79.0 *	0.0872	1293
4	200	1.68	37.2	12.0	162.0	77.2 *	0.1435	2099
5	300	1.10	0	0	209.0	66.4 **	Получается нерастворимый в бензоле продукт	
6	400	0.84	0	0	267.0	76.1 **		
7	500	0.67	0	0	300.0	85.5 **		

* Выход по дихлорэтану.
** Выход по бензолу.

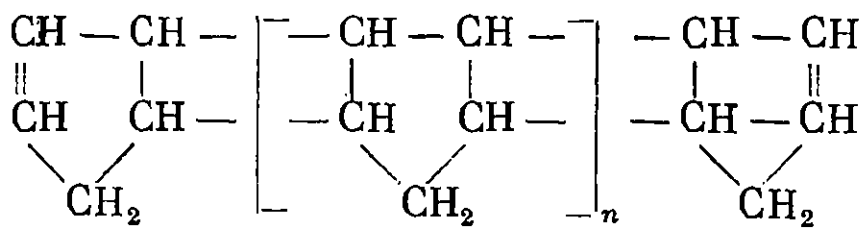
алюминием. ²⁴⁷ При этом имеет место реакция «переалирирования», протекающая по уравнению:



Полифениленэтил представляет густое вязкое масло или вазелиноподобный продукт.

При окислении полифениленэтила получается терефталевая кислота. ¹⁹⁹

Полициклопентадиен



Полициклопентадиен получается при полимеризации циклопентадиена. ²⁰¹

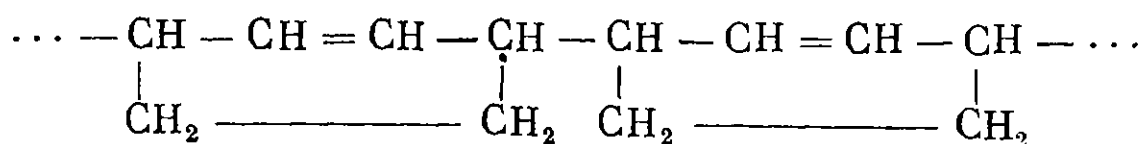
В зависимости от коэффициента полимеризации свойства полимеров сильно изменяются (табл. 125).

Таблица 125

Свойства полимеров циклопентадиена

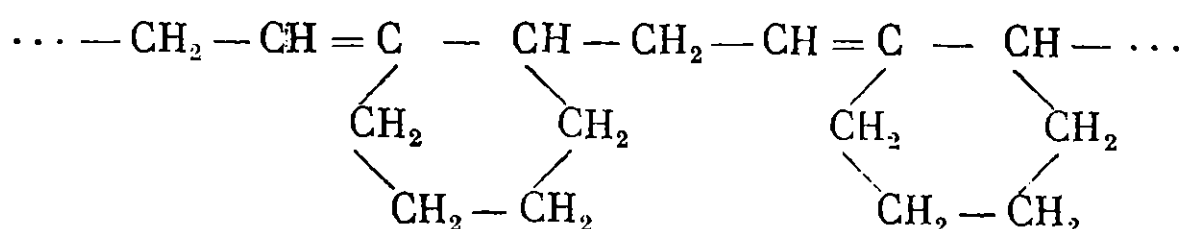
Соединение	Т. пл., °С
Димер	{ 32.5 (α-форма) 19.5 (β-форма)
Тример	60
Тетрамер	188—190
Пентамер	270
Полимер	Разлагается выше 300°

Полициклогексадиен



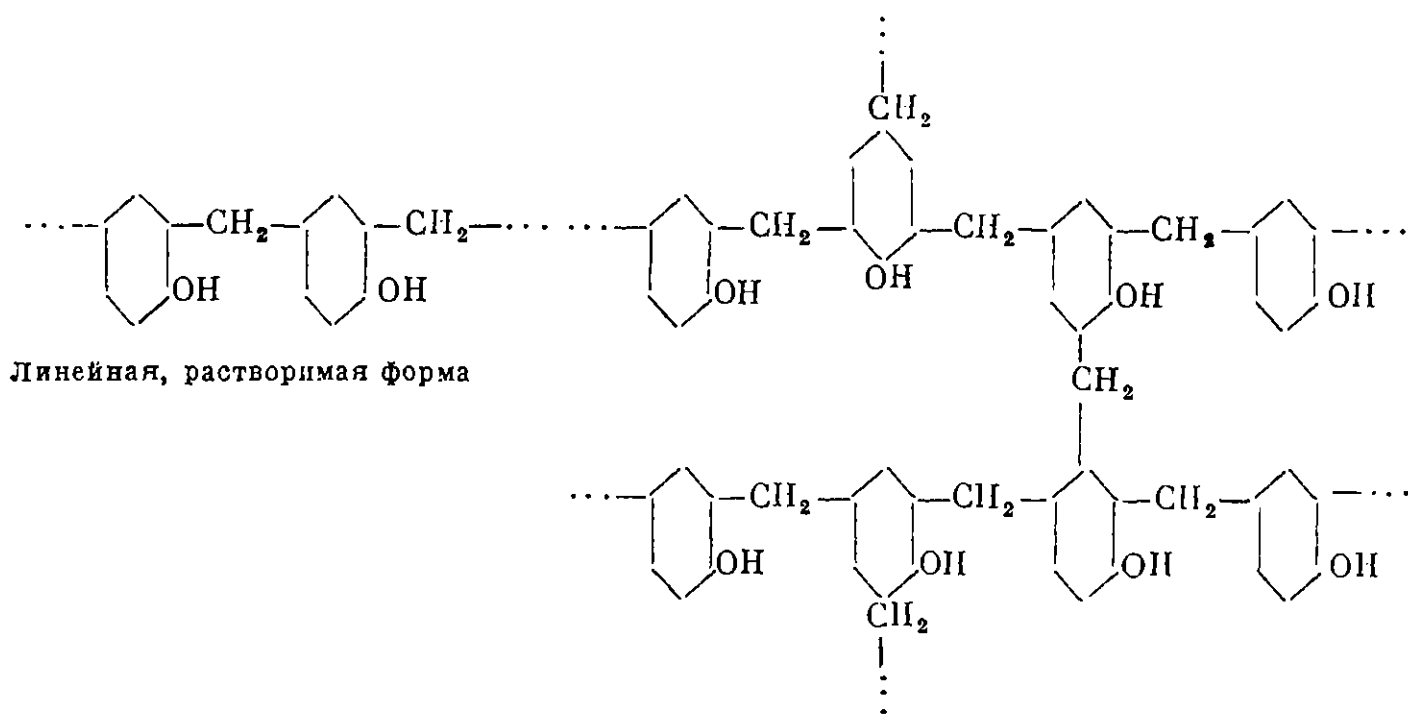
Полициклогексадиен получается при полимеризации циклогексадиена.¹⁹⁵ Полициклогексадиен представляет собой твердое каучукоподобное вещество, растворимое в бензоле и других углеводородах.

Поливинилциклогексен



Поливинилциклогексен получается при полимеризации винилциклогексена-1.²⁰²

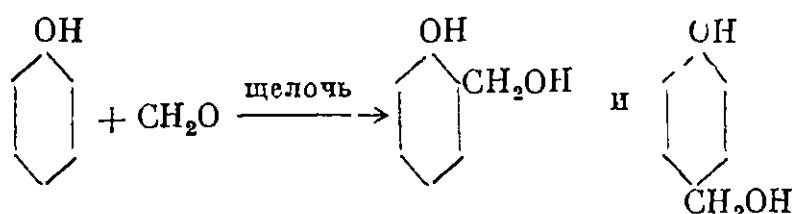
2. ФЕНОЛЫ

Фенолформальдегидная смола
{Поли[окси(фенилметил)]}

Линейная, растворимая форма

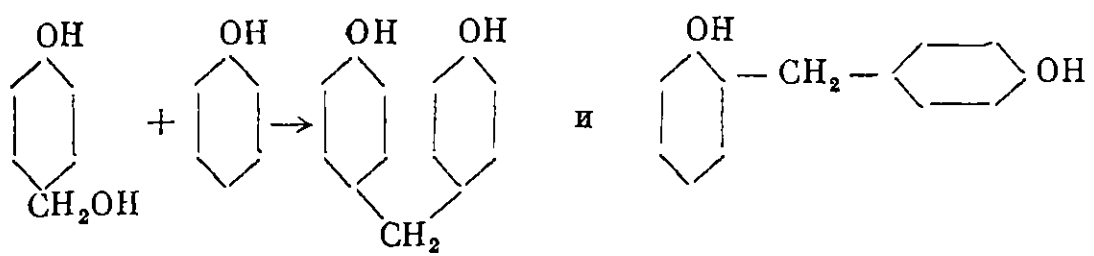
Трехмерная, неплавкая и нерастворимая форма

Фенолформальдегидные смолы* получают при поликонденсации фенола с формальдегидом в присутствии кислот или щелочей.²⁰³ Реакция конденсации протекает через промежуточную стадию образования смеси метилольных производных фенола по схеме:



* Для желающих познакомиться подробнее с фенолформальдегидными смолами рекомендуем книгу Г. С. Петров, Б. Н. Рутонский, И. П. Лосев, Технология синтетических смол и пластических масс. Госхимиздат, М.—Л., 1946.

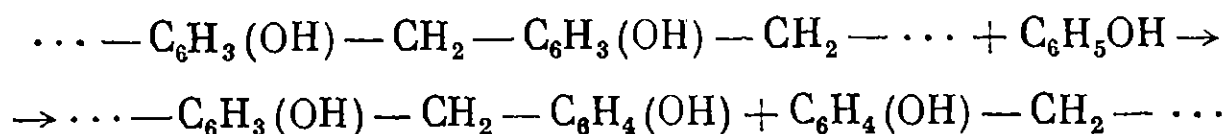
Эти метилольные производные способны конденсироваться далее с фенолом:



Как показал Вавшейдт,²⁰⁵ резольная смола может быть превращена в новолачную смолу при нагревании с 15-кратным количеством фенола в присутствии соляной кислоты. После отгонки избытка фенола с водяным паром была получена новолачная смола с молекулярным весом 1223 (по Расту), содержащая 16.32% метилольных групп (по Верлею).

Резит, т. е. неплавкая и нерастворимая трехмерная смола, может быть снова превращен в растворимое состояние посредством деструкции щелочами или фенолами. Так, Петров²⁰⁶ нашел, что при действии 10%-ного раствора едкого натра при 180—190° под давлением резит деструктировался на 60%, а 40% его было выделено в виде термореактивной смолы.

Рядом исследователей было установлено, что резиты и резитолы, т. е. смолы в стадии В и С, переходят в раствор при длительном нагревании с фенолом, циклогексаноном, циклогексанолом, крезолом или нафтолом. При этом происходит деструкция молекулы с разрывом метиленовых связей и разрушением трехмерной структуры,²⁰⁷ т. е. имеет место разрушение лабильных углерод-углеродных связей. Схема превращения, повидимому, следующая:



Процесс превращения резолы в резит можно контролировать по изменению бромного числа экстрагируемых низкомолекулярных частей смолы. Рутовский и Стальникова дали уравнение общего вида²⁰⁸

$$y = A + B \lg x,$$

где y — бромное число;

A и B — константы, зависящие от температуры и характеристики смолы;
 x — время нагревания в часах.

Теплота реакции образования фенолформальдегидной смолы, получаемой из 5 молей фенола и 4 молей формальдегида в присутствии 0.2 % (от веса фенола) соляной кислоты (уд. в. 1.19), была определена Мищенко и Купфером. Тепловой эффект был равен 159 кал на 1 г исходного фенола. При пересчете на вступивший в реакцию фенол тепловой эффект составлял 186 ± 2 кал/г.²⁰⁹

Фенолформальдегидные смолы находят широчайшее применение в технике. Новолачные смолы применяются для изготовления лаков или для прессования с добавкой гексаметилентетрамина.

Резольные смолы служат для изготовления различных изделий, как литых, так и прессованных, чаще всего с наполнителями. При нагревании резолы превращаются в резиты, сохраняя форму того объема, в котором это превращение произошло.

Другие фенолальдегидные смолы

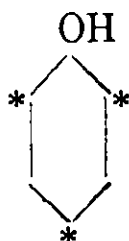
Кроме формальдегида, для конденсации с фенолами могут применяться и другие альдегиды: фурфурол, ацетальдегид, пропионовый, масляный, бензойный и др. Среди них наибольшее значение имеет фурфурол. Смолы из фенола и фурфурола весьма сходны по своим свойствам с фенолформальдегидными смолами, отличаясь от последних главным образом более темной окраской.

Для конденсации с фенолом были применены следующие альдегиды: ацетальдегид,²¹⁰ пропионовый,²¹¹ масляный,²¹¹ бензойный альдегиды,²¹² фурфурол,²¹³ акролеин.²¹⁴

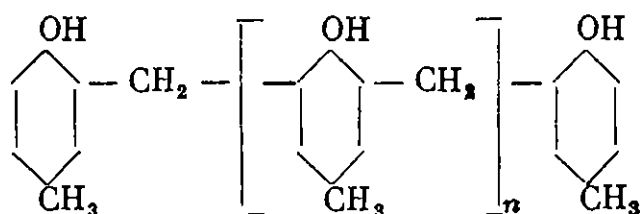
Продукты конденсации гомологов и производных фенола с формальдегидом и другими альдегидами

Гомологи и производные фенола, так же как и сам фенол, способны к конденсации с формальдегидом и другими альдегидами.

Однако при этом существенную роль играет положение заместителей. В молекуле фенола имеется три атома водорода, могущих замещаться при этой реакции



Эти атомы обозначены крестиками. Поэтому, если имеется заместитель в мета-положении, то он обычно делает подвижные атомы водорода еще более активными и способными к замещению. Примерами этого рода являются резорцин, мета-крезол и другие соединения, которые конденсируются с формальдегидом легче, чем фенол, иногда даже при обычной температуре, без нагревания. Наоборот, если заместитель находится в орто- или пара-положении, то в молекуле фенола остаются только два способных замещаться атома водорода. Вследствие этого конденсация с формальдегидом приводит к образованию линейных молекул, не способных переходить в неплавкую и нерастворимую форму (стадию С). Примером такого рода является продукт конденсации пара-крезола с формальдегидом, имеющий такое строение:



Ниже в табл. 127 приведены описанные в литературе примеры поликонденсации гомологов и производных фенола с различными альдегидами.

Таблица 127

Продукты конденсации гомологов и производных фенола с различными альдегидами

Название фенола	Название альдегида	Свойства продукта	Ссылка на литературу
п-Крезол	Формальдегид	Плавится	19
о-Крезол	»	»	
м-Крезол	»	Неплавкий	
Трикрезол	»	»	
1, 3, 5-Ксиленол	Ацетальдегид	»	215
1, 3, 4-Ксиленол	Формальдегид	»	
п-трет. Бутилфенол	»	Плавится	
п-трет. Амилфенол	»	»	
Гексилфенол	»	»	216
Оксидифенил	»	»	205
Гидрохинон	»	»	217
»	Бензальдегид	»	217

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Густавсон. ЖРФХО 16, 98 (1884).
2. E. Bamberger, F. Tschirner. Ber. 33, 955 (1900).
3. Е. И. Орлов. ЖРФХО 40, 1142, 1588 (1908); Б. В. Ерофеев. Усп. хим. 17, 370 (1948).
4. F. Fischer, H. Tropisch. Ber. 60, 1330 (1937).
5. H. Pichler. Angew. Chem. 51, 412 (1932).
6. H. Staudinger, M. Brunner, W. Feisst. Helv. Ch. Acta 13, 827 (1930).
7. К. А. Андрианов. В сб. «Высокомолекулярные соединения», М., 1946, вып. 5, стр. 13.
8. J. Bertram, R. Kürsten. J. prakt. Chem. [2] 51, 325 (1895).
9. R. B. Richards. Trans. Far. Soc. 42, 10, 20 (1949).
10. F. Hahn, M. Macht, D. Fletscher. Ind. Eng. Chem. 37, 529 (1945).
11. C. W. Bunn. Trans. Far. Soc. 35, 482 (1939); C. W. Bunn, T. C. Aliosk. Там же 45, 317 (1945).
12. C. W. Bunn. Trans. Far. Soc. 41, 317 (1945).
13. K. H. Meyer, A. Van der Wyck. Helv. Ch. Acta 20, 1313 (1937).
14. К. А. Андрианов. В сб. «Высокомолекулярные соединения», М., 1946, вып. 5, стр. 13.
15. Д. А. Кардашев, Н. С. Лезнов, В. П. Нуждина. Хим. пром. № 2, 5 (1945).
16. Pechukas, Strain, Dial. Mod. Plastics 20, 101 (1943).
17. Д. А. Кардашев. В сб. «Высокомолекулярные соединения», М., 1946, вып. 5, стр. 9.
18. А. Кракау. ЖРФХО 10, 238 (1878).
19. Л. А. Ваншейдт, А. Г. Итенберг, В. Михайлова. ЖОХ 12, 489 (1942).
20. H. Stobbe, J. Rosnjak. Ann. 371, 259 (1909); R. Rummeger. Ber. 66, 218, 1107 (1935).
21. С. Медведев, П. Цейтлин. ЖФХ 18, 13 (1944).
22. П. П. Шорыгин, Н. В. Шорыгина. ЖОХ 5, 555 (1935).
23. А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев. В сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». М.—Л., 1949, стр. 56.
24. П. О. Пауэрс. Синтетические смолы и каучуки. М.—Л., 1948, стр. 155.
25. Б. Н. Рutowский. Хим. пром. № 1—2, 36 (1944).
26. F. L. Gorwud. Nature 143, 640 (1939).
27. Г. Штаудингер. Высокомолекулярные органические соединения. М.—Л., 1935, стр. 186.
28. H. Staudinger, W. Heuer. Ber. 67, 1164 (1934).
29. R. Signer. Z. phys. Chem. (A) 150, 257 (1930); R. Signer, H. Gross. Там же A (165), 161 (1933); Trans. Far. Soc. 32, 296 (1936); V. Z. Daubs. Kolloidschr. 68, 110 (1934); H. Staudinger. Высокомолекулярные соединения. М.—Л., 1935, стр. 165.
30. A. J. Weith. Ind. Eng. Chem. 32, 1301 (1940).
31. А. Ватинов, П. Кобeko, Ф. Марей. ЖФХ 16, 106 (1942).
32. Я. Б. Зельдович. Каучук и резина № 7, 4 (1940).
33. Б. Н. Рutowский, В. П. Парини. Пром. орг. хим. 7, 80 (1940).
34. Б. Н. Рutowский, Г. С. Гончаров. Ж. пр. хим. 14, 542 (1941).
35. С. Н. Ушаков. Ж. пр. хим. 17, 52 (1944).
36. T. Alfrey. J. Am. Chem. Soc. 68, 299 (1946).
37. T. Alfrey. J. Am. Chem. Soc. 68, 2464 (1946).
38. H. Staudinger, K. Frey, P. Garbsch, S. Wehrli. Ber. 62, 2317 (1929).
39. H. Staudinger, A. Steinhof. Ann. 517, 35 (1935).
40. C. S. Marvel, D. W. Hein. J. Am. Chem. Soc. 70, 1895 (1948).
41. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, М. Д. Бесчастнова. Труды МХТИ имени Д. И. Менделеева, 1948.
42. П. П. Шорыгин, Н. В. Шорыгина. ЖОХ 9, 845 (1939).
43. C. S. Marvel, N. S. Moon. J. Am. Chem. Soc. 62, 45 (1940).
44. П. П. Шорыгин, Н. В. Шорыгина. ЖОХ 5, 555 (1935).
45. C. S. Marvel, C. G. Overberger, R. E. Allen, J. H. Saunders. J. Am. Chem. Soc. 68, 736 (1946).
46. C. S. Marvel, R. E. Allen, C. G. Overberger. J. Am. Chem. Soc. 68, 1088 (1946).
47. R. L. Frank, C. E. Adams, R. E. Allen, R. Sander, P. V. Smith. J. Am. Chem. Soc. 68, 1365 (1946).

48. C. S. Marvel, C. G. Overberger. J. Am. Chem. Soc. **67**, 2250 (1945).
49. C. S. Marvel, C. G. Overberger, R. E. Allen, H. W. Johnston, J. H. Saunders, J. D. Young. J. Am. Chem. Soc. **68**, 861 (1946).
50. C. S. Marvel, J. H. Saunders, C. G. Overberger. J. Am. Chem. Soc. **68**, 1085 (1946).
51. C. S. Marvel, C. G. Overberger. J. Am. Chem. Soc. **68**, 2106 (1946).
52. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, И. П. Краковная. ЖОХ **20** (1950).
53. G. F. Inskeep, R. Deanin. J. Am. Chem. Soc. **69**, 2237 (1947).
54. R. H. Wiley, N. R. Smith. J. Am. Chem. Soc. **70**, 1560 (1948).
55. R. H. Wiley, N. R. Smith, J. Polymer Science **3**, 444 (1948).
56. С. Н. Ушаков, П. А. Матузов. Ж. пр. хим. **17**, 538 (1944).
57. А. А. Берлин. В сб. «Высокомолекулярные соединения», Госхимиздат, М., вып. 8, 1949, стр. 24.
58. G. W. Bachman, L. L. Lewis. J. Am. Chem. Soc. **69**, 2022 (1947).
59. А. М. Бутлеров. ЖРФХО **5**, 187, 302 (1873); **8**, 279, 351 (1876); **9**, 38 (1877); **11**, 197 (1879); **14**, 199 (1882).
60. С. В. Лебедев, Е. П. Филоненко. ЖРФХО **57**, 127 (1925).
61. С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянский. ЖРФХО **61**, 2175 (1929); **62**, 1052, (1930).
62. С. В. Лебедев, Ю. А. Боргман. ЖОХ **5**, 1595 (1935); R. M. Thomas, W. J. Sparks, P. K. Frolich, M. Otto, M. Mueller-Sunradi. J. Am. Chem. Soc. **62**, 276 (1940); R. M. Thomas, J. E. Lightbown, W. J. Sparks, P. K. Frolich, E. V. Murphra. Ind. Eng. Chem. **32**, 1283 (1940).
63. R. Brill, F. Holle. Naturwiss. **26**, 12 (1938).
64. И. Остромысленский. ЖРФХО **48**, 1679 (1916).
65. K. Dziejowski, L. Leyko. Ber. **47**, 1679 (1914); K. Dziejowski, L. Dolinski. Ber. **48**, 1917 (1916).
66. J. Jones. Brit. Plastics **18**, N 206, 286 (1946).
67. А. И. Лазарев, М. Ф. Сорокин. Хим. пром. № 5, стр. 22 (1947).
68. G. S. Whitby, J. R. Katz. J. Am. Chem. Soc. **50**, 1160 (1928).
69. H. Staudinger, H. Johner, G. Schiemann, V. Wiederheim. Helv. Ch. Acta **12**, 962 (1929).
70. Н. И. Смирнов. Синтетические каучуки. М., 1949, стр. 345, 347; П. О. Пауэрс. Синтетические смолы и каучуки. М.—Л., 1948, стр. 214—221.
71. V. Regnault. Ann. Chim. phys. [2] **69**, 151 (1838).
72. И. М. Остромысленский. ЖРФХО **48**, 1114, 1142 (1916).
73. В. В. Коршак, В. А. Замятина. Ж. пр. хим. **14**, 803 (1941).
74. П. И. Павлович. В сб. «Труды первой и второй конференций по высокомолекулярным соединениям». М.—Л., 1945, стр. 22.
75. П. О. Пауэрс. Синтетические смолы и каучуки. М.—Л., 1948, стр. 126—133.
76. C. S. Marvel, J. H. Samrel, M. F. Roy. J. Am. Chem. Soc. **61**, 324 (1939).
77. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская. Усп. хим. **14**, 395 (1945).
78. S. D. Douglas, W. N. Stoors. Ind. Eng. Chem. **28**, 1152 (1936).
79. И. Остромысленский. ЖРФХО **44**, 204, 213, 240 (1912); **47**, 1915 (1915).
80. C. S. Marvel, E. H. Riddle. J. Am. Chem. Soc. **62**, 2666 (1940).
81. N. S. Goggin, R. D. Lowry. Ind. Eng. Chem. **33**, 327 (1942).
82. C. Harries. Ann. **395**, 216 (1913).
83. H. Staudinger, M. Brunner, W. Feisst. Helv. Ch. Acta **13**, 805 (1930).
84. М. Львов. Ber. **11**, 1258 (1878).
85. И. Остромысленский. ЖРФХО **48**, 1136, 1150 (1916).
86. M. M. Renfrew, E. E. Lewis. Ind. Eng. Chem. **38**, 870 (1946).
87. W. T. Miller, A. L. Dittman, R. L. Ehrenfeld, M. Prober. Ind. Eng. Chem. **39**, 333 (1947).
88. W. O. Herrmann, W. Haendel. Ber. **60**, 1658 (1927).
89. И. Джонс. В сб. «Высокомолекулярные соединения». Госхимиздат, М., 1945, вып. 4, стр. 68.
90. С. Н. Ушаков, Р. К. Гавурина и Х. В. Цубина. В сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 182.
91. В. В. Коршак, В. А. Замятина. Ж. пр. хим. **14**, 809 (1941).
92. С. Н. Ушаков. Четвертая конференция по высокомолекулярным соединениям. Тезисы докладов. Изд. АН СССР, М.—Л., 1946, стр. 15.

93. F. Halle, W. Hofmann. *Naturwiss.* **23**, 770 (1935).
94. C. S. Marvel, C. E. Denoon. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1045 (1938).
95. В. В. Коршак, В. А. Замятина. *Изв. АН СССР, ОХН* **1946**, 111.
96. W. H. Carothers, G. E. Kirby. *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 1588 (1932).
97. J. T. Clark, E. R. Blont. *J. Polymer Science* **1**, 419 (1946).
98. Б. Н. Рutowский, А. А. Берлин, К. Забырина. *ЖОХ* **11**, 550 (1941).
99. А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский. *ЖОХ* **13**, 1 (1943).
100. В. В. Коршак, В. А. Замятина. *ЖОХ* **15**, 950 (1945).
101. М. Ф. Шостаковский. *Изв. АН СССР, ОХН* **1943**, 156; *ЖОХ* **13**, 674 (1943).
102. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская. *ЖОХ* **17**, 122 (1947).
103. H. Staudinger, A. Schwalbach. *Ann.* **488**, 8 (1931).
104. K. G. Blaikie, R. N. Grozier. *Ind. Eng. Chem.* **28**, 1155 (1936).
105. С. С. Медведев. *Acta physicochim.* **13**, 565 (1940).
106. L. Misch, L. E. R. Picken. *Z. phys. Chem.* (13), **36**, 398 (1937).
107. J. R. Katz. *Kolloidzshr.* **53**, 51 (1930).
108. J. D. Jones, J. Zomleter, K. Hawkins и др. *J. org. Chem.* **9**, 500 (1944).
109. D. D. Reynold, W. O. Kenyon. *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 911 (1947).
110. А. И. Лазарев, М. Ф. Сорокин. *Хим. пром.* № 5, 154 (1946).
111. J. Jones. *Brit. Plast.* **7**, 286 (1946).
112. J. von Braun, G. Kirschbaum. *Ber.* **52**, 2261 (1920).
113. K. H. Meyer, H. Hopff. *Ber.* **54**, 2274 (1921).
114. K. H. Meyer. *Natural and Synthetic High Polymers*, N. Y., 1942, стр. 50; Interscience publishers, 1942, стр. 118—119.
115. D. D. Keimolds, W. O. Kenyon. *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 911 (1947).
116. C. S. Marvel, C. L. Levesque. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 280 (1938).
117. C. S. Marvel, E. H. Riddle, J. O. Corner. *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 92 (1942).
118. C. S. Marvel, C. L. Levesque. *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 3234 (1939).
119. Б. Н. Рutowский, А. Дмитриева. *Ж. пр. хим.* **14**, 535 (1941).
120. Б. Н. Рutowский, Н. Якобсон. *Ж. пр. хим.* **14**, 528 (1941);
Б. Н. Рutowский, Г. С. Гончаров. *Ж. пр. хим.* **14**, 542 (1941).
121. H. Staudinger, H. W. Kohlschütter. *Ber.* **64**, 2091 (1931).
122. W. Kern. *Z. phys. Chem.* (A) **181**, 249 (1938).
123. Г. Штаудингер. *Высокомолекулярные органические соединения*. ОНТИ, Л., 1935, стр. 347.
124. G. W. A. Kahlbaum. *Ber.* **13**, 2348 (1880); **18**, 2108 (1885).
125. H. T. Neher. *Ind. Eng. Chem.* **28**, 267 (1936).
126. Б. Н. Рutowский, Н. Я. Парлашкевич. *Акриловые смолы, их получение, свойства и применение*. Изд. МХТИ им. Менделеева, 1940.
127. D. E. Strain. *Ind. Eng. Chem.* **30**, 345 (1938); там же **39**, 540 (1940).
128. *Ind. Eng. Chem.* **28**, 1160 (1936).
129. Л. Верещагин, В. Деревницкая, З. Роговин. *ЖФХ* **22**, 233 (1947).
130. D. E. Strain, R. G. Kennelly, H. R. Dittwar. *Ind. Eng. Chem.* **31**, 382 (1939).
131. Б. Н. Рutowский, А. М. Шур. *Хим. пром.* № 7—8, 6 (1949).
132. C. Moirer. *Bull. Soc. chim.* (3) **9**, 386, 413, 424 (1893).
133. R. A. Moll и др. *Ind. Eng. Chem.* **34**, 284 (1942).
134. Б. А. Догадкин. *Химия и физика каучука*. Госхимиздат, М., 1947, стр. 373.
135. А. Е. Арбузов. *Усп. хим.* **13**, 253 (1944).
136. C. S. Marvel, J. C. Cowan. *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 3156 (1939).
137. С. В. Лебедев. *ЖОХ* **3**, 699 (1933); Патент СССР 24393 (1931).
138. И. И. Остромысленский. *ЖРФХО* **47**, 1472, 1505 (1915).
139. Б. В. Бызов. *Ж. пр. хим.* **6**, 1074 (1933).
140. H. S. Norman. *Oil and Gas Journ.* **38**, 9 (1940).
141. И. И. Остромысленский. *ЖРФХО* **47**, 1488 (1915).
142. С. В. Лебедев. *ЖРФХО* **42**, 949, 958 (1910).
143. K. Ziegler, K. Bähr. *Ber.* **61**, 253 (1928); K. Ziegler. *Rub. Chem. Techn.* **11**, 560 (1938); А. Д. Абкин, С. С. Медведев. *ЖФХ* **13**, 705 (1939).
144. С. В. Лебедев. *Жизнь и труды*. ОНТИ, Химтеорет, 1938.
145. Н. И. Смирнов. *Синтетические каучуки*. Госхимиздат, М.—Л., 1949, стр. 18.
146. Б. А. Догадкин. *Химия и физика каучука*. Госхимиздат, М., 1947, стр. 357—405.

147. Н. Д. Зелинский, О. К. Богданова, А. П. Щеглова. Ж. пр. хим. **15**, 128 (1942).
148. И. И. Остромысленский. ЖРФХО **47**, 1453, 1472, 1928 (1925).
149. А. Д. Зайончковский. Каучук и резина № **3**, 18 (1941).
150. С. С. Воюцкий. Коллоидная химия синтетических латексов. Гизлегпром, М.—Л., 1946.
151. Г. Коблянский. Труды Гос. опытного завода СК литеры Б. Синтетический каучук, книга IV, стр. 91.
152. Ю. Марклина. Каучук и резина № **10**, 27 (1937).
153. Б. Догадкин. ЖОХ **15**, 177 (1945).
154. И. И. Жуков, И. Я. Поддубный, А. В. Лебедев. В сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 251.
155. В. Комаров, С. Вальтер. Синтетический каучук **10**, 11 (1936).
156. А. Пасынский, Т. Гатовская. ЖФХ **20**, 715 (1946).
157. H. Staudinger, K. Fischer. J. prakt. Chem. **157**, 158 (1940).
158. А. Я. Дришберг, Ш. Н. Толант, Б. М. Фундылер. В сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 172.
159. И. Жуков и др. Синтетический каучук № **4**, 4 (1936); Б. А. Догадкин. Химия и физика каучука. Госхимиздат, М., 1947, стр. 379.
160. Б. А. Догадкин. Химия и физика каучука. Госхимиздат, М., 1947, стр. 299.
161. Б. Бызов. ЖРФХО, **53**, 166 (1922).
162. Б. Догадкин, М. Фельдштейн. Каучук и резина № **12**, 12 (1939); А. Зайончковский. Каучук и резина № **4—5**, 26 (1940); № **3**, 18 (1941).
163. Б. Догадкин. Химия и физика каучука. Госхимиздат, М., 1947, стр. 377.
164. А. Я. Павлушина. Каучук и резина № **3**, 57 (1939).
165. С. В. Лебедев. ЖРФХО **41**, 1818 (1909); **42**, 726 (1910); **43**, 1124 (1911).
166. А. И. Якубчик, А. А. Васильева, В. М. Жабина. Ж. пр. хим. **17**, 107 (1944).
167. R. Pummerer. Kautschuk № **10**, 149 (1934).
168. R. Hill, J. R. Lewis, J. L. Simonsen. Trans. Far. Soc. **35**, 1067 (1939).
169. Е. Н. Алексеева. ЖОХ **2**, 15 (1939).
170. Н. Д. Зелинский, И. Б. Раппопорт. Изв. АН СССР, ОХН **1940**, 5.
171. C. Harries. Ber. **48**, 1198 (1915).
172. Б. А. Догадкин. Химия и физика каучука. Госхимиздат, М., 1947, стр. 30.
173. W. H. Carothers. Trans. Far. Soc. **31**, 39 (1935).
174. M. G. Bouchardat. C. r. **89**, 1117 (1879); И. Л. Кондаков. Синтетический каучук, его гомологи и аналоги. Юрьев, 1912.
175. R. H. Meyer, H. Mark. Ber. **61**, 1939 (1928).
176. C. Harries. Ber. **37**, 2708 (1904); **38**, 3985 (1905).
177. R. Pummerer. Kautschuk **8**, 149, (1934); Rub. Chem. Techn. **11**, 7 (1938).
178. S. D. Gehman, W. Osterhout. Rub. Chem. Techn. **9**, 273 (1936).
179. L. Hock. Kolloidzshr. **35**, 40 (1924).
180. A. J. A. Vanda, L. Misch. J. Chem. Phys. **8**, 127 (1940).
181. Б. Догадкин, И. Соболева, М. Архангельская. В сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 362.
182. E. O. Kraemer. Advances in Coll. Science **2**, 226 (1946).
183. Б. А. Догадкин. Химия и физика каучука. Госхимиздат, М., 1947, стр. 412.
184. Там же, стр. 298—299.
185. K. H. Meyer, W. Hohenemser. Helv. Ch. Acta **18**, 1061 (1935).
186. D. Spence, J. Young. Kolloidzshr. **11**, 28 (1912).
187. K. H. Mark, C. Ferri. Helv. Ch. Acta **19**, 694 (1936); C. Ferri. Там же **20**, 88 (1937).
188. B. D. Porritt. Trans. Far. Soc. **16**, 81 (1921).
189. H. Staudinger. Ber. **57**, 1203 (1924).
190. И. Л. Кондаков. J. prakt. Chem. **62**, 166 (1900); Ученые записки Юрьевского университета, **3**, 1902; Синтетический каучук, его гомологи и аналоги, Юрьев, 1912.
191. W. H. Carothers. Ind. Eng. Chem. **26**, 30 (1934).
192. W. H. Carothers, J. Williams, A. M. Collins, J. E. Kirby. J. Am. Chem. Soc. **53**, 4203 (1931).
193. G. S. Whitby, W. Gallay. Can. J. Research **6**, 280 (1932).
194. R. Burk. Ind. Eng. Chem. **30**, 1054 (1938); Усп. хим. **8**, 83 (1939).

195. Н. Д. Зелинский, Я. И. Денисенко, М. С. Эвентова, С. Н. Хромов. Синтетический каучук № 4, 11 (1933).
196. J. A. Nieuwland, W. S. Calcott, F. B. Downing, A. S. Carter. J. Am. Chem. Soc. **53**, 4197 (1931).
197. С. Н. Ушаков, А. В. Кон. Ж. пр. хим. **3**, 69 (1930).
198. В. В. Коршак, Н. Н. Лебедев, М. А. Циперштейн. ЖОХ **19**, 683 (1949).
199. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, А. В. Харчевникова. ДАН СССР **56**, 170 (1947); ЖОХ, **18**, 189 (1948).
200. Д. А. Кардашев. Ж. хим. пром. № 2 (1941).
201. H. Staudinger, A. Rheiner. Helv. Ch. Acta **7**, 23 (1924); H. Staudinger, H. A. Bruson. Ann. **447**, 97 (1926).
202. Н. Д. Зелинский, Л. Ф. Верещагин. Изв. АН СССР, ОХН **1945**, 44.
203. Г. С. Петров, Б. Н. Рutowский, И. П. Лосев. Технология синтетических смол и пластических масс. Госхимиздат, М., 1946, стр. 53.
204. А. А. Ваншейдт. В сб. «Труды первой и второй конференций по высокомолекулярным соединениям». М., 1945, стр. 20.
205. Там же, стр. 21.
206. Г. С. Петров, Б. Н. Рutowский, И. П. Лосев. Технология синтетических смол и пластических масс. Госхимиздат, М., 1946, стр. 64.
207. Там же, стр. 66—67.
208. Там же, стр. 70.
209. Там же, стр. 73.
210. А. А. Ваншейдт, А. Г. Итенберг, В. С. Шифрина. ЖОХ **12**, 500 (1942).
211. А. И. Луньяк. ЖРФХО **36**, 301 (1905); **40**, 466 (1908).
212. И. П. Лосев, М. С. Акутин, В. Н. Котрелев. Ж. пр. хим. **13**, 916, 926 (1940).
213. А. Е. Порай-Кошиц, Н. А. Кудрявцев, Б. Е. Машкилейзон. Ж. пр. хим. **6**, 685 (1933).
214. Г. С. Петров, Б. Н. Рutowский, И. П. Лосев. Технология синтетических смол и пластических масс. Госхимиздат, М., 1946, стр. 100.
215. И. П. Лосев, Г. С. Петров. Введение в химию искусственных смол и пластических масс. ОНТИ, М., 1938, стр. 132.
216. К. А. Андрианов. Технология органических электроизолирующих материалов. М., 1941, стр. 107.
217. П. П. Шорыгин. ЖРФХО **39**, 1094 (1907).
218. А. Л. Клебанский, В. Г. Васильева. J. pr. Chem. **144**, 251 (1936).
219. G. S. Whitby, L. R. Katz. J. Am. Chem. Soc. **50**, 1162 (1928).
220. Б. А. Догадкин. Физика и химия каучука. Госхимиздат, М., 1947, стр. 394.
221. Там же, стр. 378.
222. Там же, стр. 371.
223. С. Д. Геман. Усп. хим. **9**, 1203 (1940).
224. R. E. Burk, O. Grummitt. The Chemistry of large molecules. N. Y., 1947, стр. 200.
225. Б. А. Догадкин. Физика и химия каучука. Госхимиздат, М., 1947, стр. 296.
226. Там же, стр. 295.
227. Там же, стр. 301.
228. Там же, стр. 322.
229. Там же, стр. 140.
230. Там же, стр. 141.
231. Б. А. Догадкин. В сб. «Труды первой и второй конференций по высокомолекулярным соединениям». Изд. АН СССР, М.—Л., 1945, стр. 46.
232. Там же, стр. 45.
233. Б. А. Догадкин. Физика и химия каучука. Госхимиздат, М., 1947, стр. 111.
234. К. В. Бунн. В сб. «Химия больших молекул», под ред. В. А. Каргина, 1948, Сборник 2, стр. 138.
235. Гурвич. ЖРФХО **47**, 827 (1916); **48**, 828 (1917).
236. В. Е. Тищенко, Марга. ЖРФХО **60**, 1009 (1928).
237. В. Е. Тищенко, Рудаков. Ж. пр. хим. № 4 (1933).
238. Рудаков. ЖОХ **15** 75 (1945).
239. Б. Н. Рutowский. ПОХ **3**, № 6 (1937).
240. П. И. Павлович. В сб. «Труды третьей конференции по высокомолекулярным соединениям». Изд. АН СССР, М.—Л., 1948, стр. 39.

241. И. П. Лосев, С. М. Живухин. В сб. «Труды первой и второй конференций по высокомолекулярным соединениям». Изд. АН СССР. М.—Л., 1945, стр. 23.
242. В. В. Коршак, К. К. Самилавская, Н. Д. Довольская. ЖОХ **20** (1950).
243. E. L. Martin. Ам. пат. 2396713; Ch. Abs. **40**, 3936 (1946).
244. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, М. Ф. Шостаковский. ЖОХ **14**, 889 (1944).
245. С. В. Лебедев, С. Р. Сергиенко. ЖОХ **5**, 1839 (1935).
246. А. Абкин, С. Медведев. Trans. Far. Soc. **23**, 286 (1936); ЖОХ **13**, 705 (1939).
247. В. В. Коршак, Г. С. Колесников. ДАН СССР, **70**, 700 (1950).
248. И. И. Остромысленский. Каучук и его аналоги. М., 1913, стр. 83.

Глава XI

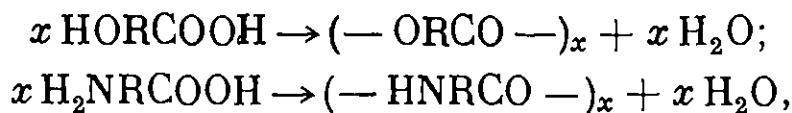
ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Гетероцепными соединениями мы будем называть те высокомолекулярные соединения, которые имеют цепь макромолекулы, состоящую не только из одних атомов углерода, но, в отличие от карбоцепных соединений, содержащую также атомы других элементов (кислорода, азота, серы, кремния и др.).

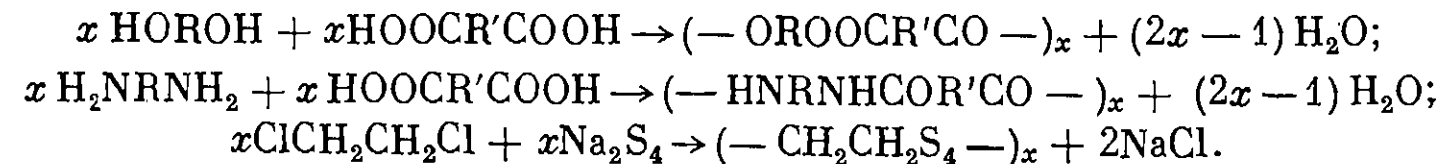
Гетероцепные соединения представляют большой класс высокомолекулярных соединений, включающий многочисленных представителей, содержащих в целом как различные атомы других элементов (гетероатомы) в различных сочетаниях с переменным числом углеродных атомов, так и имеющих разнообразные заместители.

К этому классу относятся такие природные соединения, как целлюлоза, белки, инулин, а также различные синтетические продукты, как полиэфир, полиамиды, полиангидриды и многие другие, играющие большую роль в жизни животных и растений и имеющие огромное применение в различных отраслях промышленности.

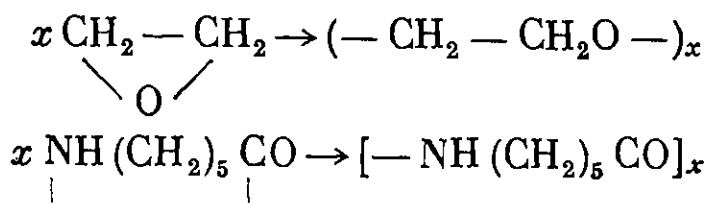
Основным способом получения гетероцепных соединений является реакция поликонденсации различных бифункциональных соединений, содержащих в своей молекуле две различные группы, например, оксикислот, аминокислот и т. п.



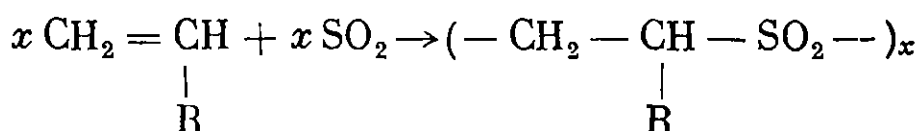
или поликонденсация различных бифункциональных соединений с другими бифункциональными веществами, как дикарбоновых кислот с гликолями, диаминами и т. п., а также дигалоидопроизводных с полисульфидами щелочных металлов.



Гетероцепные высокомолекулярные соединения могут быть получены также посредством полимеризации таких гетероциклических соединений, как окись этилена, этиленимин, капролактамы, капролактон и т. п.



Третьим способом получения является реакция совместной полимеризации таких соединений, как двуокись серы с олефинами, диизоцианаты с гликолями или диаминами и т. д.



Гетероцепные соединения представляют класс веществ весьма разнообразных по строению и многочисленных по числу представителей. Помимо большого числа природных соединений этого типа в настоящее время известно очень много гетероцепных синтетических соединений, отличающихся рядом интересных свойств и нашедших практическое применение. Хотя синтетические методы для получения веществ этого класса еще только начинают развиваться, но уже сейчас можно предвидеть в недалеком будущем огромный прогресс в области синтеза различных форм гетероцепных соединений. Для полной характеристики значения гетероцепных соединений необходимо отметить ту исключительную роль, которую они играют в жизни живой клетки, являясь то скелетным материалом (целлюлоза), то запасом питательных веществ (крахмал, инулин), то составляя основу материального субстрата живой клетки (белок).

Гетероцепные высокомолекулярные соединения можно разбить на группы в зависимости от числа и природы заместителей, входящих в состав цепи. Это будут соединения с атомами кислорода в цепи, с атомами азота, серы и т. п.

Отдельные группы гетероцепных линейных соединений приведены в табл. 128.

1. ПРОСТЫЕ ПОЛИЭФИРЫ

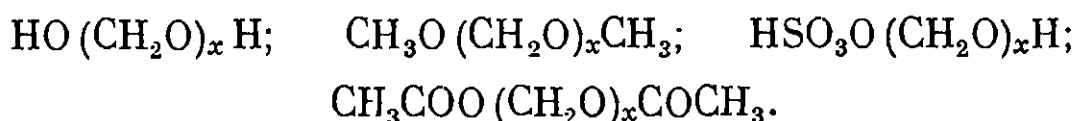
Параформальдегид

{Поли (оксиметилен)}



Полиоксиметилен впервые был получен Бутлеровым¹ в результате поликонденсации иодистого метилена с окисью серебра, а также при полимеризации формальдегида в различных условиях. Последняя реакция исследовалась и другими учеными.²

Полиоксиметилен известен также под названием параформальдегида. При полимеризации формальдегида в присутствии таких веществ, как метиловый спирт, серная кислота, уксусный ангидрид, образуются полимеры, имеющие на концах цепи, вместо гидроксильных, группы, соответствующие взятому растворителю, например:



Полиоксиметилен является кристаллическим веществом и дает отчетливую рентгенограмму. Он может образовать волокна.³

Гетероцепные высокомолекулярные соединения

Группа	Подгруппа	Представители		Фермула основного звена
		Название		
		рациональ- ное	обычное	
Кислород- содержащие соединения	Простые эфиры	Поли(окси- метилен)	Параформ	$-\text{OCH}_2-$
		Поли(окси- этилен)	Полиэти- леноксид, полиэтилен- гликоль	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$
	Сложные эфиры	Поли(окси- капрои- лен-1,7)	Поликапро- лактон	$-\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$
		Поли(эти- ленадици- нат)	Полиэфир	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$
Серусодер- жащие соединения	Полисуль- фиды	Поли(тио- этилен)	Тиокол	$-\text{SCH}_2\text{CH}_2-$
Азотсодер- жащие соединения	Полиамины	Поли(ами- ноэтилен)	Полиэти- ленимин	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$
	Полиамиды	Поли(ами- нокапрои- лен-1,7)	Поликапро- лактамы	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$
		Поли(гекса- метилен- адиамид)	Полиамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$
	Полигидра- зоны	Поли(диа- цетилдифе- нилдигид- разон)	Полигид- разон	$\text{=NNH} \langle \text{ } \rangle \langle \text{ } \rangle \text{NHN}=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_3 \text{CH}_3$
	Кремнийсо- держащие соединения	Полисили- коны	Поли[ди- алкил(си- локсиды)]	Полисили- коны

С увеличением молекулярного веса полимеры становятся менее раство-
римыми, и их упругость пара падает. При нагревании выше 170° поли-
оксиметилен легко деполимеризуется, превращаясь в формальдегид.



Метальдегид получается при полимеризации уксусного альдегида
в присутствии кислот при низкой температуре. Метальдегид представ-

ляет твердое кристаллическое вещество, плавящееся при 246° . Хорошо растворим в горячем хлороформе. Не реагирует с гидроксиламином.²⁵

Полиэтиленоксид, полиэтиленгликоль

{Поли (оксиэтилен)}



Полиоксиэтилен получается при полимеризации окиси этилена в присутствии катализаторов.^{4,5} Низкомолекулярные полимеры образуются при отщеплении воды из этиленгликоля.⁶

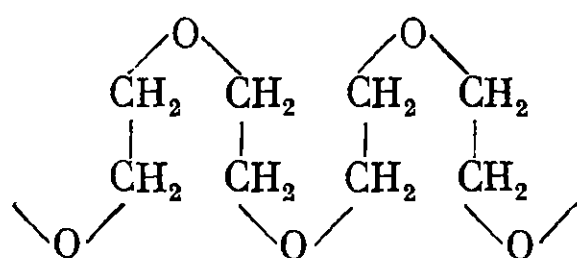
Высшие полимеры являются твердыми веществами, растворимыми в воде и нерастворимыми в эфире, подобно поливинилового спирту. Низшие полимеры растворимы в эфире. В табл. 129 приведены некоторые свойства полиэтиленгликолей.

Свойства полиэтиленгликолей

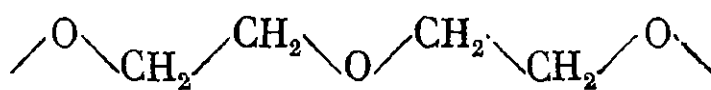
Таблица 129

Молекулярный вес	200	300	400	600	1000	1540	4000	6000
Температура замерзания, $^{\circ}\text{C}$	Переох- лаждение	-15 до 8	4-10	20-25	35-40	40-45	50-55	58-62
Температура вспышки, $^{\circ}\text{C}$	177	196	224	Свыше 232	Свыше 232	Свыше 232	Свыше 246	Свыше 246
Вязкость (по Сейболу) при 99° , сек.	38-41	42-46	45-55	60-70	80-100	100- 150	500- 700	6000- 7500
Удельный вес, d_{20}^{20}	1,12	1,13	1,13	1,13	—	1,15	1,2	—
Растворимость в воде при 20° в % по весу	п о л н а я				70	70	62	50
Сравнительная гигроско- пичность (глицерин 100)	90	70	60	50	30	5	1	1
Агрегатное состояние	ж и д к и й				т в е р д ы й			

Полиоксиэтилен дает рентгенограмму кристаллического вещества с константами: $a = 9.5 \text{ \AA}$, $b = 19.5 \text{ \AA}$, $c = 12.0 \text{ \AA}$, $\beta = 101^{\circ}$, содержащего 36 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ — остатков в элементарной ячейке. Возможны два вида строения цепи:⁷



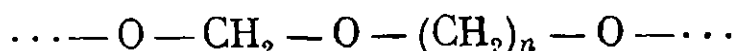
меандровое



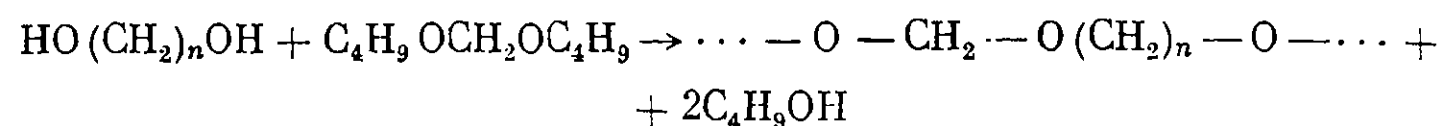
линейное

2. ПОЛИАЦЕТАЛИ

Полиацетали из формальдегида и гликолей



Полиацетали легко образуются при нагревании гликолей с дибутилформалем в присутствии кислых катализаторов (камфоросульфокислоты) при температуре около 150° , согласно уравнению:



В зависимости от природы гликоля имеет место образование либо линейных, либо циклических продуктов. Так, триметиленгликоль и тетраметиленгликоль дают лишь циклические низкомолекулярные ацетали, высшие гликоли дают линейные полимеры, иногда с примесью циклических формалей. Циклические формали могут полимеризоваться при нагревании в присутствии камфоросульфокислоты, и, таким образом, могут быть получены полимеры. Лишь триметиленформаль (шестичленное кольцо) не полимеризуется.

Полимерные формали представляют воскообразные или твердые продукты. Некоторые из них после нагревания в молекулярном кубе способны давать пленки и ориентированные нити.

В табл. 130 приведены известные формали и их характеристики.

Таблица 130

Полиформали

Формула полиформалья	Т. пл., $^\circ\text{C}$	Ссылка на литературу
$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_5-\text{O}-\dots$ полипентаметиленформаль	38—39	7
$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\dots$ полигексаметиленформаль	38	
$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_9-\text{O}-\dots$ полинонаметиленформаль	54—55	
$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{O}-\dots$ полидскаметиленформаль	58—63	
$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_{14}-\text{O}-\dots$ политетрадекаметиленформаль	68—69	
$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_{18}-\text{O}-\dots$ полнооктадекаметиленформаль	71—72	7
$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_3-\dots$ политриэтиленформаль	жидкий сироп	

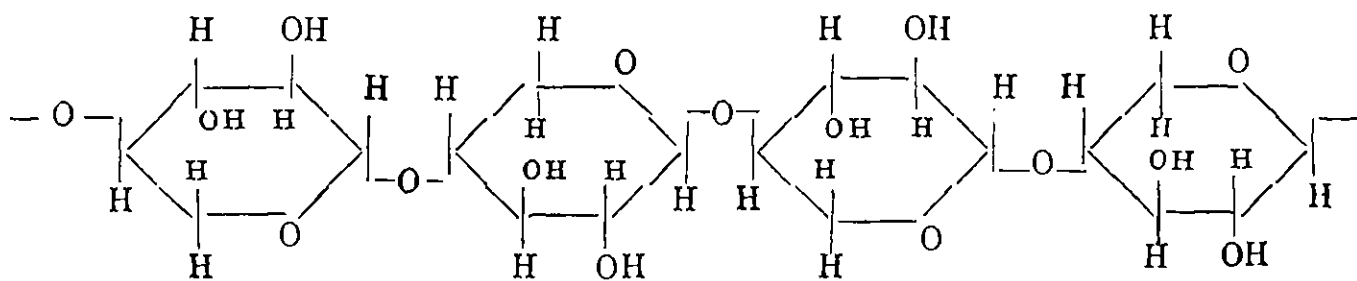
Ацетали с циклическими звеньями

К этой подгруппе относятся такие важные природные соединения, как пентозаны, целлюлоза, крахмал, инулин и др.

Пентозаны

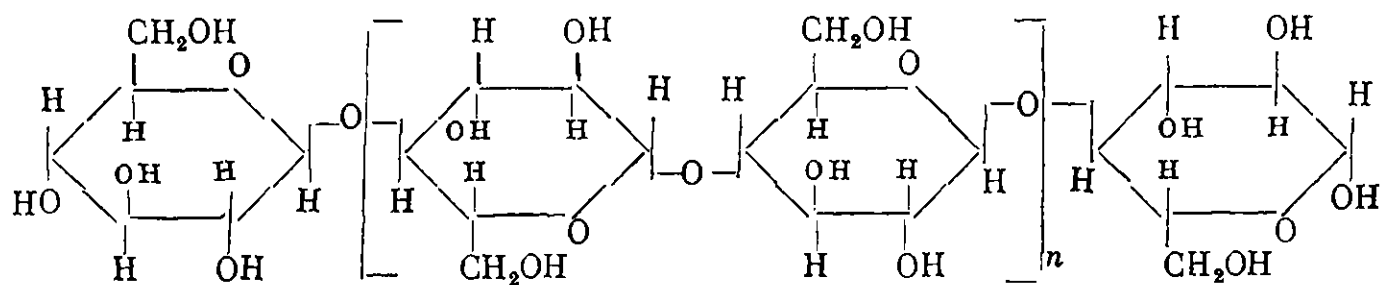
Пентозаны входят в состав природных камедей, а также различных растительных материалов (солома, кукурузная кочерыжка и т. п.).

Они имеют эмпирическую формулу $(C_5H_8O_4)_x$ и являются полимерами, содержащими в своем составе циклические звенья из остатков различных пентоз, главным образом из ксилозы или арабинозы.¹⁰ Строение цепи ксилана показано на следующей схеме:



При гидролизе пентозанов образуются соответствующие пентозы; при кипячении их с соляной кислотой образуется фурфурол. В настоящее время пентозаны используются главным образом для получения фурфурола.⁹

Целлюлоза



Целлюлоза* является природным высокомолекулярным соединением, входящим в состав большинства растительных организмов. Наиболее высоким содержанием целлюлозы (до 97—99%) отличаются волокна хлопка, рами и льна; в древесине содержание целлюлозы составляет в различных сортах 41—53%.

Для получения чистой целлюлозы достаточно из хлопковой ваты удалить жиры, воск и другие примеси посредством экстрагирования органическими растворителями, а затем обработать разбавленной щелочью для удаления пектина. Из древесины целлюлозу выделяют растворением лигнина, гемицеллюлозы и других примесей при помощи щелочи или сульфита натрия.

В растениях целлюлоза образуется, вероятно, посредством поликонденсации большого числа молекул глюкозы или иных продуктов углеводного характера, возникающих в результате сложного и до конца не выясненного процесса ассимиляции растениями углекислоты.

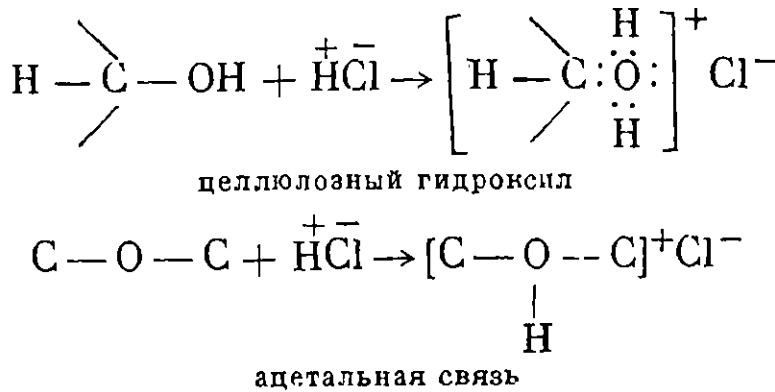
Физические свойства

Целлюлоза обычно представляет твердый, волокнистый материал различной формы. Целлюлоза не плавится, а при нагревании выше 200°

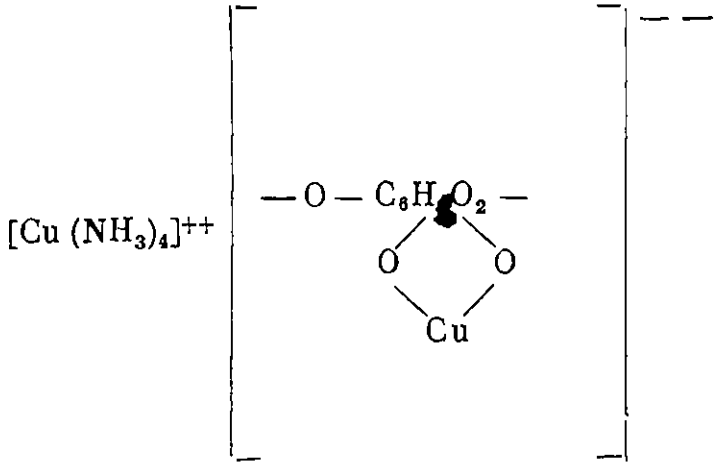
* Для желающих подробнее ознакомиться с целлюлозой рекомендуем книги: П. П. Шорыгин. Химия целлюлозы. М.—Л. 1939.; З. А. Роговин. Новое в химии целлюлозы. М., 1945.

разлагается. Удельный вес целлюлозы равен 1.25. Целлюлоза совершенно нерастворима в органических растворителях. Она растворяется без изменения лишь в медноаммиачном растворе. Кроме того, она растворяется, одновременно гидролизуясь, в концентрированной серной, соляной, фтористоводородной и других кислотах, а также в крепких растворах хлоридов цинка, сурьмы, висмута, титана, олова, ртути.

Растворение целлюлозы в этих реагентах происходит вследствие комплексообразования. С крепкими кислотами образуется оксониевое соединение следующего строения:



С медноаммиачным раствором целлюлоза образует комплексное соединение, в котором медь и целлюлоза связаны в анион по следующей схеме: ¹¹



Целлюлоза дает рентгенограмму и электронограмму, соответствующую жидкости, что указывает на отсутствие кристаллической части в равновесном состоянии. Рентгенограмма, соответствующая кристаллическому

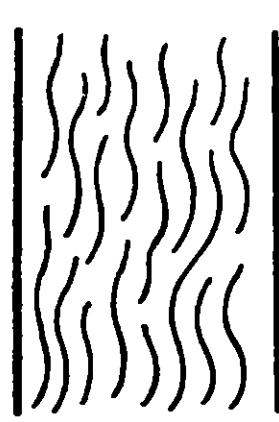


Рис. 190. Схематическое изображение структурно-однородного (анизотропного) гидратцеллюлозного волокна ¹⁴



Рис. 191. Схематическое изображение структурно-неоднородного гидратцеллюлозного волокна ¹⁴

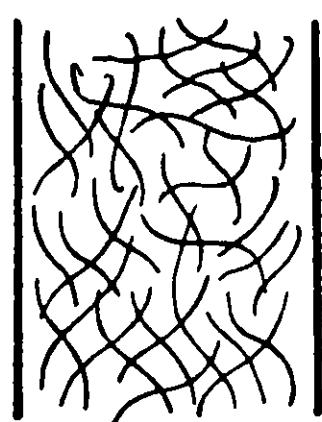


Рис. 192. Схематическое изображение структурно-однородного изотропного гидратцеллюлозного волокна ¹⁴

состоянию, появляется при ориентировании макромолекул целлюлозы. Этот процесс связан с ориентацией отдельных цепей целлюлозы, а не их агрегатов в виде мицелл или локально ориентированных кристаллических участков, поэтому фазовый переход отсутствует.¹²

На рис. 190, 191, 192 изображена схема неупорядоченного, частично упорядоченного и упорядоченного целлюлозного волокна.

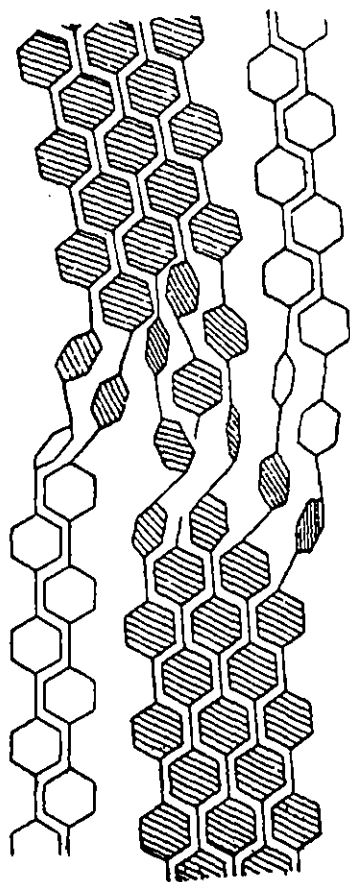


Рис. 193. Схема расположения целлюлозных цепей частью упорядоченных, частью аморфных

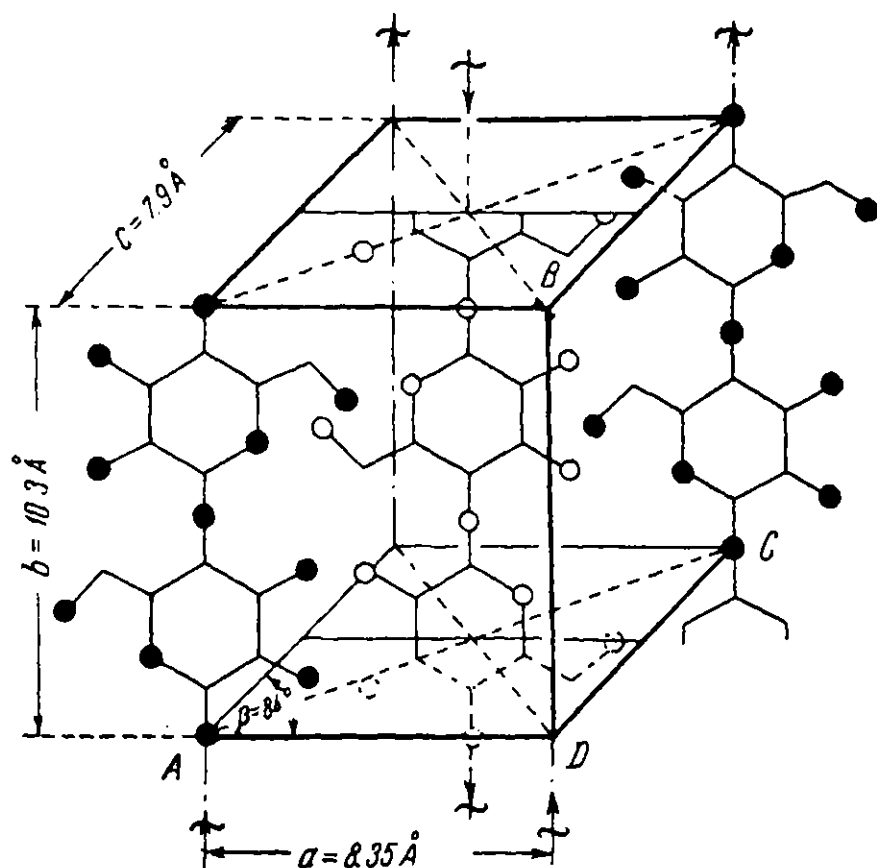


Рис. 194. Кристалл целлюлозы

Период идентичности целлюлозы, вычисленный из ее рентгенограммы, равен

$$b \text{ (вертикальная ось)} = 10.3 \text{ Å}$$

В молекуле целлобиозы остатки глюкозы, связанные попарно в виде остатков целлюлозы, расположены так, как это показано на рис. 193.

Общий вид кристалла целлюлозы дан на рис. 194.

Между отдельными волокнами целлюлозы имеются пустоты, заполненные воздухом, как это видно на рис. 195.

Связь между отдельными макромолекулами целлюлозы осуществляется, повидимому, при помощи водородной связи, как это было установлено на основании изучения спектров поглощения в инфракрасной области. На рис. 196 показана схема водородной связи, осуществляемой как при помощи водородных атомов гидроксильных групп целлюлозы (а), так и за счет адсорбированных молекул воды (б).

Предполагают, что водородные связи осуществляются вдоль оси А в плоскости АВ базисной клетки (рис. 194). В этом случае расстояние между ближайшими взаимодействующими атомами глюкозных остатков в двух параллельных цепях может быть менее 1.7 Å. Более слабые силы

Ван-дер-Ваальса действуют вдоль оси C , где наиболее короткое расстояние между гидроксильными группами параллельных цепей превышает $2.5 \text{ \AA}$.¹³ Энергия водородной связи оценивается в 5 ккал/моль , энергия вандерваальсовских сил в $2\text{—}3 \text{ ккал/моль}$, а энергия главных валентностей в связи $C - O - C$ в $80\text{—}90 \text{ ккал/моль}$. Если учесть, что число водородных связей между отдельными макромолекулами целлюлозы может достигать

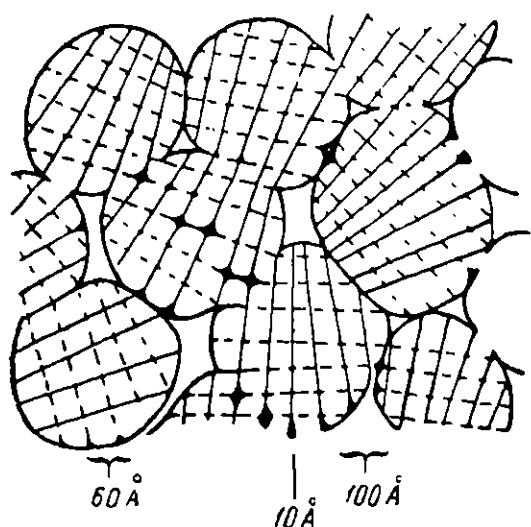


Рис. 195. Поперечное сечение, показывающее пучки цепных молекул и пустоты²⁰¹

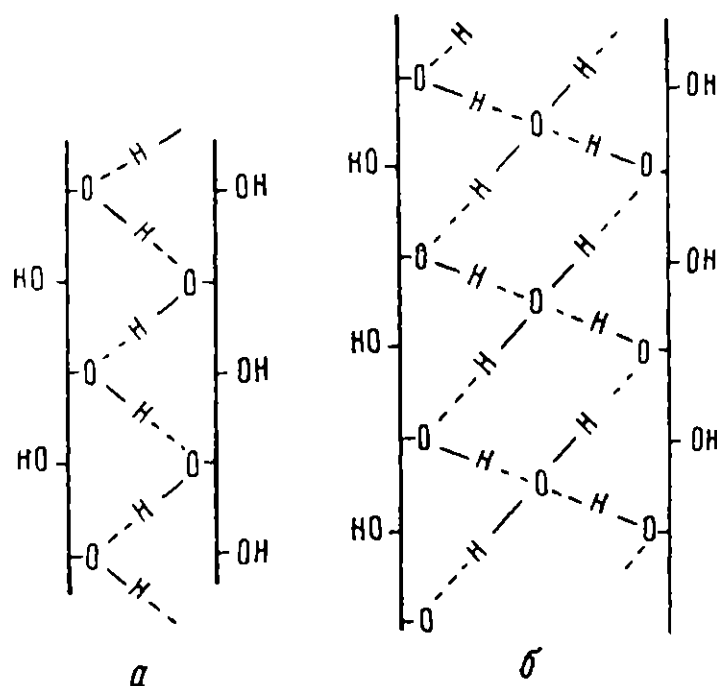


Рис. 196. а — параллельные целлюлозные цепи, соединенные боковой связью через водородные мостики в сухом волокне; б — параллельные целлюлозные цепи, соединенные молекулами воды через водные мостики во влажном волокне

нескольких сотен, то станет ясным, что суммарная энергия дополнительных связей (водородных и вандерваальсовских) может превысить энергию главных валентностей.

Михайлов и Каргин¹⁴ вычислили энергию разрыва целлюлозного волокна и нашли, что она равна 520 кг/мм^2 при условии разрыва волокна со строго параллельным расположением цепей целлюлозы по линии связей $C - O$. Энергия разрыва этого же волокна посредством скольжения отдельных молекул относительно друг друга оказалась равной 3500 кг/мм^2 . Отсюда следует, что разрыв волокна происходит за счет разрыва той части макромолекулы целлюлозы, которая расположена параллельно в волокне. На основании этих расчетов Михайлов и Каргин приходят к выводу, что в пределе прочность волокна целлюлозы может составить 400 г/денье . На самом деле прочность целлюлозных волокон значительно ниже, как это можно видеть из табл. 131.

Прочность связи отдельных цепей друг с другом может сильно меняться при наличии заместителей вследствие изменения степени контакта отдельных целлюлозных цепей, как это видно на рис. 197.

Прочность волокон и пленок из целлюлозы и ее эфиров зависит также и от величины молекулярного веса целлюлозы. Эта зависимость показана¹⁵ на рис. 138.

Целлюлоза имеет различный молекулярный вес в зависимости от способа ее получения и очистки. Наиболее высокомолекулярная природная целлюлоза, содержащаяся в волокнах хлопка, по определению вязкости

Таблица 131

Прочность различных целлюлозных волокон ¹⁴

Волокно	Коэффициент полимеризации	Крепость, г/денье			Удлинение в %		Крепость в сухом состоянии, кг/мм ²
		в сухом состоянии	в мокром состоянии	изменение прочности в мокром состоянии	в сухом состоянии	в мокром состоянии	
Рами	3000	6.76	7.81	+16.0	—	—	—
Хлопок	3000	3.44	3.79	+10.2	8.7	8.9	18.0
Вискозное волокно (упрочненное)	300	5.5	4.6	—15.0	5.0	6.0	77.0
То же	300	3.6	2.5	—31.0	9.0	10.0	50.0
» »	300	3.5	1.9	—44.0	10.0	12.0	49.0
Медноаммиачное	500	1.80	0.9	—50	—	—	—

ее медноаммиачных растворов имеет, по данным Головой и Иванова, ¹⁶ молекулярный вес около 2.5 млн. и коэффициент полимеризации свыше

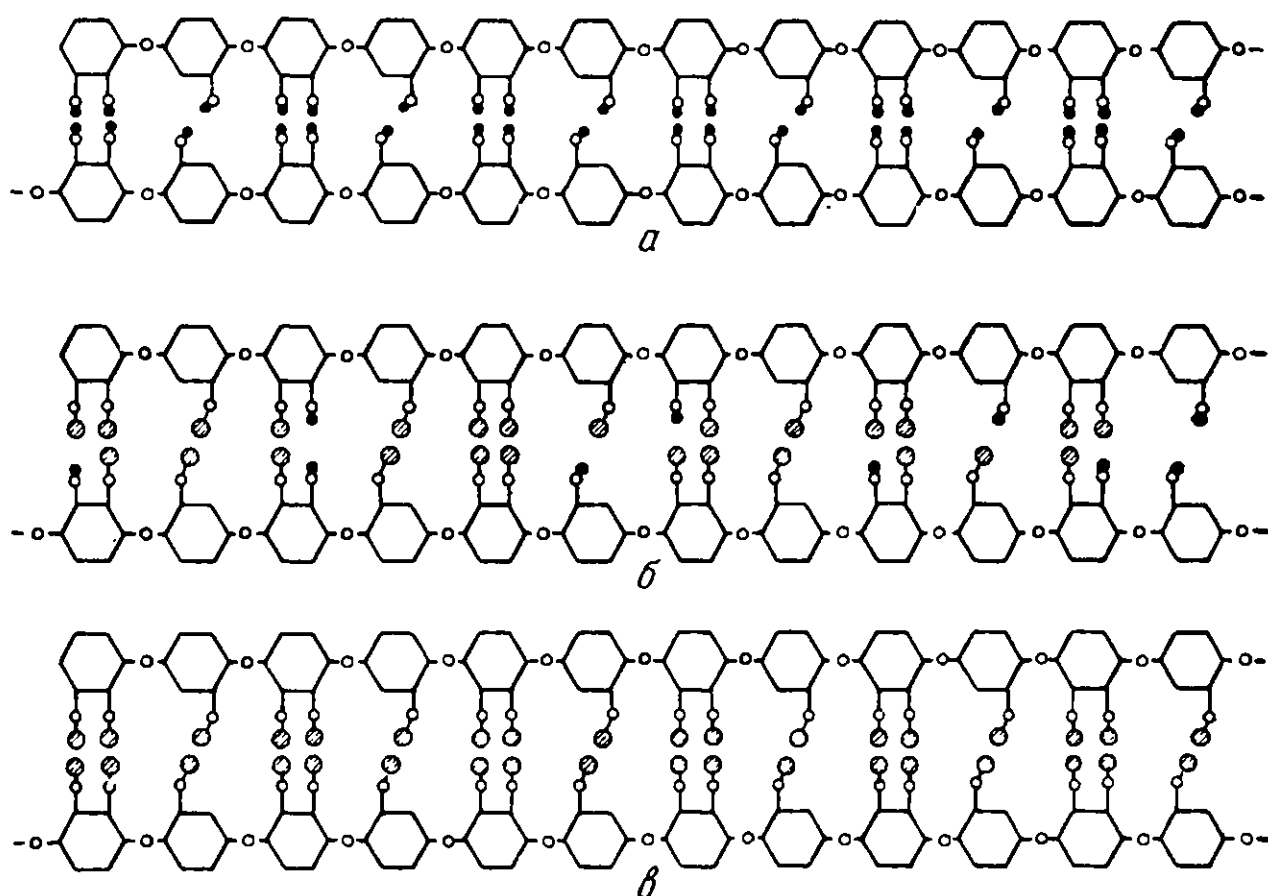


Рис. 197. Изменение контакта между цепями целлюлозы в зависимости от заместителей.

а — незамещенная целлюлоза; б — производные замещенной целлюлозы; в — полностью замещенные производные целлюлозы; ○ — кислород; ● — водород; ■ — заместитель

15 тыс. В процессе химической обработки целлюлозы ее молекулярный вес уменьшается вследствие окислительной деструкции* и гидролиза.

В табл. 132 приведены значения молекулярного веса и коэффициента полимеризации для различных видов целлюлозы. ¹⁶

* Вопросу о молекулярном весе целлюлозы посвящена монография: О. П. Голова и В. И. Иванов. О молекулярном весе целлюлозы. Изд. АН СССР, М.—Л., 1949.

Строение целлюлозы. Строение целлюлозы было установлено в результате многолетних исследований большого коллектива ученых. Можно без преувеличения сказать, что целлюлоза послужила тем основным веществом, на котором устанавливались и проверялись все важнейшие теории химии высокомолекулярных соединений.

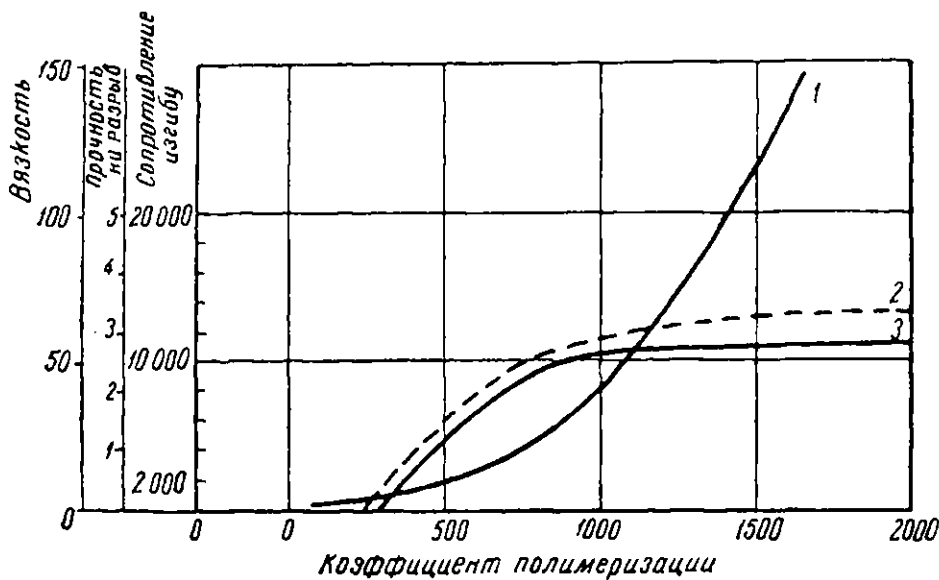


Рис. 198. Изменение физических свойств целлюлозных пленок в зависимости от коэффициента полимеризации.¹⁶

1 — вязкость 1 %-ного медноаммиачного раствора целлюлозы;
2 — сопротивление изгибу; 3 — прочность на разрыв

Таблица 132

Молекулярный вес и коэффициент полимеризации целлюлозы различного происхождения

Сорт целлюлозы	Коэффициент полимеризации	Молекулярный вес
Льняное волокно	36 000	5 900 000
Волокно рами	12 400	2 000 000
Крапивное волокно	11 600	1 900 000
Хлопковое »	10 800	1 750 000
Линтер небеленый	9 300	1 500 000
» беленый хлоритом	7 300	1 200 000
α-целлюлоза * из ели	4 200	680 000
Сульфитная целлюлоза	3 100	500 000
Линтер беленый	3 000	490 000
Сульфатная целлюлоза	2 500	400 000
Вискозное волокно из сосновой сульфатной целлюлозы	1 400	230 000
Щелочная целлюлоза, прошедшая предсозревание	940	150 000
Вискозное волокно из еловой сульфитной целлюлозы	460	75 000
β-целлюлоза **	170	27 000

* α-целлюлозой называется фракция целлюлозы, нерастворимая в 17.5%-ном растворе едкого натра при 20°.

** β-целлюлозой называется фракция целлюлозы, растворимая в щелочи.

Эмпирический состав целлюлозы соответствует формуле $C_6H_{10}O_5$. Посредством гидролиза в присутствии кислот можно получить выход d-глюкозы, достигающий 95%, и таким образом устанавливать наличие гликозидных связей, чувствительных к действию кислот и инерт-

ных к щелочам. Метилирование целлюлозы и последующий гидролиз соляной кислотой в среде метанола приводят к получению метил-2,3,6-триметил- β -глюкозида, который после гидролиза дает 2,3,6-триметилглюкозу.¹⁷ На этом основании устанавливается положение трех свободных гидроксильных групп, присутствующих в целлюлозе. Это гидроксильные

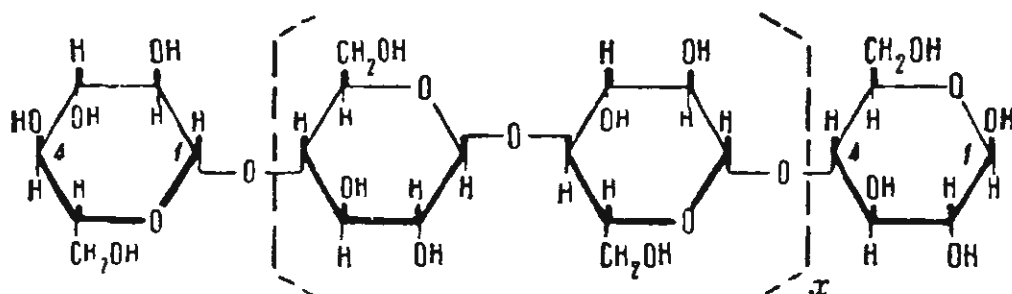


Рис. 199. Теоретическая формула целлюлозы

группы у 2, 3 и 6-го атомов углерода молекулы глюкозы; 5-й углеродный атом в молекуле глюкозы связан через кислородный мостик с 1-м, поэтому связь между отдельными остатками глюкозы в молекуле целлюлозы осуществляется за счет 1 и 4-го атомов углерода. Это подтверждается и тем, что концевые звенья при гидролизе метилированной целлюлозы образуют 2, 3, 4, 6-тетраметилглюкозу. Выше изображена формула, показывающая строение основных звеньев молекулы целлюлозы (рис. 199).

При осторожном гидролизе целлюлозы удается выделить целлобиозу, обладающую β -глюкозидной связью.¹⁸

Доказательством наличия β -глюкозидной связи в целлюлозе является ее большая устойчивость к гидролизу по сравнению с крахмалом, имеющим α -глюкозидные связи, так как известно, что скорость гидролиза β -глюкозидов ниже, чем α -глюкозидов. Это подтверждается и при ферментатическом гидролизе целлюлозы. Вращение поляризованного света растворами производных целлюлозы более гармонирует с β -глюкозидным строением, чем с α . Наконец, рентгеноструктурный анализ также говорит в пользу β -глюкозидной связи, но не α .¹⁹ Таким образом, целлюлоза построена из остатков β -глюкозы, расположенных ориентированно «голова к хвосту», как и у всех полимеров, и связанных друг с другом в положении 1,4, каждый из которых содержит три свободные гидроксильные группы в положении 2, 3 и 6. Из них две группы вторичных в положении 2 и 3 и одна первичная в положении 6. Различие в реакционной способности этих групп будет показано ниже при рассмотрении химических свойств целлюлозы.

Пространственная модель целлюлозы возможна в виде двух структур, показанных на рис. 200.

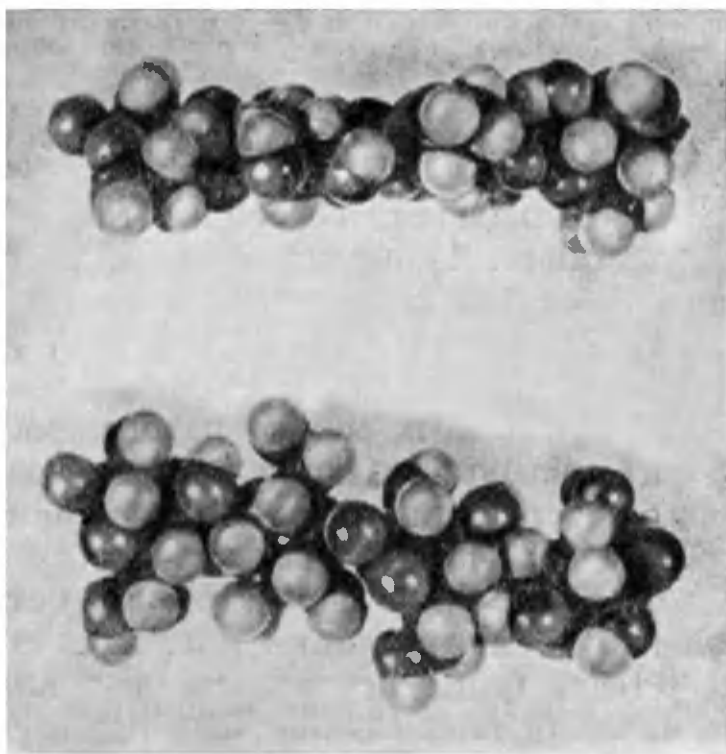


Рис. 200. Два варианта расположения атомов в модели целлюлозы²¹²

Концевые группы у целлюлозы, как видно из ее формулы (рис. 201), будут: гидроксильная и альдегидная. Последняя может окисляться и превращаться в карбоксильную группу. Наличие альдегидной группы у целлюлозы позволяет определять ее молекулярный вес химическим путем.

Каргин и Лейпунская²⁰ на основании рентгенографического исследования целлюлозы пришли к выводу, что природная целлюлоза отличается от гидратцеллюлозы конфигурацией расположения звеньев в цепи и что каждой из них соответствует своя равновесная форма цепи.

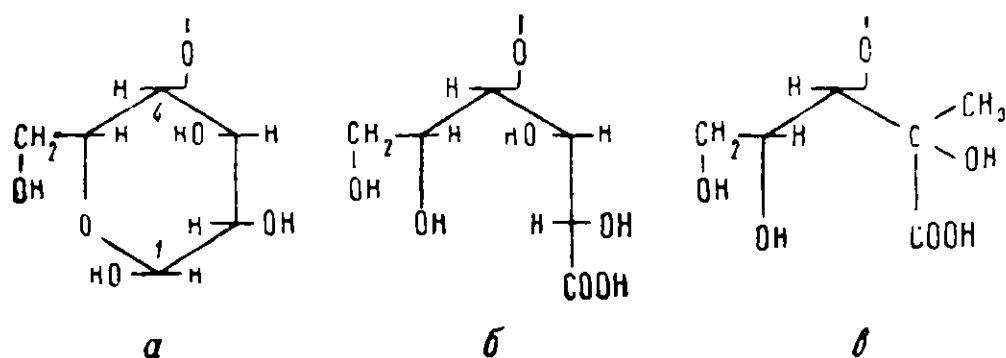


Рис. 201. Возможное строение концевых групп целлюлозы.

а — полуацетальная форма альдегидной концевой группы (восстанавливающая группа); б — форма глюконовой кислоты в результате окисления а; в — форма сахариновой кислоты в результате щелочной обработки а

Химические свойства целлюлозы

В соответствии со своим строением целлюлоза может давать реакции двух типов: 1) реакции, связанные с изменением цепи макромолекулы целлюлозы, и 2) реакции за счет гидроксильных групп.

1. Реакции, связанные с изменением цепи макромолекулы целлюлозы, являются деструктивными (см. стр. 89). Их можно разбить на следующие группы:

- а) деструкция под влиянием омыляющих агентов;
- б) деструкция под влиянием окислителей;
- в) термическая деструкция;
- г) деструкция под влиянием остальных агентов (свет, механические, электрические влияния и т. п.).

Деструкция целлюлозы под влиянием кислых агентов происходит вследствие гидролиза. В зависимости от природы гидролизующего агента и условий реакции деструкция может привести либо к образованию более низкомолекулярной целлюлозы, обычно называемой гидроцеллюлозой, либо при более жестких условиях гидролиз проходит дальше и приводит к образованию амилоида, целлодекстринов, олигосахаридов, целлобиозы и, наконец, глюкозы.²¹

Особенно энергичный гидролиз происходит с сильными кислотами: серной, соляной, фтористоводородной, бромистоводородной, азотной и др.

Действие крепкой (сверхконцентрированной) соляной кислоты, а также фтористоводородной или разбавленной серной кислоты используется для получения глюкозы из древесины.²¹ Продукты неполного гидролиза целлюлозы — гидроцеллюлозы отличаются меньшим молекулярным весом, повышенным содержанием альдегидных групп (медное число) и находят применение для получения различных эфиров целлюлозы.

Следует отметить, что гидролиз целлюлозы имеет место также при получении из нее различных эфиров, при помощи нитрования, ацетилирования и пр. Полученные таким образом эфиры обычно имеют более

низкий коэффициент полимеризации, чем исходная целлюлоза.²² Производные целлюлозы гидролизуются медленнее, чем она сама.

Деструкция целлюлозы под влиянием окислителей происходит довольно легко особенно в щелочной среде. Продукты окисления целлюлозы носят название оксидцеллюлозы.

Оксидцеллюлозы отличаются повышенным содержанием карбоксильных, а иногда и альдегидных групп, поэтому они способны растворяться в щелочах. Процесс окисления целлюлозы протекает не одинаково под влиянием разных окислителей. На рис. 202 изображена схема окисления

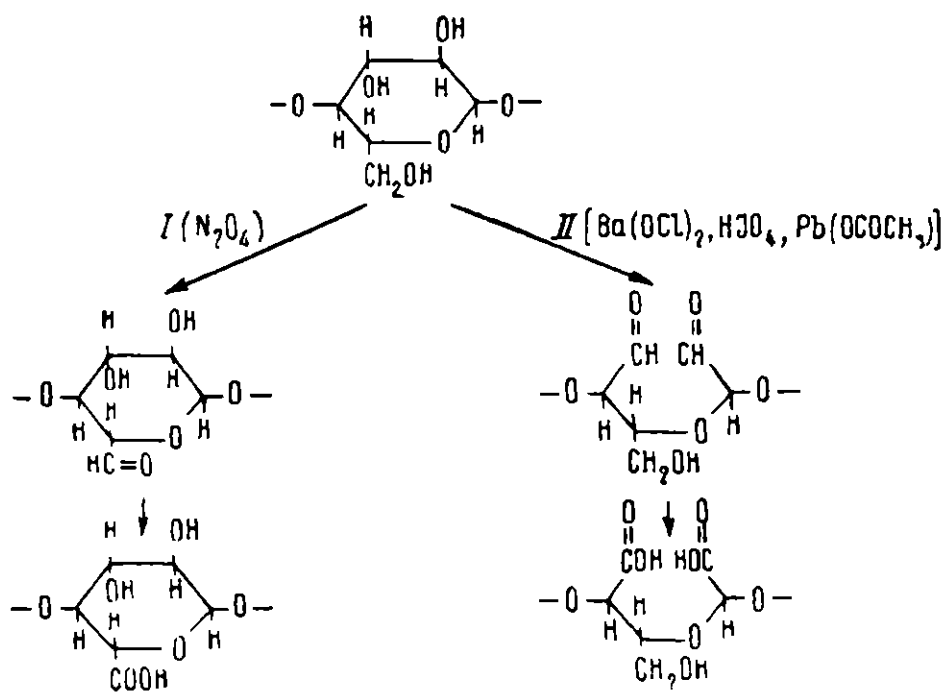
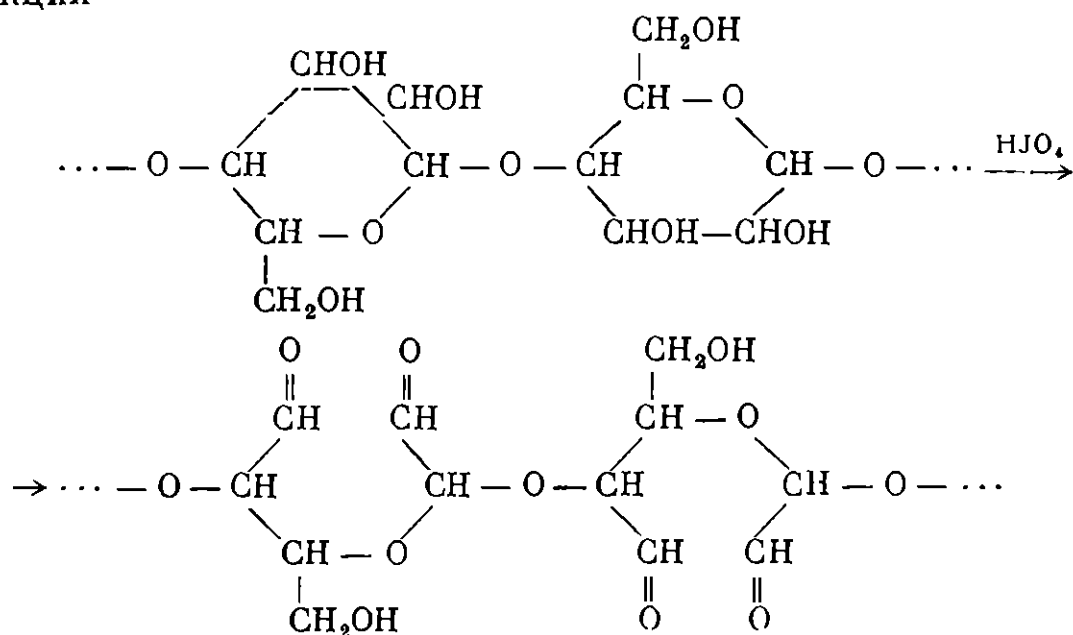


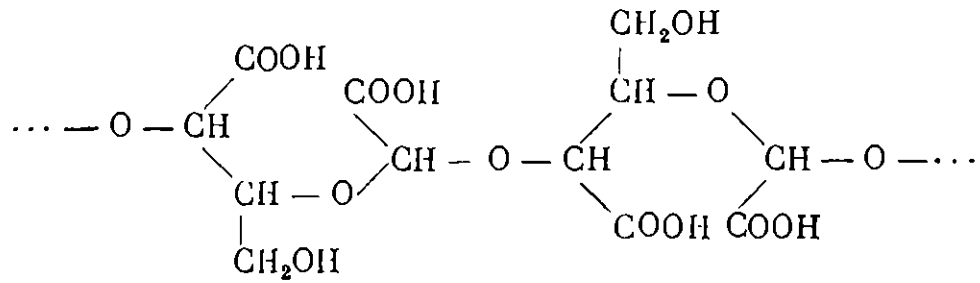
Рис. 202. Схема окисления целлюлозы под влиянием различных окислителей²⁰²

целлюлозы. Глубокое окисление кислородом воздуха в присутствии щелочи при высокой температуре приводит к получению щавелевой кислоты.²³ В более мягких условиях удастся получить лишь частично деструктированную целлюлозу.²⁴

Настюков³³ исследовал окисление целлюлозы перманганатом калия и хлорной известью. Кроме того, было изучено много других окислителей, среди которых особенно интересна иодная кислота, которая способна окислять α -гликоли. В результате ее действия получается диальдегидцеллюлоза, исследованная Роговиным.⁸⁴ Диальдегидцеллюлоза образуется по реакции



При дальнейшем окислении можно получить дикарбоксилцеллюлозу



Роговин²⁶ нашел, что препараты окисленной целлюлозы (монокарбоксилцеллюлозы), у которых при помощи избирательного окисления часть

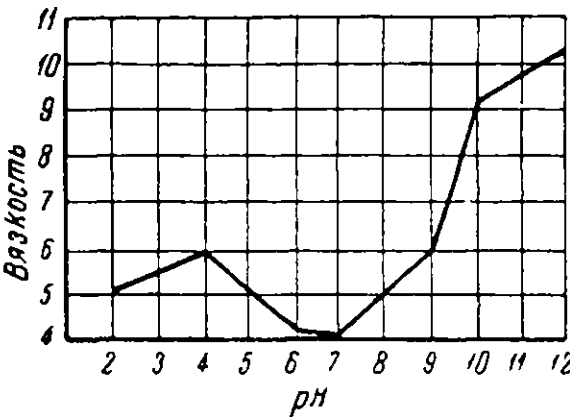


Рис. 203. Деструкция целлюлозы в зависимости от рН белящего раствора²¹¹

первичных гидроксильных групп окислена до карбоксильных, обладают высокой крепостью и отличаются тем, что их растворы имеют пониженную вязкость. При этом оказалось, что наличие небольшого числа карбоксильных групп в положении 6 в макромолекуле целлюлозы (около 1 карбоксильной группы на 10 глюкозных остатков) значительно понижает устойчивость макромолекул окисленной целлюлозы к действию щелочей и даже воды при высокой температуре. При сравнительно непродолжительном кипячении в воде прочная хлопчатобумажная ткань, со-

держащая 2—3% карбоксильных групп, полностью теряет крепость и рассыпается в порошок. Такое резкое понижение устойчивости глюкозидной связи происходит только при введении карбоксильных групп в положение 6, а не в положение 2 и 3. Это свидетельствует о том, что на изменение свойств целлюлозных материалов влияют не только характер функциональных групп, вводимых в макромолекулу целлюлозы, но и местонахождение их в глюкозном остатке.

Один из видов окисления — это отбелка целлюлозы, осуществляемая действием хлора. На рис. 203 показано влияние рН среды на степень деструкции целлюлозы при отбелке. Как видно, наибольшее падение вязкости имеет место в нейтральной среде, т. е. при рН = 7.

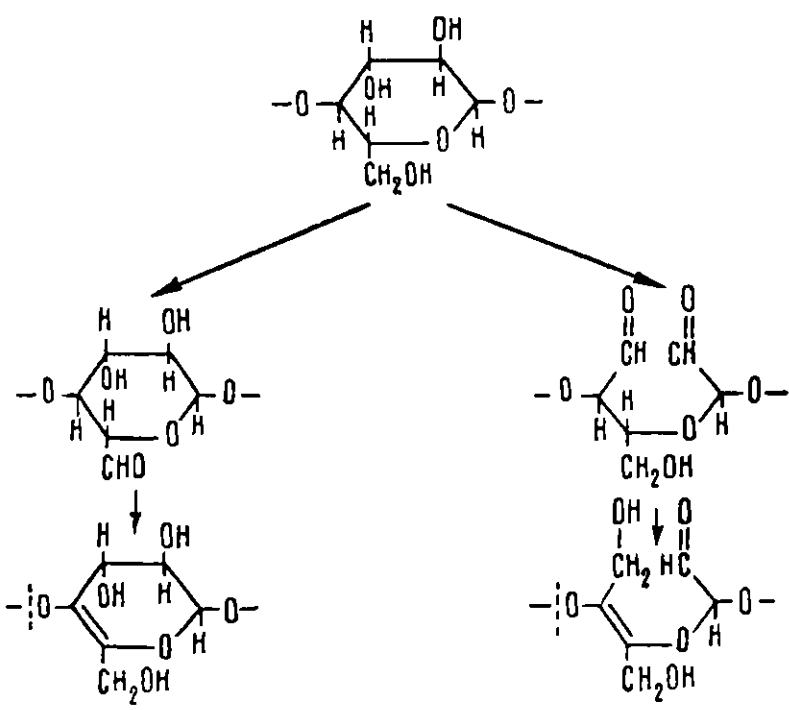


Рис. 204. Окисление целлюлозы под влиянием кислорода воздуха²⁷

Целлюлоза особенно легко окисляется, будучи растворенной в медно-аммиачном растворе. В этом случае даже кислород воздуха при обычной температуре легко ее окисляет и деструктирует. Иванов и Каверзнева²⁷

изучили эту реакцию и предложили для нее механизм (рис. 204) (см. стр. 113).

Термическая деструкция целлюлозы происходит довольно легко. Целлюлоза чувствительна к нагреванию и легко деструктируется даже в отсутствие кислорода или других реагентов при длительном нагревании выше 100° и лишь кратковременно переносит нагрев до 200° . Ее эфиры значительно устойчивее, как это видно из табл. 133.

Т а б л и ц а 133

**Устойчивость непластифицированных пленок из
производных целлюлозы к нагреванию в отсутствие
кислорода**

Название материала	Время, необходимое для деструкции до разрушения пленки
Ацетилцеллюлоза	24 часа при 205°
Этилцеллюлоза	24 » » 170°
Целлофан	12 час. » 170°
Нитроцеллюлоза	30 мин. » 135°

При сухой перегонке целлюлоза полностью разрушается, образуя газообразные (углекислота, окись углерода, метан, этилен), жидкие (вода, уксусная кислота, ацетон и смола) и твердые (кокс) продукты.²⁸ При перегонке в вакууме получается β -левoglюкозан (1,6-ангидридо- β - α -глюкопираноза).²⁹

Кроме перечисленных случаев деструкции, отмечено, что целлюлоза и ее производные деструктируются под влиянием света (фотохимическая деструкция), при дроблении в коллоидной мельнице (механическая деструкция), под действием ультракоротких звуковых колебаний (механическая деструкция) и т. п. (см. гл. V).

2. Р е а к ц и и г и д р о к с и л ь н ы х г р у п п ц е л л ю л о з ы. Целлюлоза является полиатомным спиртом и содержит в каждом остатке глюкозы 3 спиртовых гидроксильных групп. Благодаря этому она может давать ряд реакций, характерных для спиртов, а именно: реакции замещения, приводящие к образованию простых и сложных эфиров, ацеталей, алко-голятов и т. п., и реакции окисления, приводящие к образованию альдегидных, кетонных и карбоксильных групп. Общей особенностью этих реакций целлюлозы является то обстоятельство, что в огромной молекуле целлюлозы, имеющей несколько тысяч гидроксильных групп, во всех этих реакциях обычно участвует лишь какая-то часть их. Поэтому легче всего образуются продукты, соответствующие замещению одной или двух гидроксильных групп, и очень больших усилий требует замещение всех гидроксильных групп. Нередко это вообще не удается. Причина этих трудностей заключается в том, что для получения полностью замещенного продукта необходимо обеспечить 100%-ный выход в данной реакции, что, как известно, возможно не всегда ввиду наличия побочных реакций, изменяющих природу реакционных групп. Иногда причина заключается в различной реакционной способности первичных и вторичных гидроксильных групп целлюлозы. Достаточно достоверным примером такого рода являются реакции тритилирования³⁰ и тозилрования.³¹ Трифенилхлорметан и п-толуолсульфохлорид оказались веществами, способными реагировать лишь с первичными гидроксильными группами, оставляя свободными

вторичные. ³² Ниже, в табл. 134 приведены основные реагенты и простые эфиры, получаемые при их воздействии на целлюлозу.

Таблица 134

Простые эфиры, полученные в результате воздействия различных алкилирующих агентов на целлюлозу

Применяемый алкилирующий агент	Получаемый продукт	Ссылка на литературу
Диметилсульфат	Метилцеллюлоза	35
Иодистый метил	»	34
Диэтилсульфат	Этилцеллюлоза	36
Иодистый этил	»	37
Хлористый этил	»	38
Хлористый пропил	Пропилцеллюлоза	39, 40
Бутилхлорид	Бутилцеллюлоза	39, 41
Изоамилбромид	Изоамилцеллюлоза	39
Бромистый аллил	Аллилцеллюлоза	43
Хлористый аллил	»	44
Бензилхлорид	Бензилцеллюлоза	42
о-Хлорбензилхлорид	Хлорбензилцеллюлоза	45
п-Хлорбензилхлорид	»	46
2,4-Динитрохлорбензол	Динитрофенилцеллюлоза	46
Трифенилхлорметан	Тритилцеллюлоза	30
Хлоруксусная кислота	Карбоксиметилцеллюлоза	47
Окись этилена	Оксиэтилцеллюлоза	48
Нитрил акриловой кислоты	Карбоксиметилцеллюлоза	49
Хлоргидрин глицерина	Дигидроксипропилцеллюлоза	50

В зависимости от степени замещения свойства простых эфиров целлюлозы сильно изменяются, как это видно на рис. 205 и 206.

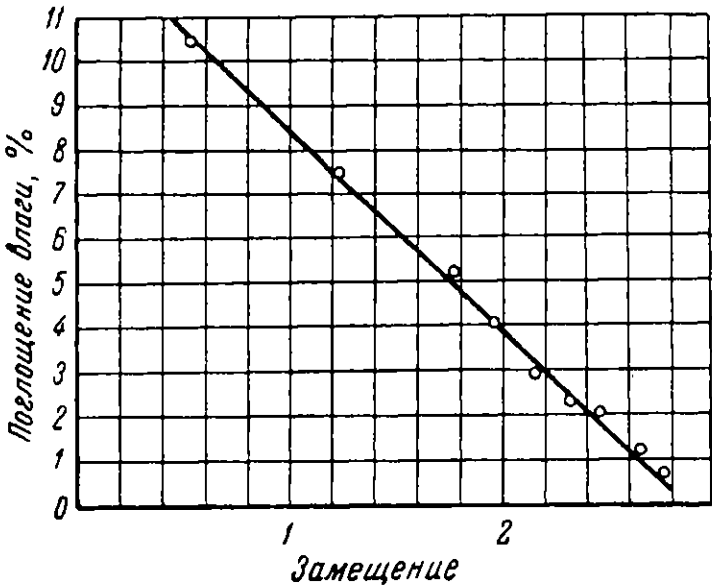


Рис. 205. Влияние замещения на поглощение влаги этилцеллюлозой (данные получены при 19° и 70 % относительной влажности) ²¹⁰

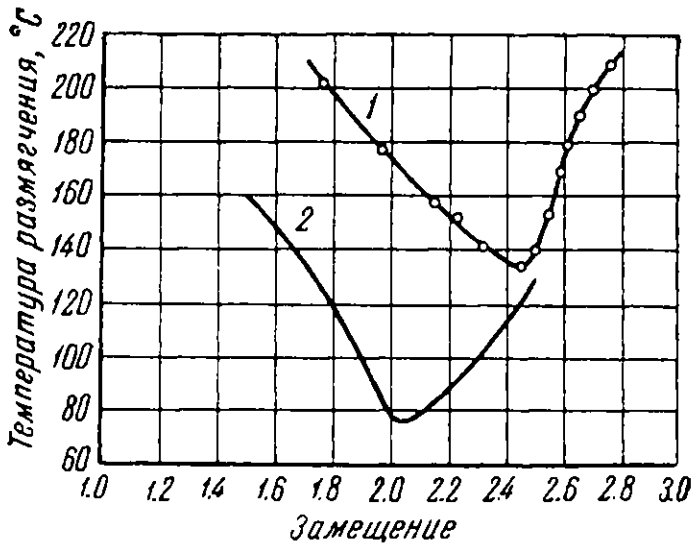


Рис. 206. Влияние замещения на термостойкость эфиров целлюлозы. ²¹⁰
1 — этилцеллюлоза; 2 — бензилцеллюлоза

При действии альдегидов на целлюлозу происходит образование ацеталей. В табл. 135 приведены известные в литературе примеры таких реакций.

Особенно важными в научном и практическом отношении являются сложные эфиры целлюлозы. Среди них выделяются азотнокислый эфир

Таблица 135

Ацетали целлюлозы

Название реагента	Продукт	Ссылка на литературу
Формальдегид	Метиленцеллюлоза	51
Дихлордиметилсульфат	»	52
Метилаль	»	53

целлюлозы и ее ацетат, которые имеют большое применение в технике. В табл. 136 приведен перечень сложных эфиров целлюлозы с указанием реагентов, используемых при их получении.

Свойства эфиров целлюлозы зависят как от природы заместителей, так и от их числа, как это можно видеть на рис. 207, 208.

Наибольшее значение имеет нитрат целлюлозы, употребляемый для изготовления пороха, целлулоида и других целей.

Ацетат целлюлозы применяется для изготовления искусственного волокна, лаков и др.

Ксантогенат целлюлозы используется в производстве вискозного искусственного волокна.

Целлюлоза способна давать со

щелочами и щелочными металлами различные соединения типа алко-

голятов. Среди них особенно важной является алкалицеллюлоза,⁸² получаемая при действии водного раствора едкого натра на целлюлозу. Состав ее зависит от концентрации щелочи, но в пределе приближается к формуле $C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH$. Образование алкалицеллюлозы приводит к разрыхлению целлюлозных волокон и улучшению их внешнего вида. На рис. 209 показано изменение структуры ячейки целлюлозы при мерсеризации.

Окисление гидроксильных групп целлюлозы до карбонильной или карбоксильной группы происходит при действии различных окислителей.⁸³ Из их числа

лишь двуокись азота и иодная кислота окисляют избирательно. Двуокись азота окисляет преимущественно 6-й атом углерода,^{81, 83} образуя

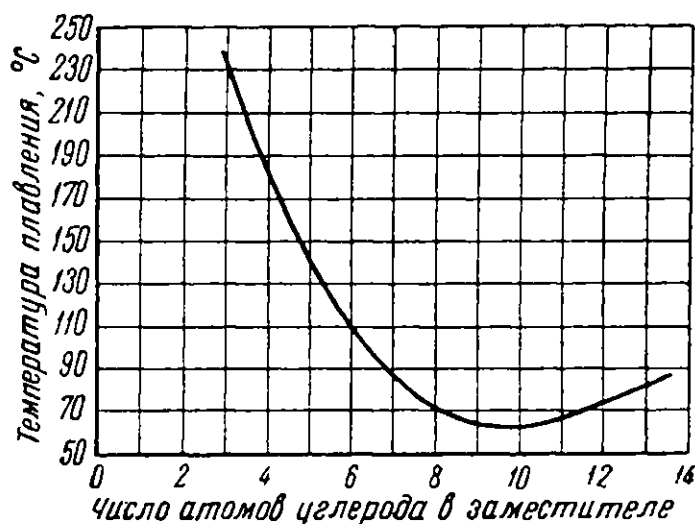


Рис. 207. Температура плавления триэфиров целлюлозы в зависимости от числа атомов углерода в заместителе²⁰⁹

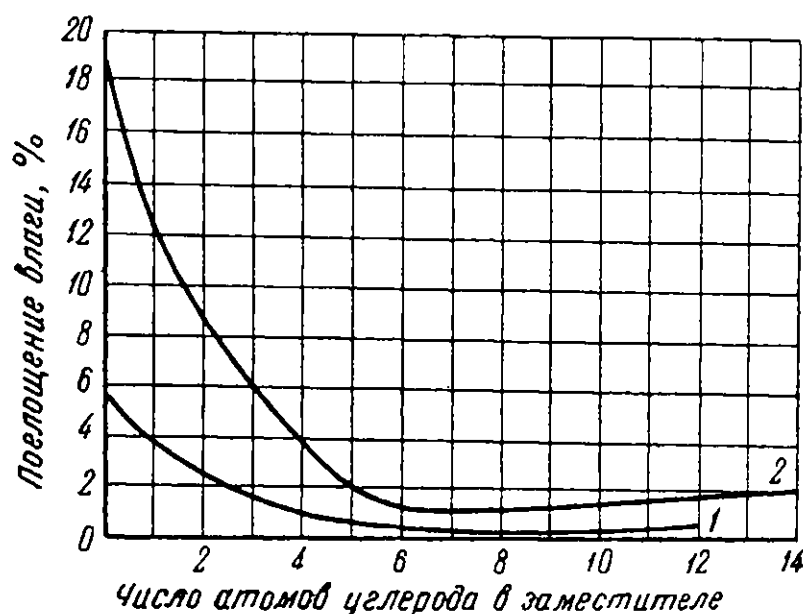


Рис. 208. Поглощение влаги триэфирами целлюлозы в зависимости от размера заместителей.²⁰⁹
1 — относительная влажность 50%; 2 — относительная влажность 100%

Сложные эфиры целлюлозы

Агент	Продукт реакции	Ссылка на литературу
Серная кислота	Сульфат целлюлозы	54
Серный ангидрид	То же	55
Хлорсульфоновая кислота	То же	55
Азотная кислота	Нитрат целлюлозы	56
Азотный ангидрид	То же	57
Уксусный »	Ацетат целлюлозы	58
Ацетилхлорид	То же	59
Кетен	То же	60
Хлорацетангидрид	Хлорацетат целлюлозы	61
Трихлорацетангидрид	Трихлорацетат »	61
Муравьиная кислота	Формиат »	62
Пропионовый ангидрид	Пропионат »	63
Пропионилхлорид	» »	64
Бутирилхлорид	Бутират »	64, 65
Валерилхлорид	Валерат »	66
Капроилхлорид	Капроат »	
Пеларгонилхлорид	Пеларгонат »	
Лаурилхлорид	Лаурат »	
Пальмитилхлорид	Пальмитат »	
Стеарилхлорид	Стеарат »	65
Олеилхлорид	Олеат »	
Линолеилхлорид	Линолеат »	
Рицинолеилхлорид	Рицинолеат »	67
Этилоксалилхлорид	Этилоксалилцеллюлоза	
Аллилоксалилхлорид	Аллилоксалилцеллюлоза	
Изоамилоксалилхлорид	Изоамилоксалилцеллюлоза	
Циклогексилоксалилхлорид	Циклогексилоксалилцеллюлоза	71
Метилоксалилхлорид	Метилоксалилцеллюлоза	
Цетилоксалилхлорид	Цетилоксалилцеллюлоза	
Метилсукцинат	Метилсукцинилцеллюлоза	
Этилсукцинат	Этилсукцинилцеллюлоза	
Пропилсукцинат	Пропилсукцинилцеллюлоза	68
Бутилсукцинат	Бутилсукцинилцеллюлоза	
Янтарный ангидрид	Сукцинилцеллюлоза	69
Хлорангидрид нафтенной кислоты	Нафтенат целлюлозы	70
Бензоилхлорид	Бензоат »	71
Фталевый ангидрид	Фталат »	72
Циннамилхлорид	Циннамат »	73
p-Толуолсульфохлорид (тозилхлорид)	Тозилцеллюлоза	
Фурилхлорид	Фурилцеллюлоза	74
Нитробензоилхлорид	Нитробензоат целлюлозы	75
Бензолсульфонилхлорид	Бензолсульфонилсульфонат целлюлозы	76
Бензолсульфонилнафтионилхлорид	Бензолсульфонилнафтионат целлюлозы	
Ацетилхлорид	Ацетопропионат целлюлозы	77
Пропионилхлорид		
Ацетилхлорид	Ацетобутират »	78
Бутироилхлорид		
Фенилизоцианат	Фенилкарбамат »	79
Сероуглерод	Ксантогенат »	
Едкий натр	Метилкарбонат »	80
Метилхлоркарбонат		
Ацетангидрид	Ацетилметиленцеллюлоза	51
Формальдегид		

карбоксицеллюлозу, а иодная кислота — 2-й и 3-й атомы, образуя диальдегидцеллюлозу.^{84, 85} Эти продукты окисления очень неустойчивы и легко гидролизуются в щелочном растворе.

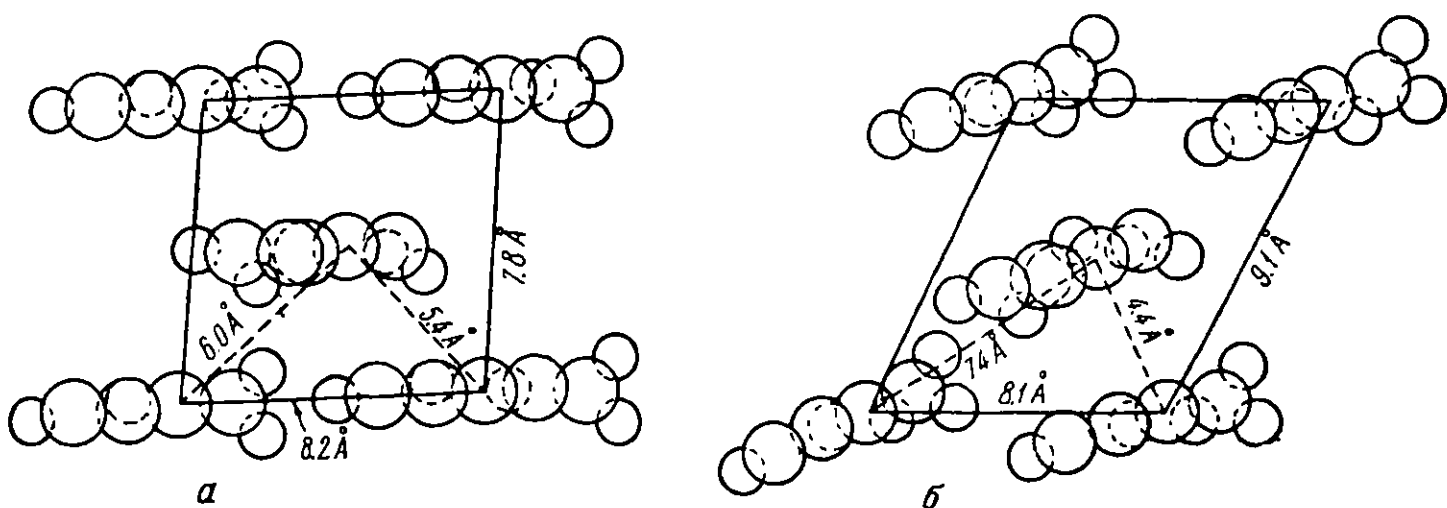
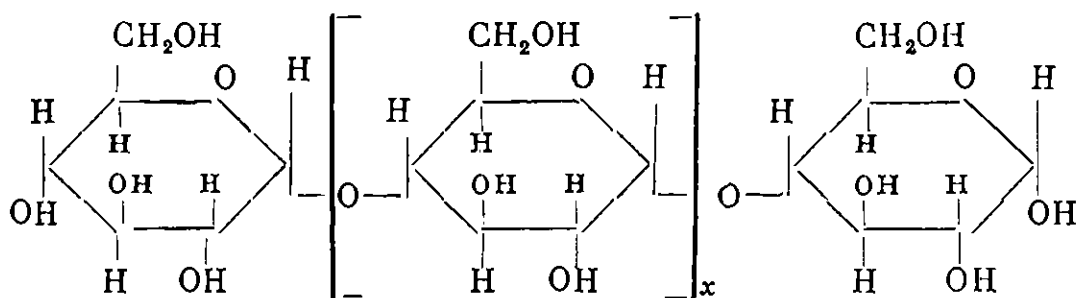


Рис. 209. Схема мерсеризированной (б) и немерсеризированной (а) целлюлозы²¹³

Кроме того, кислород воздуха в медноаммиачном растворе действует в первую очередь на 6-й атом углерода.⁸⁶ Все остальные окислители не показывают такой избирательности и обычно образуют смесь продуктов окисления во всех возможных направлениях.

Целлюлоза имеет огромное применение в технике и народном хозяйстве: для изготовления бумаги, хлопчатобумажных, льняных, вискозных и других тканей, разнообразных пленок и лаков на основе таких эфиров целлюлозы, как нитрат, ацетат, бензилцеллюлоза и др.

Крахмал



Крахмал является широкораспространенным в растительном мире резервным питательным веществом растений.

Строение крахмала. Крахмал резко отличается от целлюлозы своей большой чувствительностью к действию ферментов и кислот, в результате чего он легко гидролизуется до мальтозы или глюкозы.

На рис. 210 показано строение цепей целлюлозы и крахмала. Крахмал не способен образовывать нити и пленки.

На рис. 211 показана структура крахмального зерна.

В отличие от целлюлозы крахмалы различного происхождения обладают разными свойствами и иногда даже разным составом. Это, несомненно, связано с тем, что сам по себе крахмал неоднороден и состоит по меньшей мере из двух веществ: амилозы и амилопектина.⁸⁷

Амилоза (около 80%) осахаривается солодом, не образует клейстера, дает с иодом чистую синюю окраску и растворяется в 33%-ном водном растворе хлоральгидрата. Амилопектин (около 20%) не осахаривается

полностью при действии солода, дает при нагревании с водой клейстер, с иодом дает синефиолетовую окраску.

На рис. 212 показано строение крахмально-иодного комплекса.

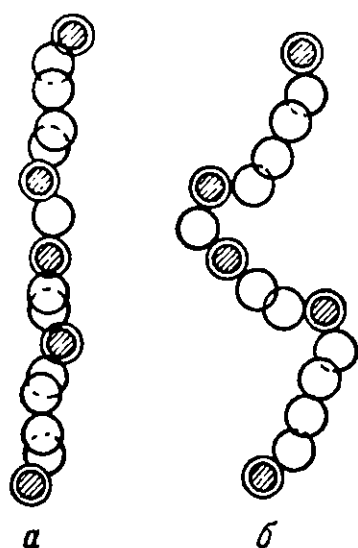


Рис. 210. Строение цепей главных валентностей целлюлозы и крахмала.

а — целлюлозы; б — крахмала (боковая проекция, заштрихованы атомы йода)

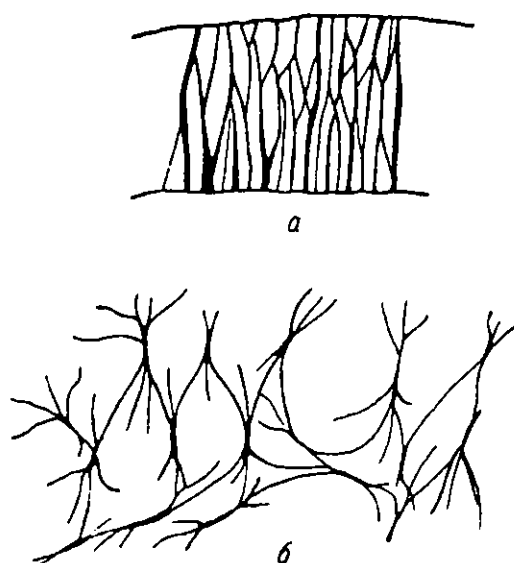


Рис. 211. Структура крахмала.

а — поперечный разрез крахмального зерна (зачернены кристаллические области); б — расположение кристаллических областей крахмала в набухшем амилопектине

Амилоза имеет прямые неразветвленные цепи, а амилопектин — разветвленные цепи, причем в обоих случаях в состав молекулы входят остатки α -D-глюкозы, связанные через α -глюкозидную связь. На рис. 213 и 214 приведена схема строения амилопектина.

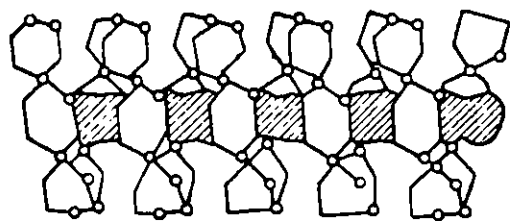


Рис. 212. Модель крахмально-иодного комплекса (молекулы иода находятся в центре спирали)

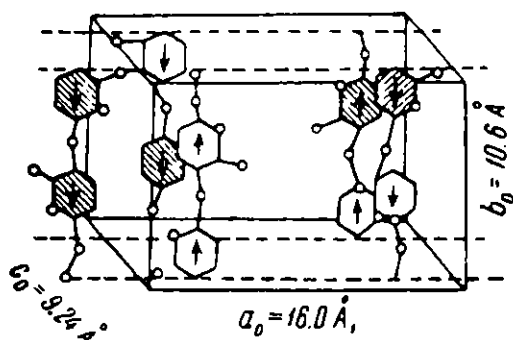


Рис. 213. Пространственная ячейка крахмала

Химические свойства

Крахмал разрушается легче целлюлозы, поэтому при проведении различных превращений с ним в кислой среде всегда имеет место сильная деструкция. Однако если проводить реакции в условиях, предохраняющих молекулу крахмала от разрушения, то можно получить достаточно высокомолекулярные производные крахмала.

В табл. 137 приведены примеры различных реакций крахмала и полученные при этом продукты.

При действии галоидов на крахмал происходит окисление концевых альдегидных групп до карбоксильных, а также первичных гидроксильных у шестого атома углерода.⁹²

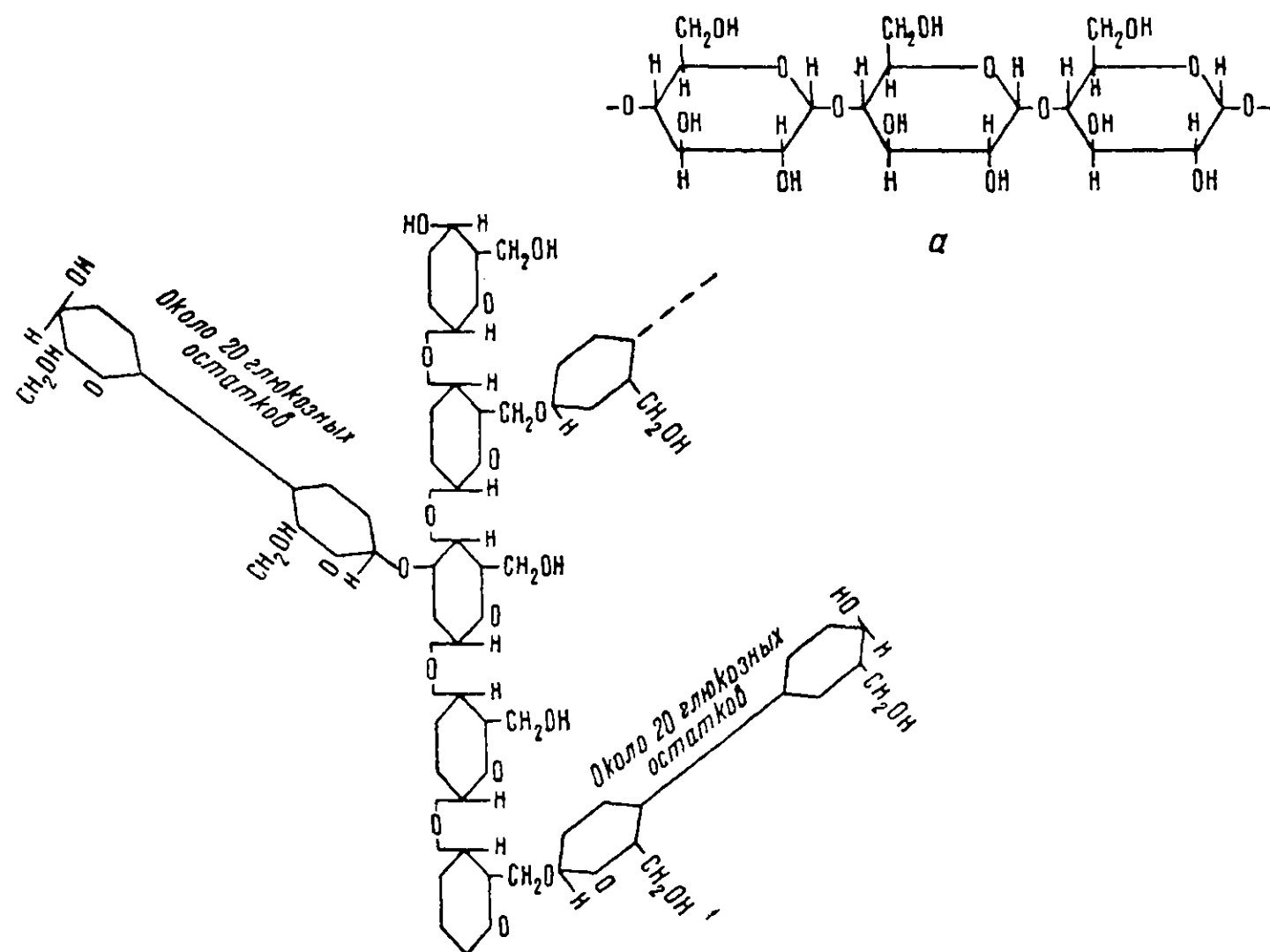


Рис. 214. Структура крахмала.

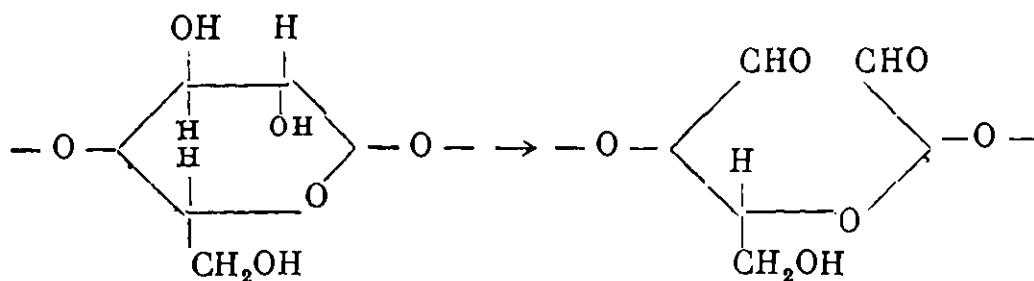
а — неразветвленная цепь крахмала (амилоза); б — разветвленная цепь крахмала (амилопектин)

Таблица 137

Производные крахмала

Название реагента	Продукт реакции	Ссылка на литературу
Окись этилена	Оксиэтилкрахмал	89
Хлоргидрин глицерина	Глицериновый эфир крахмала	90
Метиленсульфат	Метиленовый эфир крахмала	
Ацетангидрид	Ацетат крахмала	91
Диметилсульфат	Метилкрахмал	

При окислении крахмала иодной кислотой происходит разрыв пиранового кольца между вторым и третьим углеродными атомами молекул глюкозы, и образуются диальдегиды. Схема реакции изображена ниже.



При гидролизе крахмала, окисленного бромной водой, образуются щавелевая и эритроновая кислоты.

Продукт окисления крахмала иодной кислотой нерастворим в холодной, но растворим в горячей воде, не показывает двойного лучепреломления, не дает синей окраски с иодом и не расщепляется диастазом солода.⁹⁸

Инулин

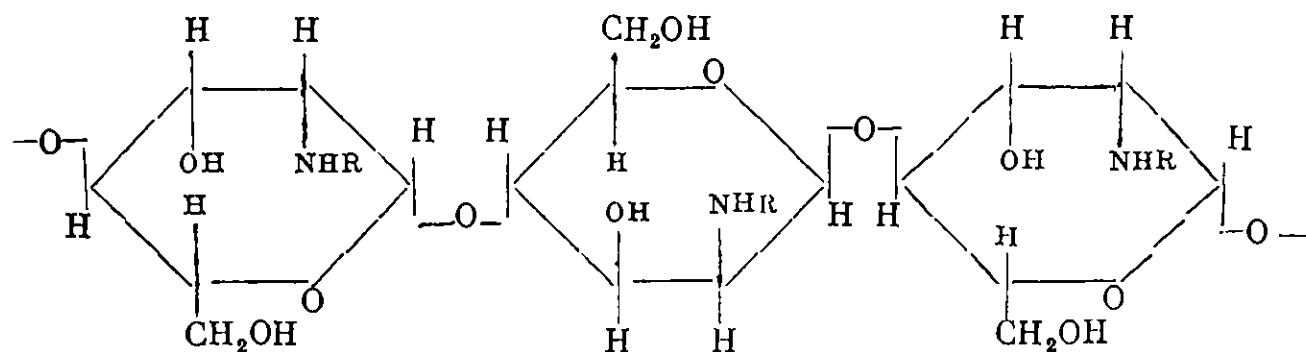
Инулин является природным продуктом, содержащимся в клубнях земляной груши. Он весьма сходен с крахмалом, но в отличие от последнего построен из остатков *d*-фруктозы, которая и образуется при его гидролизе.⁹⁴

Хитин

Хитин является природным высокомолекулярным соединением, относящимся к группе углеводов.⁹⁵ Хитин входит в состав панцирей различных членистоногих (раков, крабов, насекомых и т. п.).

В мире растений тоже встречается хитин; он образует, например, оболочки различных грибов.⁹⁶ Оболочки некоторых бактерий (сенной, туберкулезной) тоже, повидимому, состоят из хитина.

При гидролизе кислотами хитин дает эквивалентные количества глюкозамина и уксусной кислоты, что приводит к выводу, что ацетилглюкозамин лежит в основе хитина подобно тому, как глюкоза в составе целлюлозы. Строение хитина схематически изображается следующей формулой:



Хитин нерастворим в воде и в органических растворителях.⁹⁵ В отличие от целлюлозы хитин не растворим в медноаммиачном растворе. Он весьма устойчив к действию щелочей и в отличие от целлюлозы не набухает в них и не дает с ними щелочного соединения. В противоположность этому он сильно набухает в кислотах. Рентгенографическое исследование показало, что хитин кристаллическое вещество: он дает рентгенограммы, указывающие на беспорядочное расположение кристаллов. Изолированные слои хитина дают рентгенограммы, подобно целлюлозе, с тем же главным периодом в 10.4 Å. Элементарный параллелепипед гексагональной системы содержит около 18 остатков ацетилированного ангидрида глюкозамина. Кристалличность хитина проявляется и в его способности к двойному лучепреломлению света.⁹⁵

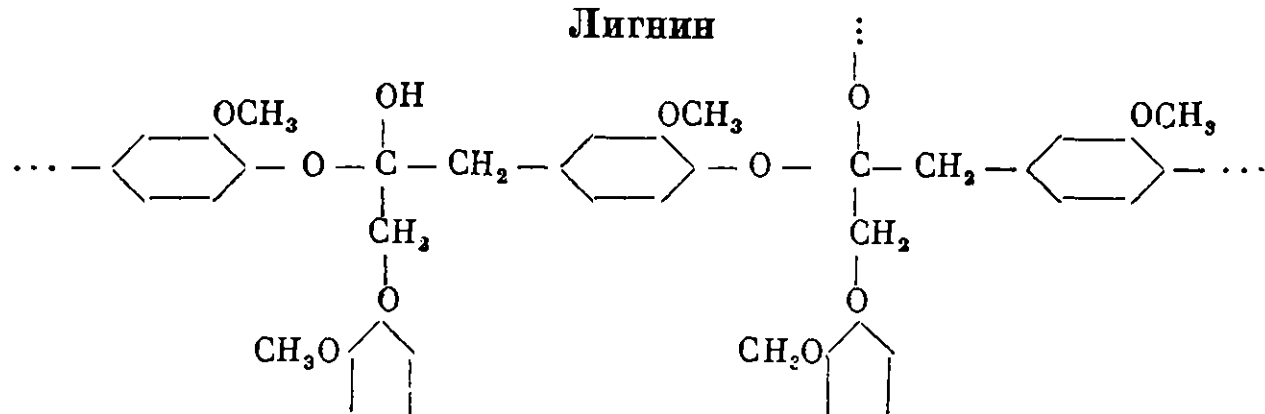
Хитин растворяется в концентрированных растворах многих солей (роданистого лития, хлористого кальция и др.). С металлическим натрием образует соединение, содержащее 1 атом натрия на каждый атом азота. При действии щелочей происходит отщепление ацетильных групп и образуется хитозан. Хитин растворяется в концентрированной соляной кислоте, причем показывает сначала удельное вращение, равное -14.1° , которое постепенно уменьшается и меняет знак вследствие гидролитического расщепления хитина и образования *d*-глюкозамина.

Хитин очень стоек к воздействию бактерий. Примером стойкости хитина служит нахождение в буром угле остатков крыльев различных жуков, живших примерно 25 млн. лет назад.

Шорыгин и Хаит⁹⁷ при действии азотной кислоты на хитин получили нитрохитин. Продукт довольно стоек; при действии сульфгидрата натрия происходит денитрация, и регенерируется хитин. Нитрохитин растворим лишь в муравьиной кислоте. При действии уксусного ангидрида на хитин получается ацетат, содержащий две ацетильные группы⁹⁷ (не считая

ацетильной группы у азота). Шорыгин и Макарова-Землянская⁹⁸ при действии диметилсульфата на хитин получили монометилловый эфир хитина.

Лигнин



Лигнин — весьма широко распространенный продукт, входящий в состав клеток растений. Он является веществом, цементирующим волокна целлюлозы друг с другом и, кроме того, он, вероятно, служит защитным веществом, предохраняющим целлюлозу от окисления.⁹⁹

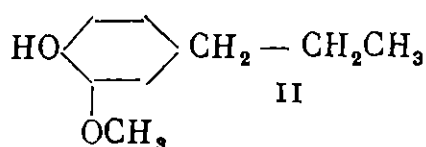
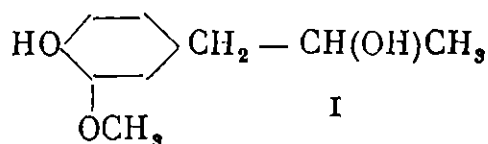
Лигнин получают из древесины, удаляя целлюлозу посредством ее гидролиза или растворения химическими реагентами¹⁰⁰ или посредством разрушения бактериями.

Лигнин, выделенный из древесины, представляет собой аморфный порошок, окрашенный в желтовато-коричневый цвет. При сплавлении его с едким кали в атмосфере водорода получают пирокатехин (9%) и протокатеховая кислота (19%).¹⁰¹ При сухой перегонке лигнина получается смесь ароматических фенолов.¹⁰² При гидрировании еловой древесной муки при 300—400 атм в присутствии меднохромового катализатора получается 35—40% 4-н-пропилциклогексанола и 4-н-пропилциклогександиола-1,2.¹⁰³ Впоследствии оказалось, что при этом образуется также и 3-циклогексилпропанол-1.¹⁰⁴ Гидрирование лигнина в присутствии сернистого молибдена приводит к его полному расщеплению в ароматические и гидроароматические углеводороды.¹⁰⁵

Лигнин при окислении нитробензолом в присутствии щелочи образует вавилин.¹⁰⁶ Эта реакция используется для определения лигнина в растениях.¹⁰⁷ При действии азотной кислоты лигнин нитруется и превращается в растворимый в спирте нитролигнин.¹⁰⁸

Лигнин способен меркурироваться при действии ацетата ртути.¹⁰⁹ При нагревании со спиртом в присутствии 2% хлористого водорода он переходит в раствор (этаноллиз лигнина). Из этого раствора он может быть высажен при выливании в воду.¹¹⁰ При этом происходит гидролиз лигнина, и образуются в количестве до 29% ароматические низкомолекулярные продукты.

Шорыгина¹¹¹ применила к исследованию лигнина реакцию Шорыгина и нашла, что при действии на лигнин раствора металлического натрия в жидком аммиаке получают: аморфный порошок, окрашенный в желтовато-коричневый цвет 1-(4-окси-3-метоксифенил)пропанол-2 (I), дигидроэвгенол (II), и значительная часть лигнина переходит в раствор

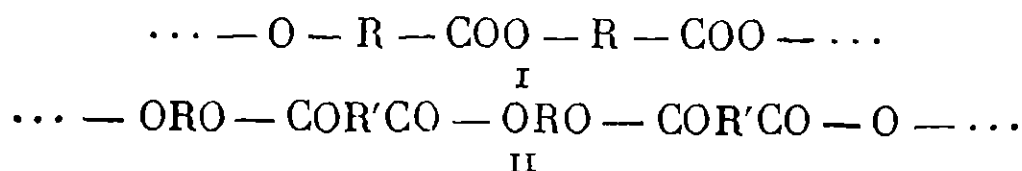


На этом основании Шорыгиной был сделан вывод, что лигнин принадлежит к группе полиацеталей, содержащих значительное количество простых эфирных связей, и предложена формула строения, изображенная выше.¹¹²

3. СЛОЖНЫЕ ПОЛИЭФИРЫ

Линейные полиэфиры

Полиэфиры, в зависимости от своего строения, могут быть двух типов: полиэфиры, построенные из остатков оксикислот (I), и полиэфиры из дикарбоновых кислот и гликолей (II). В соответствии с этим они будут иметь различное строение цепи, как это показано в общем виде на следующих схемах:



Полиэфиры типа (I) получают посредством отщепления воды при поликонденсации большого числа молекул оксикислоты; полиэфиры типа (II) получают при поликонденсации дикарбоновых кислот и гликолей.

Полиэфиры могут быть получены также при полимеризации циклических эфиров и лактонов, содержащих 6, 7 и более атомов в кольце.¹¹³

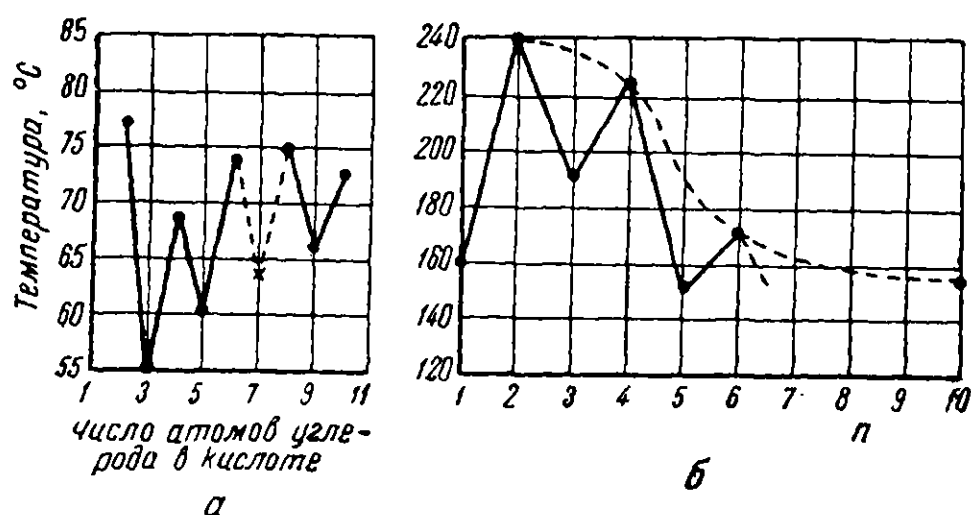


Рис. 215. Температуры плавления полиэфиров в зависимости от длины цепи кислоты.¹²⁶

а — полиэфиры из декаметиленгликоля;

б — полиэфиры — $CO \langle \text{ } \rangle (OCH_2)_n \cdot O \langle \text{ } \rangle CO \cdot O(CH_2)_n O -$

Молекулярный вес полиэфиров, получаемых при помощи реакции поликонденсации, зависит от условий проведения реакции (температура, скорость и полнота удаления воды и т. п.), а также от соотношения исходных веществ. Наиболее высокомолекулярные полиэфиры получают при эквивалентном соотношении исходных веществ. Наличие избытка одного из них приводит к понижению молекулярного веса у полиэфиров, получаемых при этих условиях (см. гл. VIII).

Полиэфиры представляют собой твердые, воскообразные вещества, растворимые в спирте, хлороформе и эфире. На рис. 215 показано изменение температур плавления полиэфиров в зависимости от числа атомов углерода в кислоте и гликоле. В каждом гомологическом ряду точки плавления полимеров, содержащих равное число CH_2 -групп между полярными связями, лежат на иных кривых, чем точки плавления полимеров,

Таблица 138

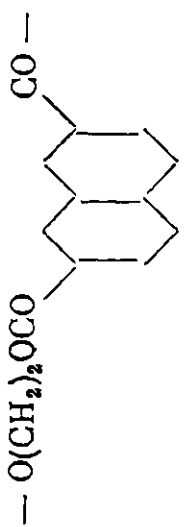
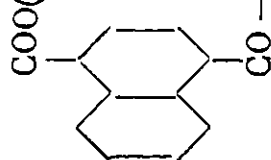
Свойства полиэфиров

№ по пор.	Название полиэфира	Формула структурной единицы	Т. пл., °С	Мол. вес	Ссылка на литературу
1	Полиэтиленоксалат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCOCO}-$	159; 172	2670	119, 121
2	Полиэтиленмалонат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OSOCN}_2\text{CO}-$	Жидкость	2700	117, 121
3	Полиэтиленсукцинат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OSO}(\text{CH}_2)_2\text{CO}-$	108; 131	3110	115, 117, 118, 120, 122, 123
4	Полиэтиленфумарат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OSOCN}=\text{CHCO}-$	Жидкость		117
5	Полиэтиленмалеинат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OSOCN}=\text{CHCO}-$	88; 250		115, 117, 124
6	Полиэтиленадипинат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OSO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	50	3600	115, 117, 125
7	Полиэтиленсуберинат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OSO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	41; 81		114
8	Полиэтиленазелаинат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OSO}(\text{CH}_2)_7\text{CO}-$	52		115, 116
9	Полиэтиленсебацинат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OSO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$	79; 81	6000	115, 116, 117, 118
10	Полиэтиленнонандикарбонат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OSO}(\text{CH}_2)_9\text{CO}-$	35; 148	}	114
11	Полиэтилендекандикарбонат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OSO}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}-$	95—96		
12	Полиэтиленундекандикарбонат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OSO}(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}-$	145—146		
13	Полиэтилендodeкандикарбонат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OSO}(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}-$	102—103		
14	Полиэтиленфталат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OSOC}_6\text{H}_4\text{CO}-$	Жидкость		115, 117
15	Полиэтиленизофталат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OSO} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{CO}-$	102—107		128
16	Полиэтилентерефталат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OSOC}_6\text{H}_4\text{CO}-$	200; 256		
17	Полиэтиленрезорциндигликолят	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OSOCN}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CO}-$	100		119
18	Полиэтиленгидрохинбондигликолят	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OSOCN}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CO}-$	—		
19	Полиэтилендифенилдикарбонат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCO} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{CO}-$	346		

Таблица 138 (продолжение)

№ по пор.	Название полиафира	Формула структурной единицы	Т. пл., °C	Мол. вес	Ссылка на литературу
20	Полиэтилендифенил-(3,3)-дикарбонат		156		126
21	Полиэтилендифенат		132		
22	Полиэтилендифенилметандикарбонат		220		
23	Полиэтилендифенилбутандикарбонат		170		
24	Полиэтилендифениллоксиддикарбонат		152		
25	Полиэтилендифенилсульфиддикарбонат		190—200		
26	Полиэтилендифеноксидандикарбонат		240		
27	Полиэтилендифенилдитиоэтилендикарбонат		190		
28	Полиэтиленнафталин-(2,6)-дикарбонат		255—260		
29	Полиэтиленнафталин-(1,5)-дикарбонат		226—230		

Таблица 138 (продолжение)

№ по пор.	Название полимера	Формула структурной единицы	Т. пл., °С	Мол. вес	Ссылка на литературу
30	Полиэтиленфталин-(2,7)-дикарбонат		220		126
34	Полиэтиленфталин-(1,4)-дикарбонат		170		126
32	Политриметиленкарбонат	—O(CH ₂) ₃ OSO—	47—48	4670	120
33	Политриметиленоксалат	—O(CH ₂) ₃ OSO—CO—	87—88; 186—187	2000	127
34	Политриметиленсукцинат	—O(CH ₂) ₃ OSO(CH ₂) ₂ CO—	52	3900	117
35	Политриметиленадипинат	—O(CH ₂) ₃ OSO(CH ₂) ₄ CO—	81; 138	4300	116
36	Политриметиленсуберинат	—O(CH ₂) ₃ OSO(CH ₂) ₆ CO—	108—110		114
37	Политриметиленсебацинат	—O(CH ₂) ₃ OSO(CH ₂) ₈ CO—	56—57; 110	3100	117
38	Политриметиленгексадекандикарбонат	—O(CH ₂) ₃ OSO(CH ₂) ₁₆ CO—	75—76	1400	118
39	Политриметиленфталат	—O(CH ₂) ₃ OSOC ₆ H ₄ CO—	Жидкость		117
40	Политриметиленрезорциндигликолят	—O(CH ₂) ₃ OSOC ₆ H ₄ OSCH ₂ CO—	134		119
41	Политриметиленгидрохинондигликолят	—O(CH ₂) ₃ OSOC ₆ H ₄ OSCH ₂ CO—			119
42	Политетраметиленкарбонат	—O(CH ₂) ₄ OSO—	59; 175—176	1450	114, 120
43	Политетраметиленрезорциндигликолят	—O(CH ₂) ₄ OSOC ₆ H ₄ OSCH ₂ CO—	112		119
44	Политетраметиленгидрохинондигликолят	—O(CH ₂) ₄ OSOC ₆ H ₄ OSCH ₂ CO—	140		119

Т а б л и ц а 138 (продолжение)

№ по пор.	Название полимера	Формула структурной единицы	Т. пл., °С	Мол. вес	Ссылка на литерату- ру
45	Политетраметиленсукцинат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OCO}(\text{CH}_2)_2\text{CO}-$	42; 121	2840	116
46	Политетраметиленазелаинат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OCO}(\text{CH}_2)_2\text{CO}-$	9		
47	Политетраметиленсебаццинат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OCO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	6		
48	Полипропиленоксалат	$-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CO}-$	178	114, 129	127
49	Полипропиленфталат	$-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	Жидкость		
50	Полипентаметиленкарбонат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{OCO}-$	117—118 44—46	2970 4150	114, 120
51	Полипентаметиленсукцинат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{OCO}(\text{CH}_2)_2\text{CO}-$	19; 87		
52	Полипентаметиленадипинат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{OCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	Выше 45		
53	Полипентаметиленсебаццинат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{OCO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	37	126	116
54	Полипентаметилентерефталат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	116		
55	Полигексаметиленкарбонат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OCO}-$	128—129 55—60	3500	116, 117
56	Полигексаметиленоксалат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OCO}-\text{CO}-$	79		
57	Полигексаметиленсукцинат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OCO}(\text{CH}_2)_2\text{CO}-$	57; 110	3300	116, 117
58	Полигексаметиленадипинат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	56; 70		
59	Полигексаметиленазелаинат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OCO}(\text{CH}_2)_2\text{CO}-$	59	2700	116, 117
60	Полигексаметиленсебаццинат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OCO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	47; 67		
61	Полигексаметилендодекандикарбонат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OCO}(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}-$	76	117	126
62	Полигексаметиленфталат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{CO}-$	Жидкость		
63	Полигексаметилендифенилдикарбонат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	214	126	119
64	Полигексаметиленрезорциндигликолят	$-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OCOSCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CO}-$	115		
65	Полигексаметиленгидрохинондигликолят	$-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OCOSCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CO}-$	124; 50—55		

Таблица 138 (продолжение)

№ по пор.	Название полиэфра	Формула структурной единицы	Т. пл., °С	Мол. вес	Ссылка на литературу
66	Полигептаметиленкарбонат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_7\text{OCO}-$	97—98		114
67	Полигептаметиленсукцинат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_7\text{OCO}(\text{CH}_2)_2\text{CO}-$	49; 86		116
68	Полиоктаметиленкарбонат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_8\text{OCO}-$	116		114
69	Полиоктаметиленмалонат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_8\text{OCOSCH}_3\text{CO}-$	71; 109		116
70	Полиоктаметиленсебацинат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_8\text{OCO}(\text{CH}_2)_3\text{CO}-$	70		126
71	Полинонаметиленкарбонат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{OCO}-$	95—95,5		114
72	Полинонаметиленсукцинат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{CO}-$	71		116
73	Полинонаметиленадипинат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	26		116
74	Полинонаметиленрезорциндигликолят	$-\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{OCOSCH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OSCH}_2\text{CO}-$	86		119
75	Полидекаметиленкарбонат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_{10}\text{OCO}-$	10—11; 55	1880	114
76	Полидекаметиленоксалат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_{10}\text{OOC}-\text{CO}-$	Жидкость		114
77	Полидекаметиленсукцинат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_{10}\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{CO}-$	68; 108—109	3500	117, 130
78	Полидекаметиленглутарат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_{10}\text{OOC}(\text{CH}_2)_3\text{CO}-$	14		116
79	Полидекаметиленадипинат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_{10}\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	77	3300	117
80	Полидекаметиленсебацинат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_{10}\text{OOC}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	74	3000	
81	Полидекаметиленфталат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_{10}\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{CO}-$	Жидкость		119
82	Полидекаметиленрезорциндигликолят	$-\text{O}(\text{CH}_2)_{10}\text{OCOSCH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OSCH}_2\text{CO}-$	86		
83	Полидекаметиленгидрохинондигликолят	$-\text{O}(\text{CH}_2)_{10}\text{OCOSCH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OSCH}_2\text{CO}-$	58; 60—65		
84	Полиундекаметиленкарбонат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_{11}\text{OCO}-$	40—42		114
85	Полиундекаметиленоксалат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_{11}\text{OCO}-\text{CO}-$	23—24,5		
86	Полидодекаметиленкарбонат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_{12}\text{OCO}-$	11—12		
87	Полидодекаметиленсукцинат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_{12}\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{CO}-$	12		116

Т а б л и ц а 138 (продолжение)

№ по пор.	Название полиэфира	Формула структурной единицы	Т. пл., °С	Мол. вес	Ссылка на литературу
88	Политридекаметиленкарбонат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_{13}\text{OCO}-$	23—24,5		114
89	Политридекаметиленсукцинат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_{13}\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{CO}-$	13		116
90	Политетрадекаметиленкарбонат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_{14}\text{OCO}-$	21—22		114
91	Полидиэтиленкарбонат	$-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{COO}-$	Жидкость	1 550	190
92	Полидиэтиленадипинат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	Низкая		126
93	Полидиэтилентерефталат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCO} \langle \text{—} \rangle \text{CO}-$	»		136
94	Полипараксилиленкарбонат	$-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OCO}-$	177—185	1 030	120
95	Полипараксилиленфенилендиацетат	$-\text{OCH}_2 \langle \text{—} \rangle \text{CH}_2\text{OCH}_2 \langle \text{—} \rangle \text{CH}_2\text{CO}-$	146		126
96	Полиоксиалерианат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	47—48	700	132
97	Полиоксикаприлат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_8\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)-\text{CO}-$			133
98	Полигидроксизтилглицолят	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CO}-$			134
99	Полиоксинонанкарбонат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{CO}-$	70	25 200	131
100	Полиоксикапронат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	55	4 000	
101	Полиглицолид	$-\text{OCH}_2\text{CO}-$	220		
102	Полилактид	$-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CO}-$			125
103	Полиоксидеканкарбонат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}-$	66—68		134
104	Полиоксиундекакарбонат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}-$	65		131
105	Полиоксиоктадеканкарбонат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_{18}\text{CO}-$	95		
106	Поли-2,3,4-триметоксиглутарат	$-\text{OCH}_2(\text{CHOCCH}_3)_3\text{CO}-$		2 000	

которые содержат нечетное число CH_2 -групп. В результате этого кривые точек плавления гомологических рядов полимеров имеют форму зигзага (рис. 215). Это явление следует отнести за счет плоской зигзагообразной структуры этих полимеров и обусловленного этим направления сил связи, что и было доказано при помощи измерения рентгеновских дифракций.¹⁸⁷

Высокомолекулярные полиэфиры способны образовывать пленки и нити. В табл. 138 приведены свойства важнейших полиэфиров.

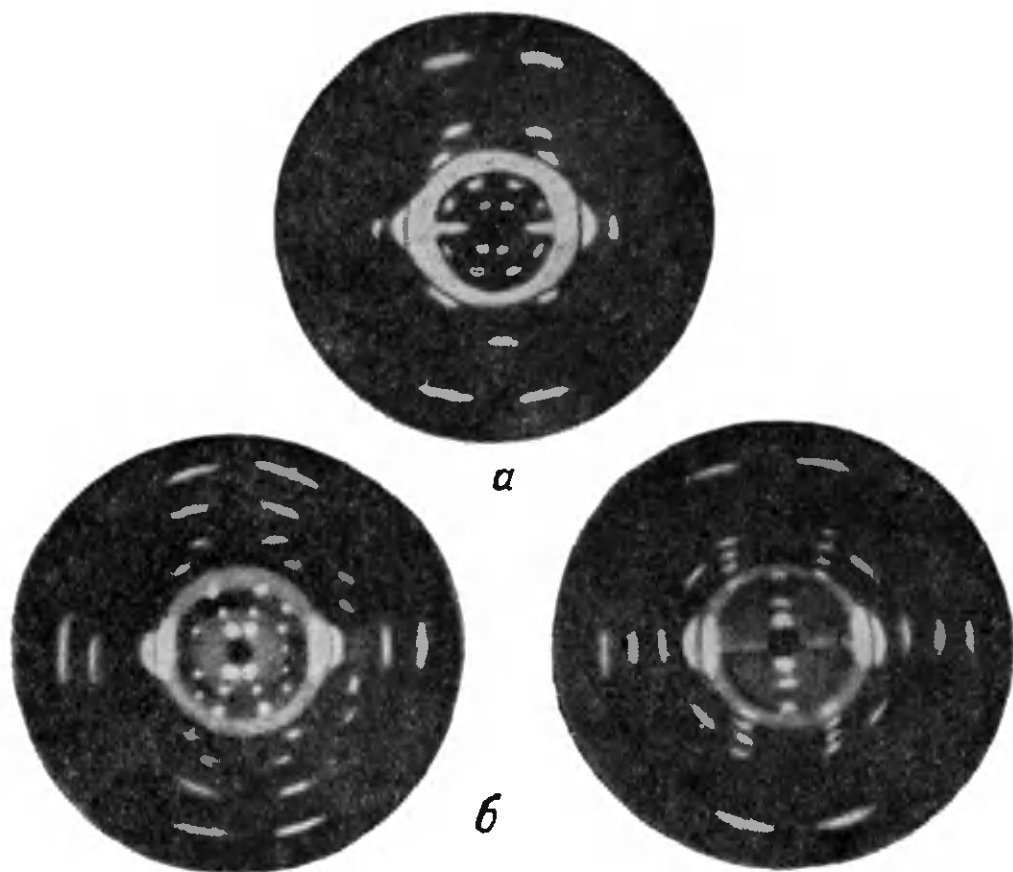
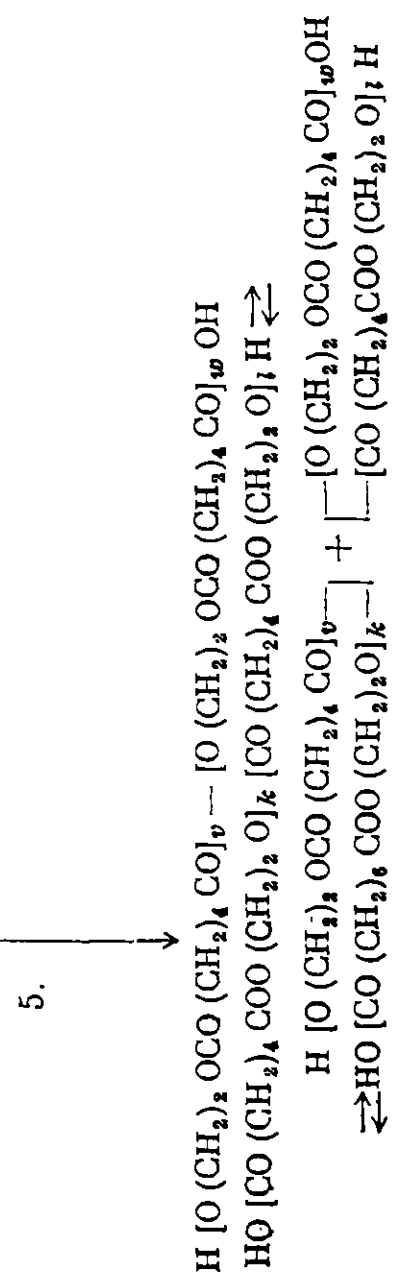
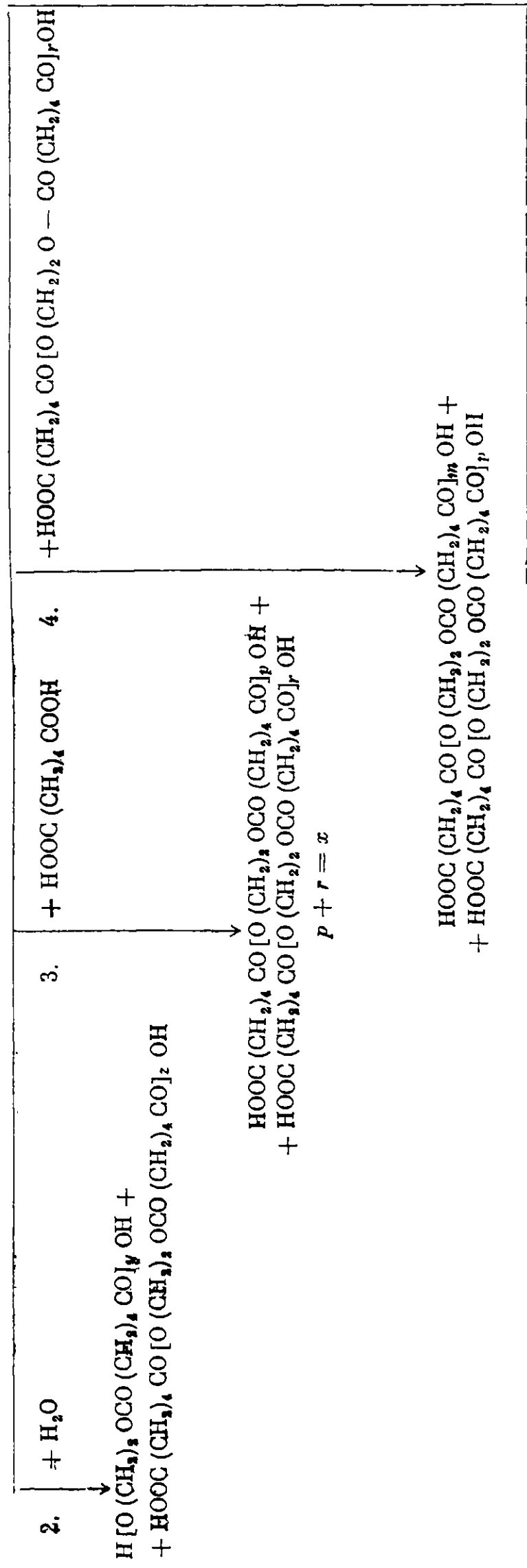
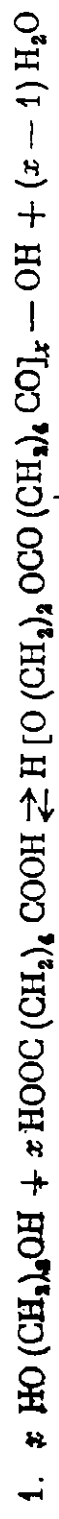


Рис. 216. Рентгенограммы волокон.
а — полиэтиленсуберинат; б — полиэтиленсебацнат

Полиэфиры, получаемые при помощи реакции поликонденсации, содержат макромолекулы, весьма близкие по величине, и этим сильно отличаются от винильных полимеров, имеющих обычно гораздо более гетерогенный состав. На рис. 134 (см. стр. 310) приведены кривые распределения для полиэфира из декаметилэングликоля и адипиновой кислоты. Причиной такого сравнительно однородного по величине цепей состава полиэфиров является наличие «поликонденсационного равновесия», определяющего весь ход процесса поликонденсации и включающего ряд деструктивных реакций.¹³⁸ Последние имеют место при взаимодействии полиэфиров с дикарбоновыми и монокрбоновыми кислотами, а также с гликолями. В результате этих деструктивных реакций происходит разрушение самых длинных молекул полиэфира. Ниже приведена схема поликонденсационного равновесия для случая поликонденсации гликоля с дикарбоновой кислотой (см. стр. 460).

Полиэфиры по своим химическим свойствам подобны низкомолекулярным эфирам. Они легко гидролизуются при нагревании со щелочами и с кислотами. Очень характерными для них являются деструктивные реакции ацидолиза и алкоголиза, происходящие при нагревании полиэфиров с кислотами или спиртами.¹³⁹

Схема реакций в процессе поликонденсации этиленгликоля с адипиновой кислотой



При высоких температурах полиэфиры претерпевают термическую деструкцию, приводящую к образованию так называемых макроциклических эфиров, могущих содержать в кольце значительное число атомов

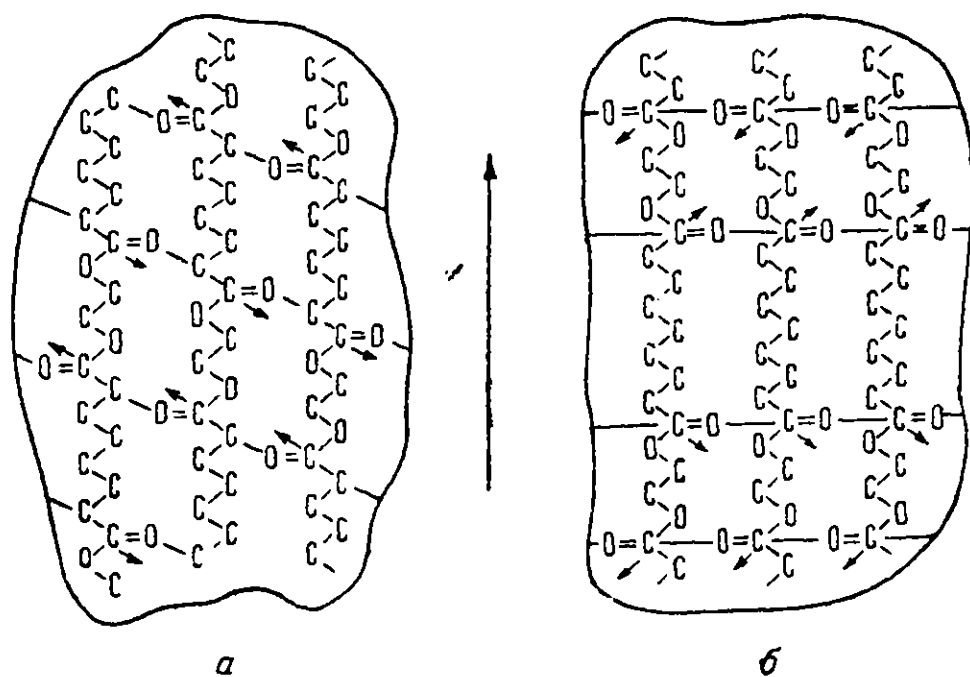


Рис. 217. Схема ассоциации диполей в полиэфире двухосновной кислоты и дигликоля.

а — с четночленными группами; б — с нечетночленными группами

(20 и более). Этот процесс распада облегчается в присутствии таких катализаторов, как хлористый цинк, фосфорная кислота и др. ¹⁴⁰

Высокомолекулярные полиэфиры, способные давать нити и пленки, дают ориентированную рентгенограмму (рис. 216). Прочность их зависит от взаимодействия полярных групп, которое проявляется по-разному для четных и нечетных групп (рис. 217) (подробнее см. стр. 60—68). В табл. 139 приведены периоды идентичности для некоторых полиэфиров.

Возможные структуры полиэфиров изображены на рис. 218.

Таблица 139

Периоды идентичности полиэфиров

Название полиэфира	Периоды идентичности, Å	Ссылка на литературу
Полиэтиленисукцинат	8.32	137
Полиэтиленадипинат	11.7	
Полиэтиленисебадинат	16.7	
Полиэтиленизелаинат	31.2	

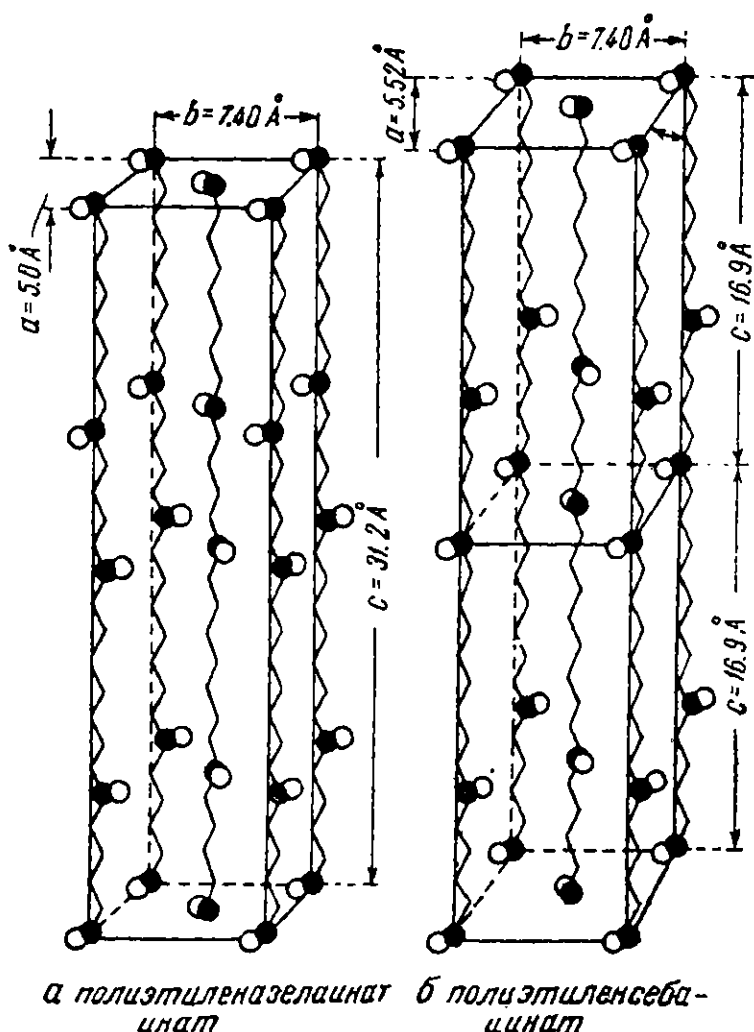
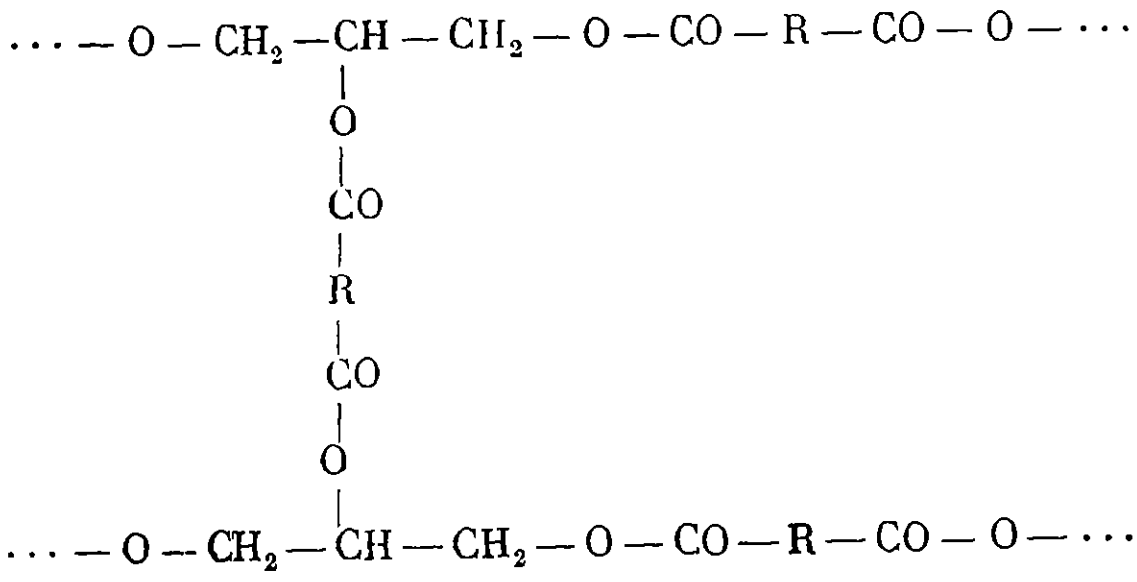


Рис. 218. Возможные структуры полиэфиров. ²⁰³
а — нечетный тип; б — четный тип. Водородные атомы не обозначены; ● — углерод; ○ — кислород

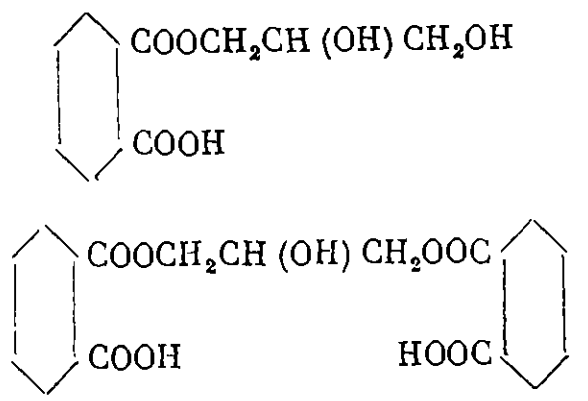
Трехмерные полиэфиры



Трехмерные полиэфиры получают при нагревании дикарбоновых кислот или их ангидридов с три-, тетра- и полиатомными спиртами. Наиболее изученными являются полиэфиры из глицерина и различных дикарбоновых кислот (фталевой, малеиновой), известные под названием алкидных смол, глифталей и т. п. Натуральный шеллак также относится к группе полиэфиров.¹⁴¹

Эти продукты в первом этапе реакции являются растворимыми и лишь при дальнейшем нагревании до более высокой температуры переходят в неплавкое и нерастворимое состояние.

Обычно подвергают конденсации смесь эквивалентных количеств реагентов. В случае глицерина и фталевого ангидрида это будет 2 моля глицерина и 3 моля фталевого ангидрида. При таком соотношении исходных веществ сначала образуется смесь двух следующих кислых эфиров фталевой кислоты:



При их образовании происходит этерификация первичных, более реакционноспособных, чем вторичные, гидроксильных групп. Дальнейшая поликонденсация протекает при помощи реакции этих эфиров друг с другом до образования в конце концов трехмерного продукта. В табл. 94 (см. стр. 325) приведены описанные в литературе трехмерные полиэфиры.

Если к реакционной смеси прибавить одноосновную кислоту, одноатомный спирт и т. п., то можно предотвратить желатинизацию и получить растворимый полимер. Для этой цели применяют различные модифицирующие агенты, преимущественно различные жирные кислоты. Если применять для этого такие ненасыщенные жирные кислоты, как олеиновая, линолевая, абиетиновая, то получающиеся полиэфиры будут линей-

$$\begin{array}{c}
 x \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + x \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array} \text{O} + x \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH} \rightarrow \\
 \xrightarrow{\text{H}} \left[\begin{array}{c} \text{O} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{C} - \text{O} - \\ | \qquad \qquad \qquad || \qquad \qquad \qquad || \\ \text{CH}_2 \qquad \qquad \qquad \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{COC}_{17}\text{H}_{33} \end{array} \right]_x \text{OH}
 \end{array}$$
$$\dots - \Gamma - \Phi - \Gamma - \Phi - \Gamma - \Phi - \Gamma - \Phi - \Gamma - \dots$$

$$\quad \quad \quad \downarrow \quad \quad \quad \downarrow \quad \quad \quad \downarrow \quad \quad \quad \downarrow \quad \quad \quad \downarrow$$

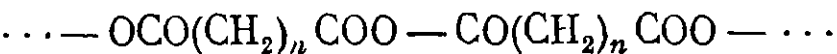
$$\quad \quad \quad \Pi \quad \quad \quad \Pi \quad \quad \quad \Pi \quad \quad \quad \Pi \quad \quad \quad \Pi$$
$$\begin{array}{ccccccc}
 & & \vdots & & \vdots & & \\
 & & \Pi & & \Pi & & \\
 \dots - \Gamma - \Phi - \Gamma - \Phi - \Gamma - \Phi - \Gamma - \dots & & & & & & \\
 & \Pi & & & \Pi & & \\
 & \Pi & & & \Pi & & \\
 \dots - \Gamma - \Phi - \Gamma - \Phi - \Gamma - \Phi - \Gamma - \dots & & & & & & \\
 & \Pi & & & \Pi & & \\
 & \vdots & & & \vdots & &
 \end{array}$$

Полиэфиры, получаемые из многоатомных спиртов и поликарбоновых кислот до превращения в трехмерное состояние (до желатинизации), имеют обычно сравнительно небольшой молекулярный вес. Так, Петров ¹⁴² нашел, что молекулярный вес глифталевой смолы достигает 701; Коган ¹⁴³ — 627, что соответствует содержанию 3—5 молекул глицерина в цепи. При переходе в трехмерное состояние молекулярный вес резко возрастает, хотя точное значение величины молекулярного веса образующихся продуктов.

неизвестно, но, повидимому, он должен достигать весьма больших значений.

Полиэфиры из многоатомных спиртов и дикарбоновых кислот имеют большое применение на практике. Из них получают различные пленки, а также пластмассы. Они изготавливаются из глицерина и фталевого ангидрида и еще чаще из многих других компонентов. Применяют льняное, соевое, хлопковое и другие высыхающие масла, а также касторовое масло, рыбий жир и т. п. Вместо фталевого ангидрида часто употребляют малеиновый ангидрид. Большое применение имеют смолы на основе канифоли (эфир гарпиус) или трехосновой кислоты, образующейся при конденсации малеинового ангидрида с канифолью. На стр. 325 в табл. 94 приведены многоатомные спирты и кислоты, применяемые для получения трехмерных полиэфиров.

4. ПОЛИАНГИДРИДЫ



Полиангидриды получают при нагревании дикарбоновых кислот уксусным ангидридом или ацетилхлоридом. ¹⁴⁴

Полиангидриды кислот с прямой цепью являются твердыми кристаллическими веществами. При сильном нагревании полиангидриды деполимеризуются, превращаясь в мономерные циклические ангидриды.

Свойства некоторых полиангидридов приведены в табл. 140.

Полиангидриды при нагревании с водой легко гидролизуются, образуя соответствующие дикарбоновые кислоты.

При действии анилина на полиангидриды получают кристаллические анилиды и дианилиды. Образование этих производных используется для идентификации полиангидридов. ¹⁴⁷

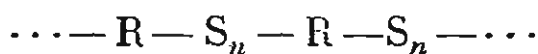
Т а б л и ц а 140
Полиангидриды дикарбоновых кислот

Название полиангидрида	Т. пл., °C	Ссылка на литературу
Полиадипиновый ангидрид . .	73—75	145
Полисебадиновый » . . .	79—89	146
Полипимелиновый » . . .	53—55	} 116
Полисубериновый » . . .	65—68	
Полиазелаиновый » . . .	53.5	
Полиундекановый » . . .	69—70	
Полидодекановый » . . .	85—87	
Полибрасиловый » . . .	76—78	
Политетрадекановый » . . .	89—91	}
Полиоктадекановый » . . .	98—100	

Полиангидриды реагируют с бензолом в присутствии хлористого алюминия, образуя смесь продуктов. Из этой смеси в случае полиангидридов адипиновой и себадиновой кислот были выделены соответствующие дибензоилалканы, ω-бензоилкарбоновые кислоты и двухосновые кислоты. ¹⁴⁸

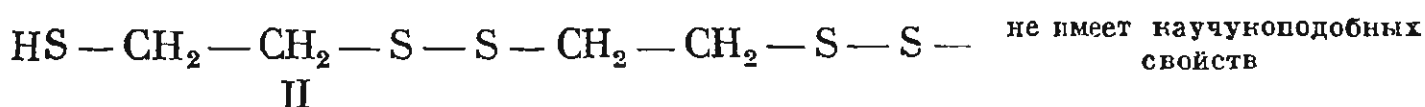
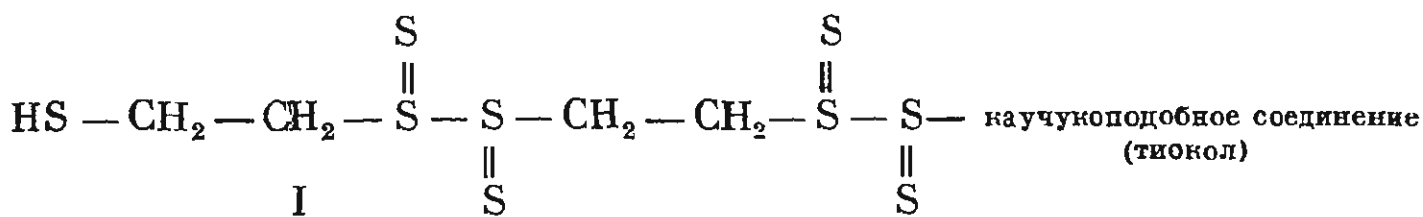
5. СЕРНИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Полиалкиленсульфиды



Зелинский показал, что полиалкиленсульфиды получают при нагревании дигалоидалкилов (дихлорэтан, дихлордиэтиловый эфир и т. п.) с полисульфидами щелочных металлов.^{149,150,154} Некоторые полиалкиленсульфиды могут быть получены полимеризацией соответствующих тиоальдегидов (например, тиоформальдегида) или тиоокисей.

Состав этиленполисульфида, называемого часто «тиокол» (I), соответствует формуле $(C_2H_4S_4)_4$.¹⁵⁰ Два атома серы можно удалить при помощи щелочи; остающееся твердое бесцветное соединение имеет формулу $(C_2H_4S_2)_2$, размягчается при 130° и лишено каучукоподобных свойств (II).



При обработке последнего соединения серой при нагревании на вальцах образуется снова каучукоподобное соединение. Сера, отщепляемая щелочью, не является простым пластификатором, так как она не растворяется в сероуглероде.

При отнятии более чем двух атомов серы и последующей обработке остатка теплым сульфидом натрия деструкция может идти вплоть до образования растворимого в воде этилендимеркаптана.

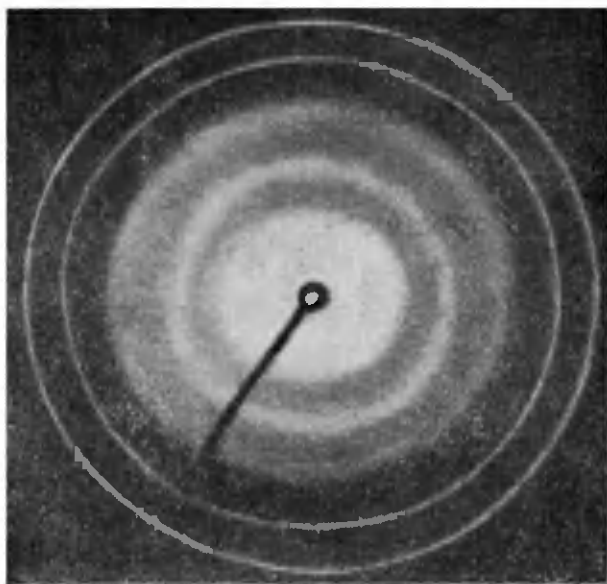


Рис. 219. Рентгенограмма растянутого вулканизированного полисульфидного каучука²⁰⁴

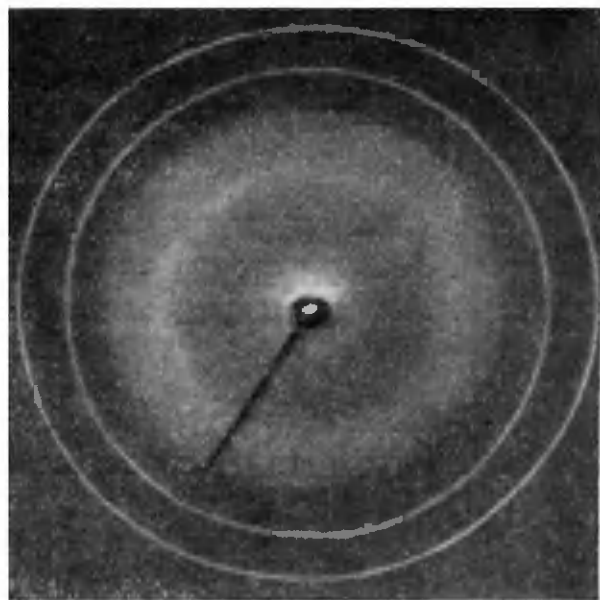
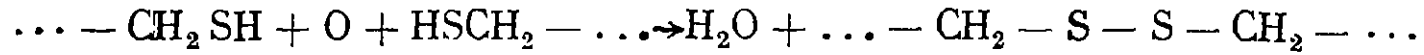


Рис. 220. Рентгенограмма нерастянутого полисульфидного каучука²⁰⁴

Полиалкиленсульфиды в растянутом состоянии дают кристаллическую рентгенограмму (см. рис. 219 и 220). Период идентичности у тетрасульфида равен $4.32 \text{ \AA}$. Константы кристаллической ячейки следующие:

$a = 8.68 \text{ \AA}$, $b = 4.32 \text{ \AA}$, $c = 5.03 \text{ \AA}$; $\beta = 87^\circ$.¹⁵¹ Ячейка содержит одну группу $C_2H_4S_4$. На рис. 25 показана конфигурация цепи тиокола — полиэтилентетрасульфида (см. стр. 45).

При нагревании полиэтиленсульфида с окисью цинка или меди происходит процесс, подобный вулканизации. Вероятно, наряду с удлинением цепи вследствие окисления



происходит сшивание цепей поперечными мостиками в результате образования комплексов между атомами металла и атомами серы.

Тиокол находит ограниченное применение как заменитель каучука.^{153,154} Он более стоек к маслам, бензину, керосину и озону, но в отношении прочности на растяжение уступает резине. Применяется для изготовления бензино- и маслопроводов и т. п.¹⁵⁴

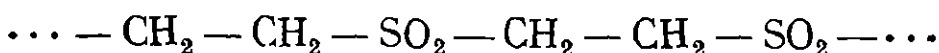
Продукты, подобные тиоколу, изготавливаются также на основе таких галоидопроизводных, как, например, дихлордиэтиловый эфир, дихлордиэтилацетальформальдегид и т. п.

В зависимости от строения углеводородного остатка свойства полиалкиленсульфидов сильно изменяются, как это показано в табл. 141.

Свойства полиалкиленсульфидов Таблица 141

Строение сегмента	Свойства
$\dots - CH_2S - \dots$	Порошок
$\dots - CH_2SS - \dots$	»
$\dots - CH_2 - \underset{\begin{smallmatrix} \\ S \end{smallmatrix}}{S} - \underset{\begin{smallmatrix} \\ S \end{smallmatrix}}{S} - \dots$	Каучукоподобный продукт
$\dots - CH_2CH_2S - \dots$	Порошок
$\dots - CH_2CH_2SS - \dots$	»
$\dots - CH_2CH_2S - \underset{\begin{smallmatrix} \\ S \end{smallmatrix}}{S} - \dots$	Каучукоподобный продукт
$\dots - CH_2CH_2CH_2S - \dots$	Порошок
$\dots - CH_2CH_2CH_2SS - \dots$	»
$\dots - CH_2CH_2CH_2S - \underset{\begin{smallmatrix} \\ S \end{smallmatrix}}{S} - \dots$	Каучукоподобный продукт
$\dots - C_2H_4OC_2H_4S - \dots$	Порошок
$\dots - C_2H_4OC_2H_4 - \underset{\begin{smallmatrix} \\ S \end{smallmatrix}}{S} - \underset{\begin{smallmatrix} \\ S \end{smallmatrix}}{S} - \dots$	Каучукоподобный продукт
$\dots - C_2H_4OC_2H_4S - \underset{\begin{smallmatrix} \\ S \end{smallmatrix}}{S} - \dots$	»
$\dots - C_2H_4OC_2H_4OC_2H_4S - \dots$	Порошок
$\dots - C_2H_4OC_2H_4OC_2H_4SS - \dots$	Каучукоподобный продукт
$\dots - C_2H_4OC_2H_4OC_2H_4S - \underset{\begin{smallmatrix} \\ S \end{smallmatrix}}{S} - \dots$	»
$\dots - CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2SS - \dots$	»
$\dots - CH_2CH_2 - S - CH_2 - CH_2 - SS - \dots$	»

Полиалкиленсульфоны



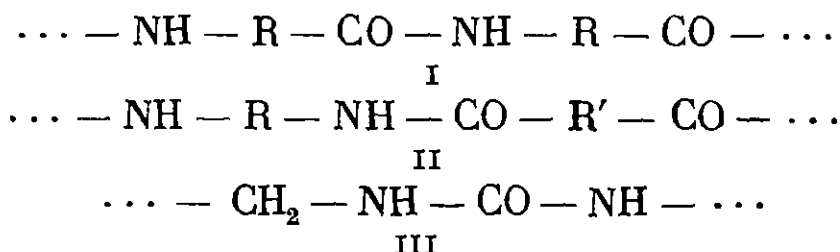
Полиалкиленсульфоны получают при действии двуокиси серы на различные олефины. Эта реакция, являющаяся первым примером совместной полимеризации двух веществ, была открыта в 1898 г. русским ученым Солониным.¹⁵⁵ Последний изучил ее на примере совместной полимеризации аллиловых эфиров с двуокисью серы. Впоследствии была показана возможность проведения этой реакции с большим числом замещенных этиленов и с самим этиленом.¹⁵⁶ Изучалась также эффективность действия перекисей и других катализаторов на эту реакцию.¹⁵⁷

Полиалкиленсульфоны являются порошкообразными твердыми веществами с не очень высоким молекулярным весом.

6. АЗОТИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Полиамиды

Полиамиды бывают следующих типов: продукты поликонденсации аминокислот или полимеризации циклических амидов (I), продукты поликонденсации диаминов с дикарбоновыми кислотами (II) и продукты поликонденсации формальдегида с мочевиной (III):



1. Полиамиды из аминокислот

а) Белки

Важнейшими представителями полиамидов, получаемых из аминокислот, являются различные полипептиды и в том числе белки. Белки играют выдающуюся роль в жизненных процессах и служат основой, из которой строятся важнейшие части клетки и целого организма. Шелк, рог, копыто, волосы состоят из белка; в форме волокон белок обладает большой эластичностью. Он составляет сжимающиеся части мускула. Энзимы состоят из белков или содержат последний как важную составную часть, а комплекс гемоглобина, содержащий белок, обеспечивает транспорт кислорода в организме. Таким образом, несомненно, что все живое содержит в своем составе белок, являющийся носителем жизненных функций всякой клетки. Ввиду обилия материалов, относящихся к белкам, мы остановимся лишь на тех свойствах и особенностях их, которые определяются их высокомолекулярной природой и в этом отношении интересны.

Среди природных высокомолекулярных соединений белки, ввиду своеобразия своей структуры и того выдающегося значения, какое они имеют для жизни, занимают особое место.

Установление Фишером¹⁵⁹ наличия пептидной связи в структуре белка привело в свое время к бурному развитию исследований, давших много ценных результатов для познания белка.

Зелинский и Садилов¹⁵⁸ еще в 1914 г. впервые предложили так называемую дикетопиперазиновую теорию строения белка. В настоящее время существуют две основные теории о строении белка: пептидная — Фишера¹⁵⁹

и пептидно-циклическая — Зелинского и Гаврилова.¹⁶⁰ Благодаря последним работам Зелинского и Гаврилова в значительной степени решен вопрос о построении основного звена (микромолекулы) белковой молекулы.

Ими¹⁶⁰ дана структурная модель основного звена (микромолекулы) молекулы белка. Они считают, что микромолекула белка может быть построена в виде двух вариантов, изображенных на схемах на рис. 221 и 222. Согласно схеме рис. 221 макромолекула белка состоит из цепочки дигидропиразинов и пиперазинов, причем последние по карбонильному углероду амидинообразно связаны с пептидными цепочками, длина которых, повидимому, не более 3—4 аминокислот. Согласно схеме рис. 222 макромолекула белка представляет длинную пептидную цепь, чередующуюся через 3—4 аминокислоты дигидропиразиновыми группировками, служащими одновременно «мостиками» между пептидными цепями.

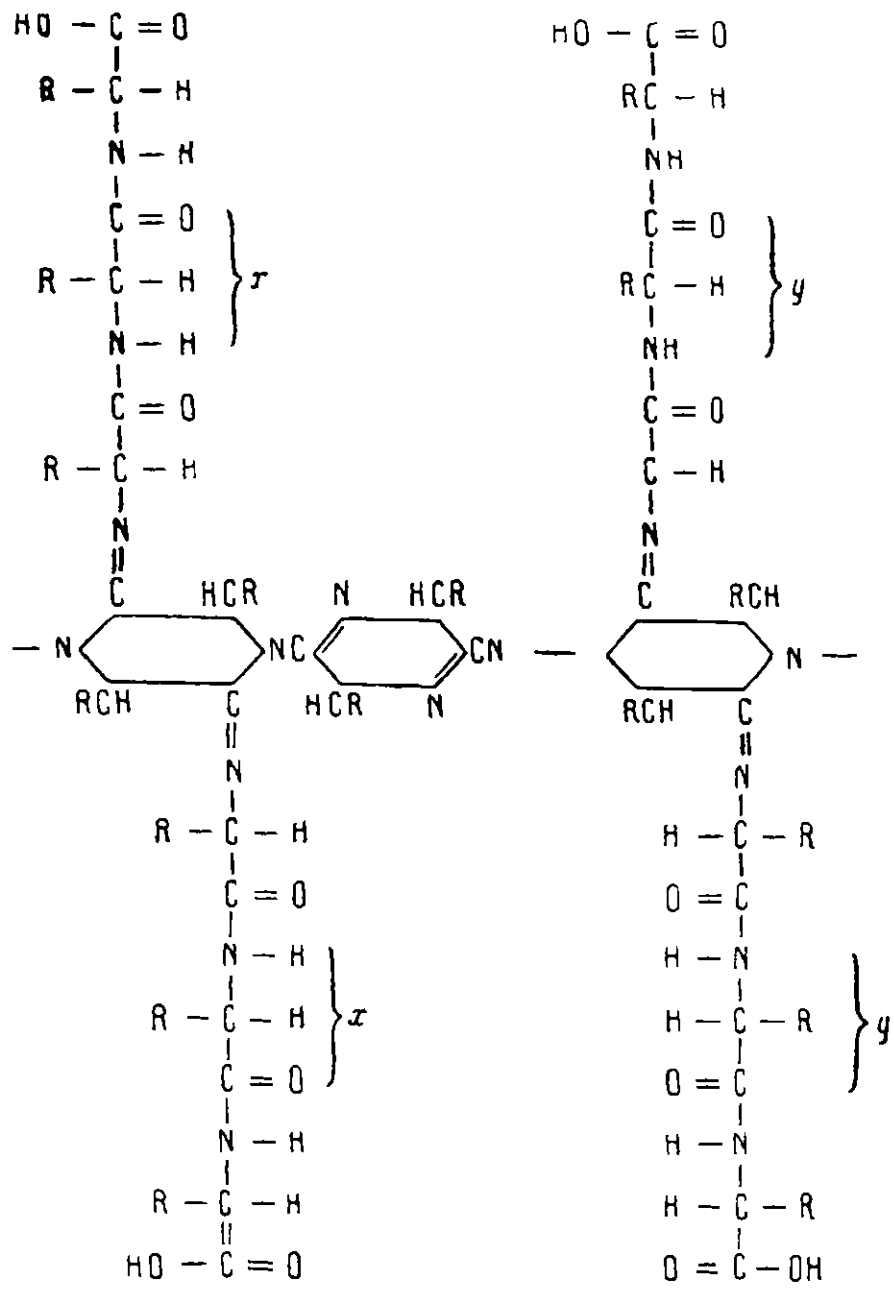
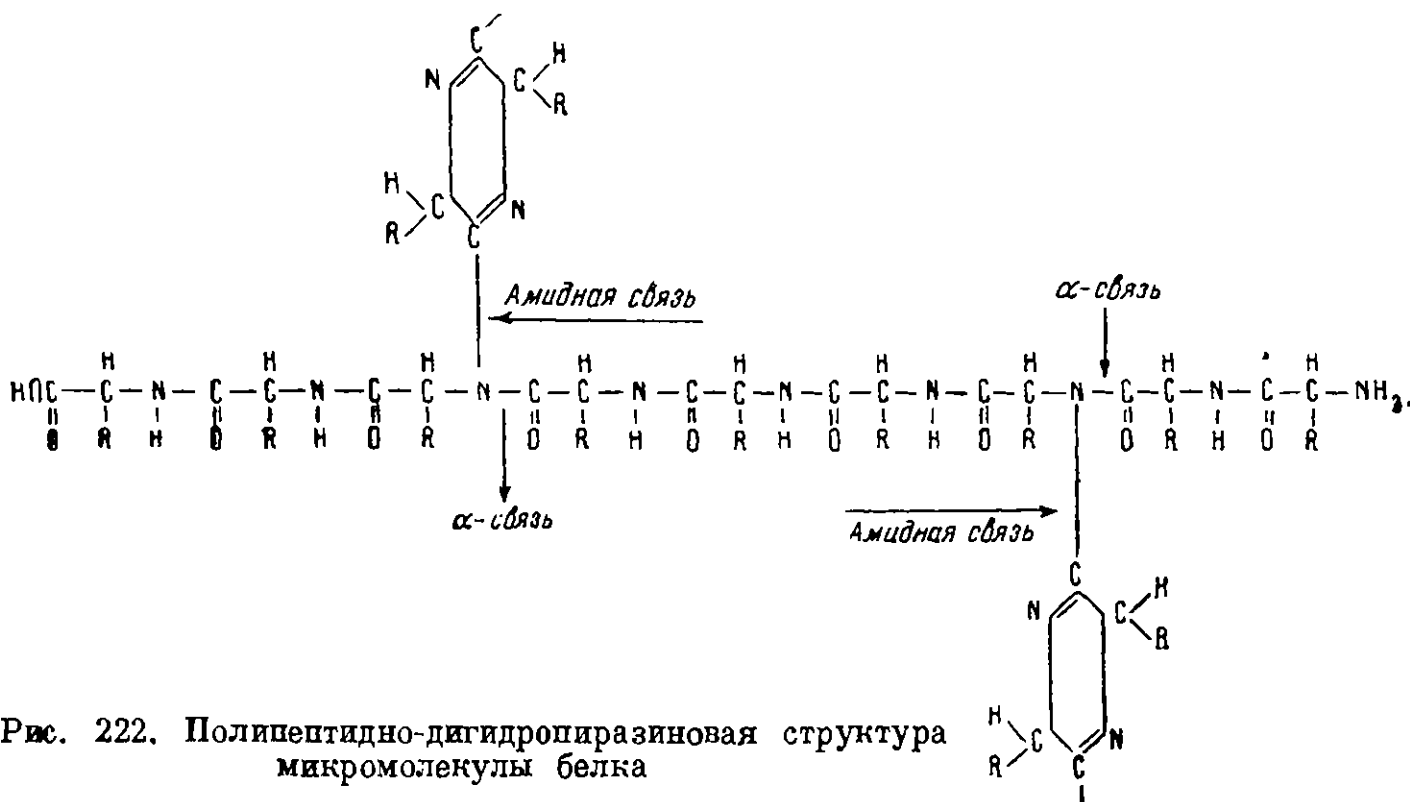


Рис. 221. Дигидропиразиновопептидная ячейка микромолекулы белка

Порошин¹⁶¹ в результате изучения гидролиза белка пришел к выводу, что основным типом строения макромолекулы белка является изображенный на рис. 222, и лишь только определенные узлы, связывающие отдельные крупные блоки в молекуле белка, построены по типу схемы рис. 223.



В состав белков входят различные аминокислоты (до 26), подавляющее большинство которых является α -аминокислотами. В табл. 142 приведены формулы аминокислот, найденных в белках. Все они оптически активны и относятся к *l*-ряду. Только в раковой ткани содержатся остатки аминокислот *d*-ряда. В табл. 143 по-

аминокислот *d*-ряда. В табл. 143 показано содержание различных аминокислот в некоторых белках. Молекулярные веса белков являются кратными 17 600¹⁶³ и колеблются от 17 500 для лактальбумина до 6 800 000 для гемоцианина.

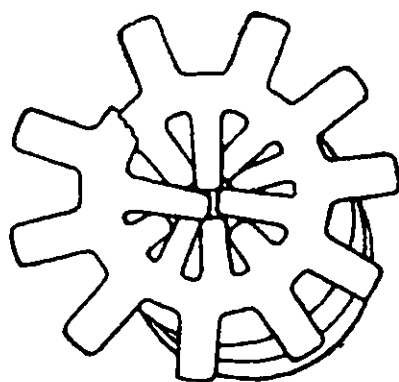


Рис. 224. Схема строения витка спиралевидной глобулы

Белки в зависимости от формы своей макромолекулы разделяются на две группы:

1. Фибриллярные белки.
2. Глобулярные белки.

Фибриллярными белками называются те, которые имеют линейную вытянутую макромолекулу. Глобулярные белки имеют шаровые молекулы — глобулы, поэтому, в отличие от первых, их растворы не имеют такой большой вязкости и не происходит большого увеличения последней

Т а б л и ц а 142

Перечень аминокислот, входящих в состав белков

Название	Формула
Глицин	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$
Аланин	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
Валин	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
Лейцин	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
Изолейцин	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
Серин	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
Треонин	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
Тирозин	$\text{HO} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
Диодтирозин	$\text{HO} \begin{array}{c} \text{J} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{J} \end{array} \text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
Тироксин	$\text{HO} \begin{array}{c} \text{J} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{J} \end{array} \text{O} \begin{array}{c} \text{J} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{J} \end{array} \text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
Фенилаланин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
Триптофан	$\text{C}_8\text{H}_7\text{NCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
Аспарагиновая к-та	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
Аспарагин	$\text{H}_2\text{NCOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
Глутаминовая кислота	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
Глутамин	$\text{H}_2\text{NCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
Лизин	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
Аргинин	$\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
Гистидин	$\begin{array}{c} \text{N}-\text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HC} \quad \text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$
Цистеин	$\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
Цистин	$\text{HOOCCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
Метионин	$\text{CH}_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
Пролин	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CHCOOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$
Гидроксипролин	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CHCOOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$

Таблица 143

Процентное содержание различных аминокислот в составе некоторых белков²⁰⁵

Составная часть	Название белков						
	Химотрип-синоген	β-Лактоглобулин	Яичный альбумин	Альбумин крови человека	Альбумин крови быка	γ-Глобулин сыворотки человека	Инсулин
Общий азот	16.06	15.60	15.76	15.95	16.07	16.03	16.04
Свободный α-аминоазот	0.19	0.20	—	0.18	0.20	0.11	0.66
Амидный аммиак	1.86	1.31	1.23	1.07	1.05	1.35	2.15
Аргинин	2.83	2.87	5.63	6.15	6.20	4.80	3.5
Гистидин	1.23	1.58	1.45	3.52	3.83	2.50	5.3
Лизин	8.0	11.4	5.06	12.3	12.42	8.1	2.6
Аспарагиновая кислота	11.3	11.2	8.1	9.77	10.25	8.8	6.8
Глутаминовая кислота	9.0	19.0	16.1	17.03	16.95	11.8	20.2
Общая сера	1.48	1.60	1.62	1.96	1.94	1.02	3.31
Цистеин	1.29	1.10	0.65	0.70	1.10	0.70	0.6
Цистин	3.30	2.29	1.15	5.58	5.41	2.37	11.0
Метионин	1.22	3.22	5.10	1.28	0.81	1.06	0
Триптофан	5.57	1.94	1.32	0.19	0.58	2.86	0
Серин	11.4	—	—	3.7	4.5	11.4	5.8
Треонин	11.4	5.85	—	5.03	6.46	8.36	3.2
Тирозин	2.96	3.78	4.10	4.73	5.53	6.75	12.3
Глицин	5.3	1.4	—	1.60	1.95	4.2	4.6
Аланин	—	6.2	—	—	—	9.7	—
Валин	10.1	5.8	6.8	7.7	6.5	—	8.8
Лейцин	10.4	15.65	9.6	11.9	13.7	9.32	13.4
Изолейцин	5.7	6.1	—	1.7	2.9	2.7	2.9
Фенилаланин	3.6	3.5	—	7.8	6.2	4.6	7.9
Пролин	5.9	4.1	—	5.1	5.6	8.1	2.9

Таблица 144

Молекулярный вес некоторых белков²⁰⁶

Белок	Молекулярный вес в тысячах, определенный посредством			
	осмотического давления	седиментации и диффузии	седиментационного равновесия	диффракции рентгеновских лучей
Рибонуклеаза	15	12.7	13	13.7
Химотрипсиноген	36	—	—	—
Химотрипсин	41	—	—	54
Зеин	39	40	—	—
β-Лактоглобулин	—	41.5	38	40
Инсулин	—	46	35	37
Яичный альбумин	45	44	40.5	—
Альбумин лошадиной сыворотки	73	70	68	82.8
Гемоглобин лошади	67	68	68	67
Глобулин лошадиной сыворотки	174	167	150	—
Тироглобулин свиньи	—	630	650	—
Глобулин антипневмококковой сыворотки лошади	—	910	—	—
Гемоцианин улитки	—	8.900	6.700	—
Вирус томата	—	10.600	7.600	13.000

Таблица 145

Содержание аминокислот в некоторых белках, вычисленное для каждой макромолекулы белка ²⁰⁵

Название аминокислот и различных групп	Название белков						
	Химотрипсиноген	β-Лактоглобулин	Яичный альбумин	Альбумин человеческой крови	Альбумин сыvorотки быка	Глобулин сыvorотки человека	Инсулин
Молекулярный вес (×10 ⁻³)	36.7	42	43	70	70	156	44.6
Средний вес остатка	112.2	113.7	111.4	119.4	118.7	113.6	114.6
Количество остатков в молекуле	327	370	—	586	590	1373	390
Общее число атомов азота в молекуле	421	468	—	797	803	1785	511
Свободный α-аминовый азот	5	6	4	9	10	12	21
Амидный аммиак	40	32	31	44	43	124	56
Аргинин	6	7	14	25	25	43	9
Гистидин	3	4	4	16	17	25	15
Лизин	20	33	15	59	60	86	8
Общее число катионных групп	34	50	37	109	112	166	53
Аспарагиновая кислота	31	35	27	52	54	103	23
Глутаминовая кислота	22	55	48	81	81	126	61
Свободные карбоксильные группы	18	64	48	98	102	117	49
Общая белковая сера	17	21	21	42	42	50	46
Цистеин	4	4	2	4	6	9	2
Цистин	10	8	4	32	32	30	42
Метионин	3	9	15	6	4	11	0
Триптофан	10	4	3	0.6	2	22	0
Серин	40	15	—	25	30	169	25
Треонин	35	21	—	30	38	110	12
Тирозин	6	9	10	18	21	58	30
Глицин	26	9	—	15	18	87	27
Аланин	—	29	—	—	—	—	—
Валин	32	21	25	46	39	129	34
Лейцин	29	50	31	64	73	111	46
Изолейцин	16	20	—	9	15	32	10
Фенилаланин	8	9	—	33	26	44	21
Пролин	19	15	—	31	34	110	11

с ростом концентрации. На рис. 223 и 224 приведены схемы строения полипептидной цепи и витка глобулы.

Ниже приведены важнейшие представители фибриллярных и глобулярных белков.

1. Фибриллярные белки

Фиброин шелка
Коллаген
Желатина
Эластоидин
Ихтиокол
Кератин
Миоген
2. Глобулярные белки

Миозин
Фибрин
Фибриноген
Глютенин
Альбумины
Глобулины
Проламины

Из приведенных в табл. 143 и 144 данных видно, что в макромолекуле белка могут, вероятно, содержаться одинакового состава остатки, из которых строится вся макромолекула белка. В табл. 145 приведено содержание различных аминокислот в макромолекуле белка и в отдельном остатке.

Сложные белки или протеиды

Протеиды представляют соединения, сочетающие в своем составе белковую молекулу, связанную с другими веществами (простетические группы), которыми являются либо фосфорная кислота (фосфопротеины), либо более сложные группы, как это имеет место у ферментов. Связь этих компонентов может быть либо за счет главных валентностей (например, за счет эфиروобразования), как в случае казеина, либо за счет комплексных или ионных связей, как это имеет место у гемоглобина. Ниже приводится перечень важнейших сложных белков.

1. Фосфопротеиды	Хлорофилл
Казеин	Хлоропласти
2. Хромопroteины	Филлохлорин
Гемоглобин	Гемокипреин
Эритрокриорин	Гепатокупреин
Хлоркриорин	Ферритин
Геморитрин	3. Нуклеопротеиды
Гемоцианин	4. Глюкопротеиды
Фикоэритрин	5. Липопротеиды
Фикоцианин	

Белки высокой физиологической активности

К их числу относятся:

1. Протеогормоны	2. Токсины
Инсулин	Токсальбумин
	Змеиные яды
	Бактериальные токсины
	3. Антитела

Белки с энзиматическими свойствами. Протеоферменты

1. Несвязанные энзимы	2. Сложные энзимы
Уреаза	Флавиновые энзимы
Карбоксипептидаза	Аллоксазино-адениновые протеиды
Пепсин	Пиримидиновые протеиды
Пепсиноген	Железные протеиды
Трипсин	Медные протеиды
Трипсиноген	Вирусы и вирусные белки
Химотрипсин	
Химотрипсиноген	
Папаин	
Фицин	

б) Синтетические полиамиды

1. Полиамиды из аминокислот

Синтетические полиамиды могут быть получены двумя путями: 1) путем поликонденсации аминокислот и 2) посредством полимеризации циклических амидов аминокислот (лактамов).

Поликонденсация аминокислот приводит к различным продуктам в зависимости от числа атомов в звене аминокислот. Если в звене имеется больше семи атомов, то поликонденсация приводит к образованию только линейных полиамидов. Примером подобного рода является ω -аминононанкарбоновая кислота, легко образующая высокомолекулярный полиамид.^{165,166}

При числе атомов в звене, равном семи или шести, происходит обратимая реакция образования полиамида и частично циклического лактама. При наличии возможности образования пятизвенного цикла линейный полиамид не получается.

Поликонденсация α -аминокислот приводит к образованию полиамидов или циклических дикетопиперазинов.

Бреслер¹⁶² обнаружил, что метиловый эфир диаланилаланина при нагревании до 50° под давлением 6000 атм образует полипептид, содержащий в среднем 13—15 аминокислотных остатков в цепи (мол. вес 1200—1400). Далее он подвергнул воздействию высокого давления гидролизаты ряда белков: желатины, альбумин и нашел, что в присутствии ферментов образуются полипептиды. β -Аминокислоты весьма легко отщепляют аммиак и превращаются в непредельные кислоты.

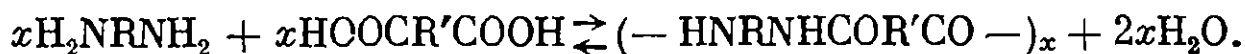
Некоторые полиамиды могут быть получены из циклических лактамов посредством их полимеризации. Так, ϵ -капролактam, как это показали Кнузянц и Роговин,¹⁶⁷ легко полимеризуется при нагревании в присутствии воды, образуя высокомолекулярный полиамид, плавящийся при 212—214°.

Этот полиамид нашел широкое применение для изготовления высококачественного волокна и изделий из него, известных под названием «капрон».

2. Полиамиды из диаминов и дикарбоновых кислот



Полиамиды из диаминов и дикарбоновых кислот представляют большую группу синтетических высокомолекулярных веществ, полученных и изученных в последнее десятилетие. Реакция диаминов с дикарбоновыми кислотами представляет процесс поликонденсации (см. главу VIII), протекающий с выделением воды по схеме:



Наряду с основным процессом поликонденсации при этом имеют место реакции деструктивного порядка между растущей макромолекулой полиамида и исходными веществами (диамин, дикарбоновая кислота), приводящие к разрушению наиболее длинных цепей. Подобные реакции могут происходить также и между молекулами полиамида друг с другом. В результате этих реакций имеет место «поликонденсационное равновесие» (см. стр. 308), и образующийся полиамид по достижении равновесия представляет продукт, состоящий из макромолекул, весьма близких по своим размерам, и, следовательно, имеет небольшую полидисперсность. В этом отношении имеется сходство с полиэфирами (см. рис. 134). На рис. 133 (см. стр. 310) приведена дифференциальная кривая распределения полиамида по молекулярным весам, определенная при помощи фракционирования.

Молекулярный вес полиамидов зависит как от условий проведения реакции, так и от соотношения исходных веществ. Высокомолекулярные полиамиды удается получить лишь при эквивалентном соотношении диамина и кислоты. Избыток любого из них снижает молекулярный вес полиамида. Закономерности процесса поликонденсации подробно изложены в главе V (см. стр. 299). На рис. 225 приведено изменение температур плавления полиамидов в зависимости от числа атомов углерода в кислоте.

В табл. 146 приведены описанные в литературе полиамиды.

Полиамиды растворимы в фенолах и крепких кислотах (муравьиной, серной, соляной и азотной), а также в формамиде и хлоральгидрате. При нагревании их с кислотами происходит гидролиз и образуются соответствующий диамин и дикарбоновая кислота.

Интересная особенность полиамидов — их способность к обменным реакциям с моно-, ди- и полиаминами (аминолиз), моно- и дикарбоновыми

кислотами (ацидолиз), в результате чего происходит деструкция макромолекулы полиамида. Степень этой деструкции прямо пропорциональна количеству деструктирующего реагента.¹⁶⁴

Полиамиды обладают способностью образовывать весьма прочные нити и пленки, и многие из них употребляются для этой цели (наylon, перлон и т. п.). На рис. 226 приведены рентгенограммы полиамида и шелка.

Для полиамидов¹⁷³ доказана плоская зигзагообразная структура. Было показано, что в случае гексаметиленадипамида и гексаметиленсебаамида молекулы располагаются в плоскостях таким образом, что NH-группа одной молекулы связывается водородной связью с CO-группой соседней

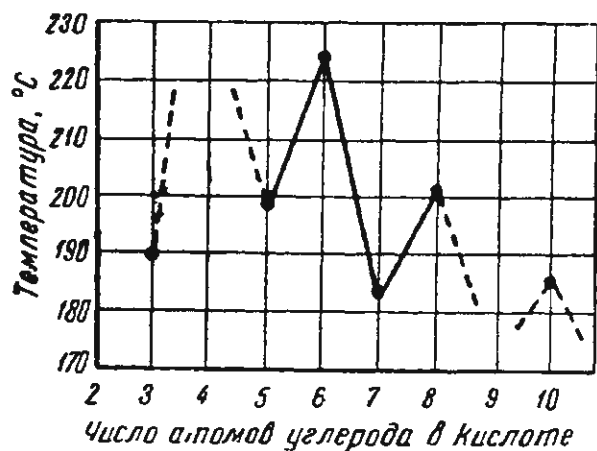


Рис. 225. Температуры плавления полиамидов в зависимости от длины цепи кислоты и диамина¹²⁶

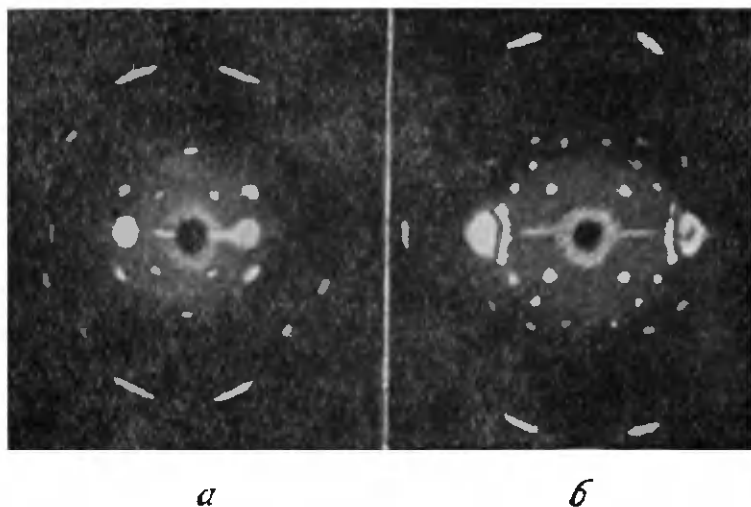


Рис. 226. Рентгенограммы волокон; оси волокон вертикальны.

a — натуральный шелк; 3.0 см; б — полигексаметиленадипамид; 4.0 см

молекулы. Принятие этой плоской зигзагообразной структуры делает возможным случаи, указанные на рис. 43 (стр. 67). Каждый случай имеет свое собственное, особое расположение CONH-групп и определяет порядок упаковки цепей друг с другом. Случаи *a*, *b*, *c* и *d* были исследованы Фуллером с сотрудниками.²⁰³ Достаточно отметить, что в случаях *b* и *c* (высокоплавкие формы) расположение CONH-групп в цепи таково, что каждая CO-группа может быть связана с противоположной NH-группой в соседней цепи. В случаях *a*, *d*, *e* и *f* (низкоплавкие формы) только половина CO-групп может быть связана с противоположными NH-группами в каком-то определенном порядке.

Для высокоплавких форм полиэфиров повторяющийся период волокна равен химическому повторяющемуся периоду, в то время как для низкоплавких форм он вдвое больше. Это иллюстрируется рис. 225 (см. стр. 475), где O-атомы замещены — NH—. Рис. 215, 225, 228 (см. стр. 452, 475, 487) показывают, что эти зигзагообразные кривые точек плавления обнаружены в случае алифатических полиэфиров, полиамидов и полиуретанов, а также в случае ароматических полиэфиров, содержащих алифатическую цепь. Очевидно, что точки плавления полиамидов изменяются более значительно от члена к члену гомологического ряда, чем для алифатических полиэфиров. Это, вероятно, потому, что молярная сила сцепления (когезия) амидной связи (16 200) гораздо больше, чем эфирной связи (3 460) и что поэтому в предыдущем случае ослабляющее влияние — CH₂-группы (990) более заметно¹⁷⁴ (см. табл. 14 на стр. 59).

В табл. 147 показано, что изомерные линейные полиамиды, образованные из компонентов, содержащих четное число углеродных атомов в цепи, обладают приблизительно одинаковыми точками плавления.

Полиамиды, полученные конденсацией диаминнов с дивербоновыми кислотами

№ по пор.	Название полиамида	Формула структурной единицы	Т. пл., °C	Ссылка на литературу
1	Полиэтиленсебацамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_2\text{NHCO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$	272—274	168
2	Политетраметиленадипамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	278—280	165, 166, 168
3	Политетраметиленпимелинамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{NHCO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	233	}
4	Политетраметиленсуберинамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{NHCO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$	250	
5	Политетраметиленазелаинамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{NHCO}(\text{CH}_2)_7\text{CO}-$	233	
6	Политетраметиленсебацамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{NHCO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$	239	}
7	Политетраметиленнонандикарбонамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{NHCO}(\text{CH}_2)_9\text{CO}-$	209	
8	Полипентаметиленглутарамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{NHCO}(\text{CH}_2)_3\text{CO}-$	198	126
9	Полипентаметиленадипамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	223	169
10	Полипентаметиленпимелинамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{NHCO}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$	183	}
11	Полипентаметиленсуберинамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{NHCO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	202	
12	Полипентаметиленазелаинамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{NHCO}(\text{CH}_2)_7\text{CO}-$	178	
13	Полипентаметиленсебацамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{NHCO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$	195	
14	Полипентаметиленнонандикарбонамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{NHCO}(\text{CH}_2)_9\text{CO}-$	173	
15	Полипентаметиленундекандикарбонамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{NHCO}(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}-$	176	}
16	Полипентаметилендодекандикарбонамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{NHCO}(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}-$	178	
17	Полипентаметилентетрадекандикарбонамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{NHCO}(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}-$	167	
18	Полипентаметилендигликольамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{NHCO}(\text{CH}_2)\text{OCH}_2\text{CO}-$	130	
19	Полигексаметиленадипамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	250	165, 166, 168
20	Полигексаметиленпимелинамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	202	165, 166

Таблица 146 (продолжение)

№ по пор.	Название полиамида	Формула структурной единицы	Т. пл., °C	Ссылка на литературу
21	Полигексаметиленсуберинамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$	216, 235	126, 165, 166
22	Полигексаметиленазеланинамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_7\text{CO}-$	185, 205	126, 165, 166
23	Полигексаметиленсебацамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$	209	165, 166, 168
24	Полигексаметилендибутирамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$	250	126
25	Полигексаметилентерефгаламид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}-$	350 (разл.)	
26	Полигексаметиленфенилглицидипропионамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{CO}-$	280—290	
27	Полигексаметиленпиразиндиацетамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NHCOCH}_2\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{N} \cdot \text{CH}_2\text{CO}-$	168	
28	Полигептаметиленадипамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_7\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	209, 226	126, 165, 166
29	Полигептаметиленнимелинамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_7\text{NHCO}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$	196	
30	Полигептаметиленсебацамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_7\text{NHCO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$	187	
31	Полиоктаметиленадипамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_8\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	235	126, 165, 166
32	Полиоктаметиленсуберинамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_8\text{NHCO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	202	165, 166
33	Полиоктаметиленсебацамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_8\text{NHCO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$	197	126, 165, 166
34	Полинонаметиленадипамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_9\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	204	165, 166
35	Полинонаметиленазеланинамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_9\text{NHCO}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$	163	
36	Полинонаметиленсебацамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_9\text{NHCO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$	175	
37	Полидекаметиленпоксамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_{10}\text{NHCO}-$	229	126
38	Полидекаметиленадипамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_{10}\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	230	165, 166
39	Полидекаметиленсебацамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_{10}\text{NHCO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$	194	126, 165, 166
40	Полидекаметиленундекандикарбонамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_{10}\text{NHCO}(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}-$	172	165, 166
41	Полидекаметиленфенилглицидиацетамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_{10}\text{NHCOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CO}-$	242	126
42	Полиундекаметиленсебацамид	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_{11}\text{NHCO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$	168	165, 166

Полиамиды, изомерные с ними, но полученные из компонентов, содержащих нечетное число углеродных атомов в цепи, плавятся значительно ниже. Сходство между температурами плавления изомеров с четным числом углеродных атомов и то, что температуры плавления полиамидов и полиэфиров гомологического ряда, полученных из компонентов с четным числом атомов углерода, лежат на плавной кривой, дает возможность судить о температуре плавления отсутствующих членов гомологического ряда с достаточной степенью точности. Интересно сравнить температуру плавления (198°) пентаметиленглутарамида, в котором только половина амидных групп способна, в нормальной степени, к водородным связям, с температурой плавления декаметиленсебаамида (194°), который содержит около половины амидных связей, но все из них имеют водородные связи.

Исследование влияния различных степеней N-алкилирования на точки плавления полиамидов подтвердило точку зрения о том, что высокие точки плавления полиамидов обусловлены главным образом водородными связями.¹⁷⁶

Таблица 147

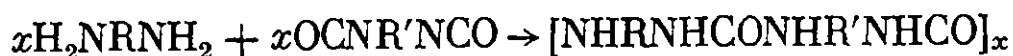
Влияние «нечетных» и «четных» компонентов на точку плавления полиамидов

Число атомов С в диамине	Число атомов С в двухосновной кислоте	Общее число атомов в цепи повторяющейся единицы	Т. пл. для четных компонентов, °С	Т. пл. для нечетных компонентов, °С	Ссылки на литературу
4	6	12	295		126
5	5	12		198	
2	10	14	254		
4	8	14	250		
5	7	14		183	
6	6	14	265		
4	10	16	239		
5	9	16		179	
8	6	16	235		
5	11	18		176	
6	10	18	215		175
8	8	18	216*		
10	6	18	230		
8	10	20	197		
9	9	20		177	
10	8	20	208*		175

* Величины, полученные интерполяцией.

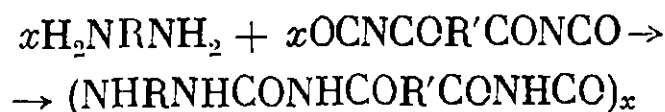
3. Полимочевины

Среди полиамидов несколько особо стоит группа полиамидов угольной кислоты — полимочевин, отличающихся как по способам их получения, так и по своим свойствам.¹⁷⁷ Полимочевины могут быть получены не только посредством поликонденсации эфиров или хлорангидридов угольной кислоты с диаминами, но их можно еще легче и удобнее получать полимеризацией диизоцианатов совместно с диаминами. Для получения полимочевин могут быть взяты как алкил-, так и арилизодианаты. Реакция образования полимочевин протекает в этом случае по следующей схеме:



Если же в реакцию совместной полимеризации с диаминами будет взят ацилдиизоцианат, то образующийся при этом продукт является одновре-

менно полимочевиной и полиамидом другой кислоты, как это видно из следующей схемы: ¹⁷⁸



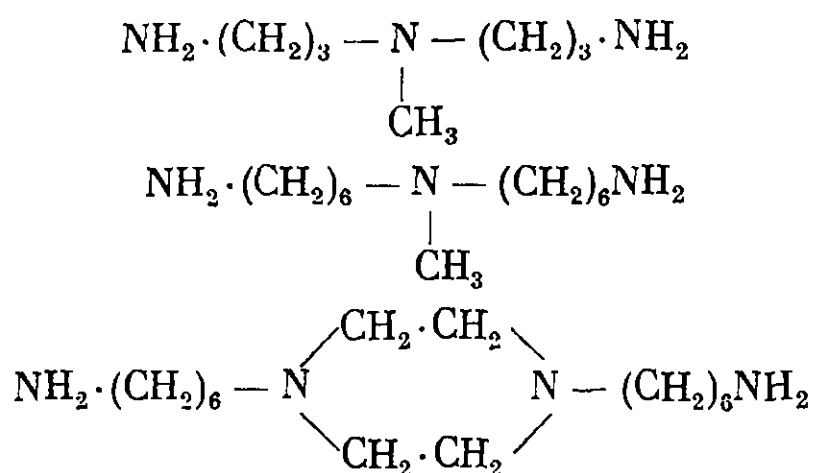
Полимочевины представляют собой твердые продукты, не плавящиеся и не растворимые в органических растворителях. Лишь крайне редко удается добиться в случае высококипящих растворителей частичного или полного растворения, но это всегда связано со значительной деструкцией полимочевины. В табл. 148 приведены свойства некоторых полимочевин, полученных из ацилдиизоцианатов и диаминов. ¹⁷⁷

Таблица 148

Полимочевины, образующиеся при совместной полимеризации ацилдиизоцианатов с диаминами

Исходные продукты		Температура реакции, °C	Температура разложения, °C
Диизоцианат	Диамин		
Адипиндиизоцианат	Этилендиамин	Комнатная	228—236
»	»	102	234—241
»	Пентаметилендиамин	Комнатная	216—218
»	»	102	217—222
»	Октаметилендиамин	Комнатная	201—206
»	»	102	203—209

При взаимодействии с диизоцианатами следующие диамины дают волокнообразующие полимочевины, которые хорошо поддаются крашению. ¹²⁶



Реакция диаминов с диизоцианатами протекает весьма быстро, почти со скоростью ионных реакций. Как нашли Стрепихеев, Артемьев и Шмидт, ¹⁷⁹ полимочевины с большим молекулярным весом получаются, если исходный диамин и диизоцианат прибавляются одновременно, что обеспечивает эквивалентное соотношение исходных веществ во все время реакции. Существенное значение имеет также и растворитель, в среде которого протекает реакция. В табл. 149 приведены результаты, полученные при реакциях в различных растворителях.

Как видно из этих данных, наилучшим растворителем для получения полимочевин является хлорбензол. Интересно отметить, что в водной среде получается полимочевина с заметной длиной молекулы, несмотря на то, что диизоцианаты разлагаются водой. Возможность этой реакции в водной

Таблица 149

Влияние растворителей на молекулярный вес полимочевин из гексаметилендиамин-а и гексаметилендиизоцианата ¹⁷⁹

№ по пор.	Растворитель	Температура реакции, °С	Удельная вязкость 0.5%-ных растворов	Способность к пленкообразованию
1	Ацетон	56	0.217	Нет
2	Диоксан	101	0.091	»
3	Вода	100	0.154	»
4	Хлорбензол	130	0.615	Дает пленку
5	Ортодихлорбензол	179	0.241	Нет

среде объясняется тем, что скорость реакции диизоцианата с диамином значительно выше, чем с водой. В табл. 150 указаны основные свойства некоторых полимочевин.

Таблица 150

Свойства некоторых полимочевин

№ по пор.	Диамин	Растворитель	Удельная вязкость	Т. пл., °С
1	Гексаметилендиамин	Ацетон	0.207	270
2	»	Хлорбензол	0.615	280
3	Октаметилендиамин	»	0.160	220
4	Декаметилендиамин	Ацетон	0.243	210
5	Пиперазин	Хлорбензол	0.371	245

Стрепихеев, Артемьев и Шмидт ¹⁷⁹ фракционировали полимочевину, осаждая ее водой из раствора в муравьиной кислоте, и нашли, что около 70% полимера представляет вещество с достаточно высоким молекулярным весом, дающее раствор в муравьиной кислоте с вязкостью 0.4 (уд.). Полимочевинны представляют твердые продукты, растворимые в крепких минеральных (серная, азотная) и в безводных органических (муравьиная, уксусная) кислотах. Они довольно устойчивы к действию кислот и щелочей. Пленки из полимочевин обладают невысокой гигроскопичностью; прочность на разрыв 2.61 кг/мм², удлинение 125—140%, эластичность пленки не изменяется после нагревания при 120° в течение 2 час., при —15° пленка эластичности не теряет.

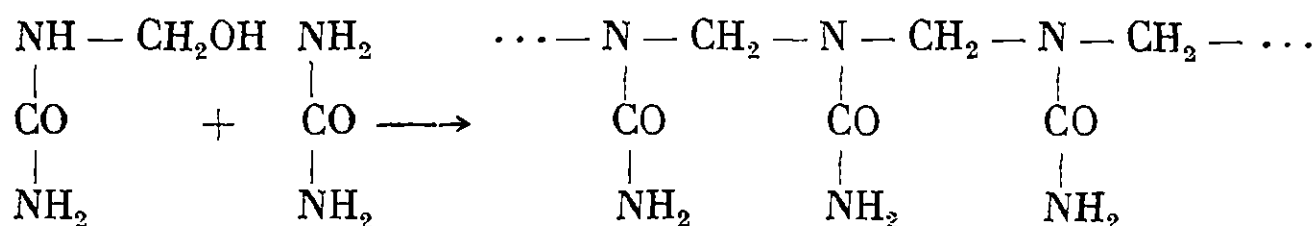
Мочевиноформальдегидная смола

(Полиметиленмочевина)

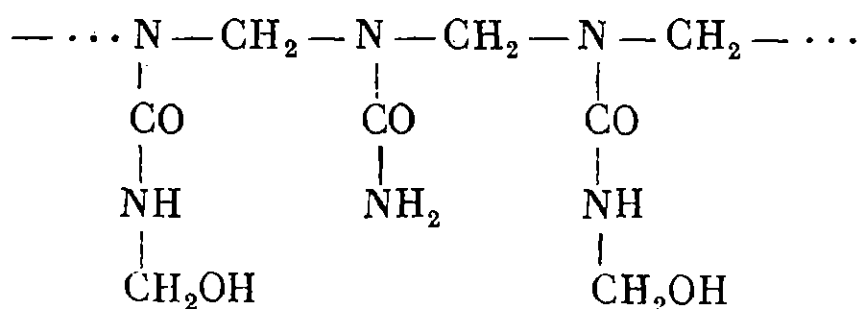
Мочевиноформальдегидная смола получается при конденсации мочевины с формальдегидом в водном растворе в присутствии кислых или щелочных катализаторов. ¹⁸⁰

Состав продуктов конденсации колеблется в зависимости от соотношения формальдегида и мочевины. При соотношении 1 моль мочевины на 1.5—2 моля формальдегида получается продукт состава $C_5H_{10}N_4O_3$ (в кислой среде) и $C_3H_8N_2O_3$ (в щелочной среде). Если же количество формальдегида увеличить до 4 молей на 1 моль формальдегида, то получается продукт состава $C_5H_{12}N_4O_4$. В присутствии щелочей конденсация

мочевины с формальдегидом приводит сначала к образованию метилмочевин $\text{H}_2\text{NCONHCH}_2\text{OH}$, а при большем количестве формальдегида — к диметилмочевине $\text{HOCH}_2\text{NHCONHCH}_2\text{OH}$. Оба продукта способны при нагревании конденсироваться далее и превращаться в такие нерастворимые продукты, какие получаются при дальнейшей конденсации мочевины с формальдегидом. Следовательно, образование мочевиноформальдегидных смол протекает через стадию моно- или диметилмочевин. Дальнейшее течение процесса в настоящее время еще не установлено с достаточной степенью вероятности. Можно допустить как дальнейшую стадию реакции конденсацию метилмочевин с мочевиной по схеме:



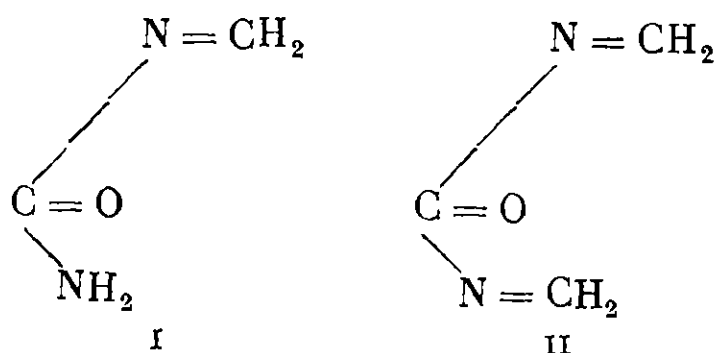
так и процесс с участием диметилмочевин, приводящий к образованию такой же цепи со свободными метилольными группами



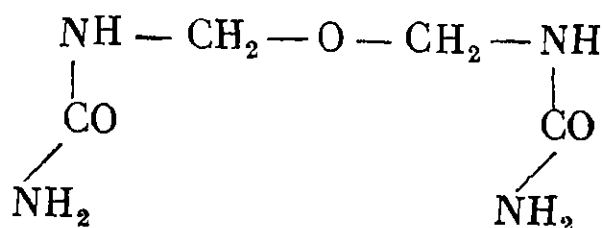
Наконец, возможно и образование прямой цепи, не содержащей разветвлений, по реакции:



Наряду с этим некоторыми учеными допускается дегидратация с образованием метиленмочевины (I) и диметиленмочевины (II)

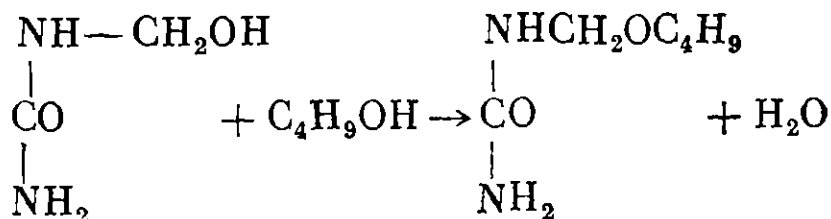


Метиленмочевина могла бы далее полимеризоваться.¹⁸² Вместе с тем возможно образование эфирных связей за счет отщепления воды у двух метилольных групп¹⁸²

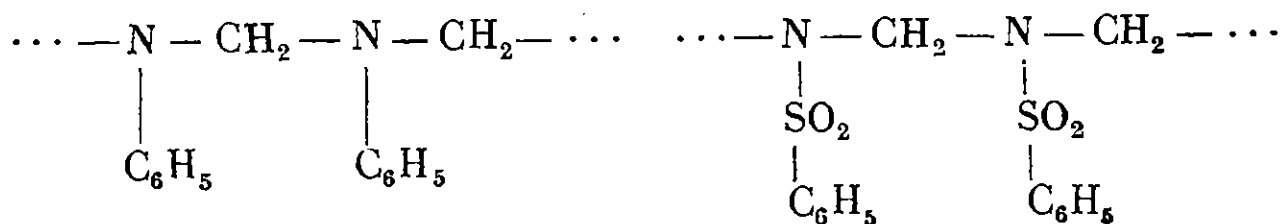


$$\text{HOCH}_2 - \text{NH} - \text{CO} - \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \diagdown \\ | \text{CH}_2 | \\ \diagdown \text{N} \diagup \\ | \text{CO} | \\ \text{NH} - \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \text{N} - \text{CONHCH}_2\text{OH}$$

Однако они не растворимы в спирте. Ввиду этого недостатка предложено получать их в среде различных спиртов. В этом случае происходит их модифицирование, заключающееся в том, что часть метилольных групп реагирует со спиртом, образуя ацеталь

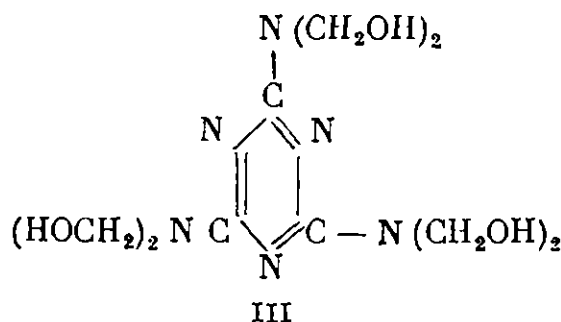
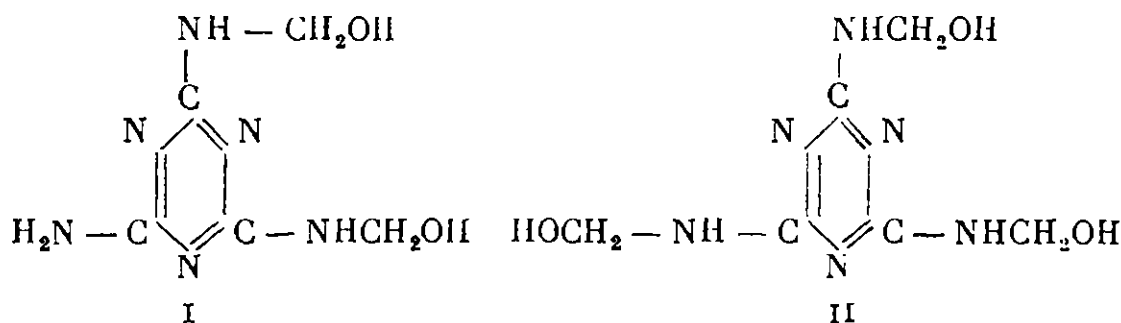


Анилин, а также сульфонамиды образуют линейные цепи, не теряющие плавкости и растворимости. Строение этих полимеров, вероятно, следующее:

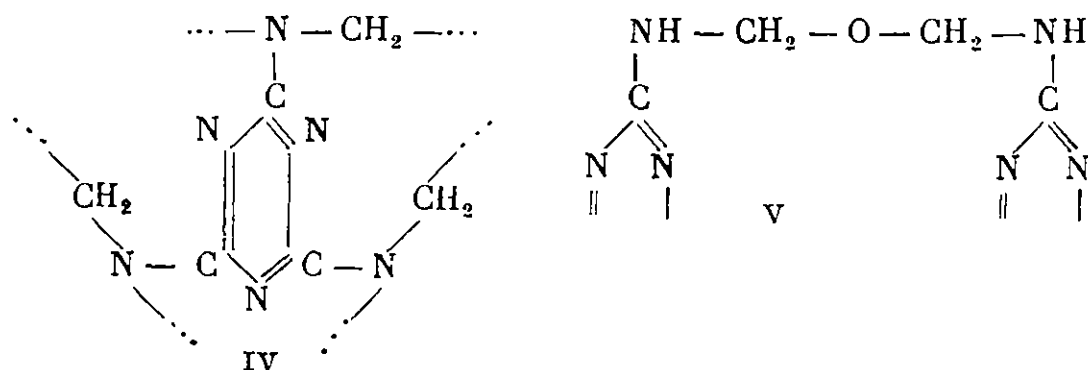


Меламиноформальдегидная смола получается конденсацией меламина с формальдегидом в кислом или щелочном растворе. Вначале образуются метилольные соединения различного состава в зависимости от избытка формальдегида. При наличии последнего может получиться даже весьма

устойчивый гексаметилолмеламин (III). Наиболее важными являются диметилолмеламин (I) и триметилолмеламин (II)

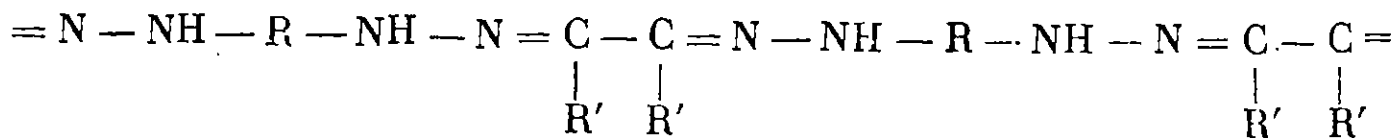


Дальнейшая конденсация происходит в результате реакций метилольных групп с аминогруппами других молекул меламина (IV), а также частично при взаимодействии метилольных групп друг с другом с образованием эфирных связей (V)

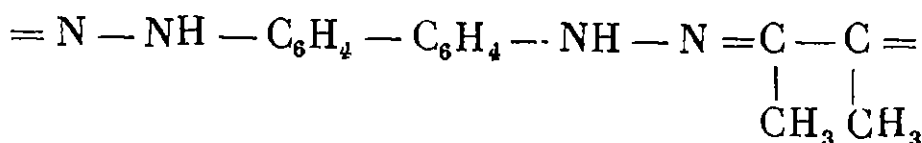


Так как рост цепи возможен в шести направлениях (IV), то получается весьма пересеченная структура трехмерного нерастворимого соединения. Этим, вероятно, объясняется гораздо бо́льшая стойкость меламинаформальдегидных смол к воде по сравнению с мочевиноформальдегидными. Конденсация меламина с формальдегидом изучалась Киселевым и Сорокиным.¹⁸³

Полигидразоны



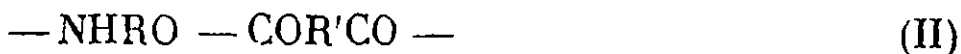
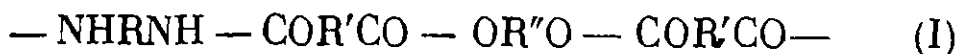
Полигидразоны получают при поликонденсации диальдегидов или diketонов с дигидразинами.¹⁸¹ В настоящее время известен полигидразон, получаемый при поликонденсации дифенилендигидразина с диацетилом, имеющий формулу



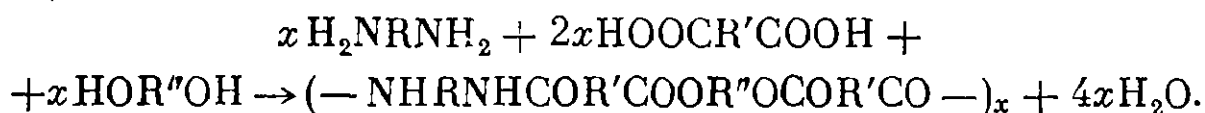
В зависимости от соотношения исходных веществ, получают продукты различного молекулярного веса.

Этот полигидразон представляет твердое коричневого цвета порошкообразное вещество. Он растворим в диоксане и ацетоне. При действии солнечного света полигидразон постепенно разлагается.

Полиамидоэфиры

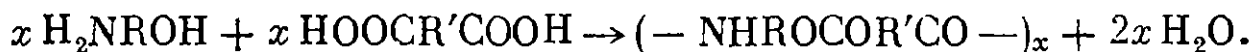


Полиамидоэфиры, называемые иногда также полиэфироамидами, представляют большую группу веществ, объединяемых по признаку наличия в их цепи амидных и сложноэфирных связей. Полиамидоэфиры в зависимости от расположения и характера связей могут быть разбиты на три большие группы. Первая группа представляет вещества, формула которых изображена выше под цифрой (I). Эти вещества могут быть получены поликонденсацией смеси диаминов и гликолей с дикарбоновыми кислотами по реакции



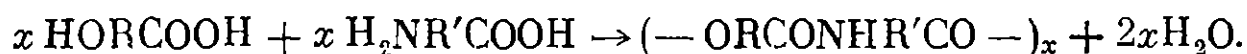
Свойства этих веществ обычно лежат между свойствами соответствующего полиамида и полиэфира и изменяются в соответствии с изменением соотношения между диамином и гликолем.

Вторая группа веществ, обозначенная цифрой (II), представляет продукты поликонденсации оксиаминов (аминоспиртов) с дикарбоновыми кислотами



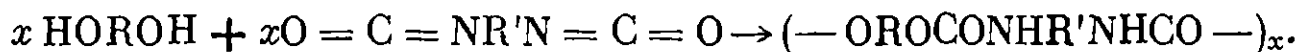
По своим свойствам они также стоят между полиамидами и полиэфирами.

Третья группа веществ (III) представляет продукты поликонденсации оксикарбоновых кислот с аминокислотами



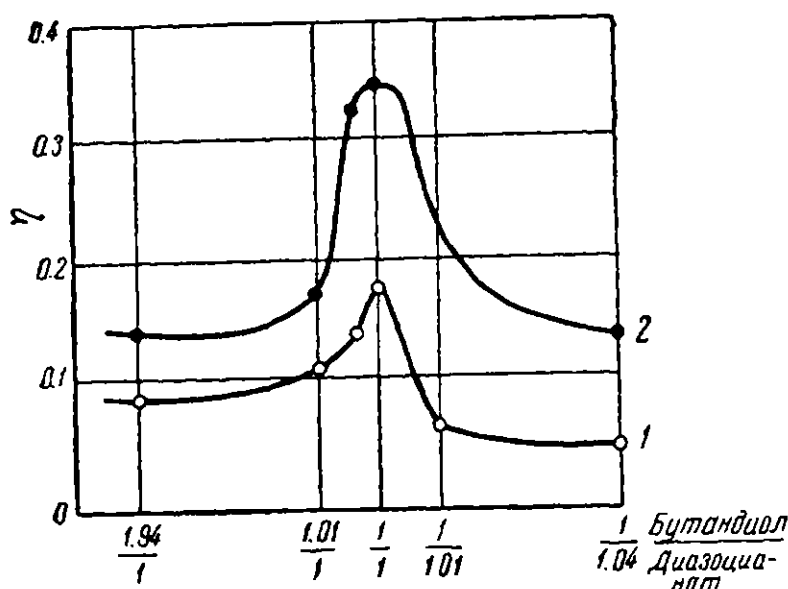
Свойства полиамидоэфиров сильно изменяются в зависимости от строения радикалов исходных соединений.

Среди полиамидоэфиров первого типа (I) выделяется большая группа полиамидоэфиров угольной кислоты, называемых обычно «полиуретанами». Полиуретаны получают при совместной полимеризации диизоцианатов с гликолями по уравнению



В этом случае образуются полиуретаны с прямой цепью. Обычно реакцию проводят в хлорбензоле при нагревании. Образующийся полимер выделяется из раствора в виде мелкозернистого порошка. Молекулярный вес полиуретанов зависит от концентрации исходных веществ, температуры реакции, а также от количества монофункциональных соединений, способных обрывать цепь.¹⁷⁷

вес полиуретанов, получаемых из бутандиола и гексаметилендиизоцианата, зависит от соотношения этих продуктов. Полиуретаны с наибольшим молекулярным весом получают при эквивалентном соотношении гликоля и диизоцианата. Применение избытка любого из исходных веществ сразу же приводит к резкому понижению молекулярного веса получаемых при этом полиуретанов, как это можно видеть на рис. 227.



1 — в 95%-ной H_2SO_4 ; 2 — в крезоле

Свойства полиуретанов зависят от природы примененных для их синтеза диизоцианатов и гликолей. Так, продукт со-

вместной полимеризации 1,4-бутандиизоцианата и 1,4-бутиленгликоля не растворим во всех известных органических растворителях за исключением смеси фенола и воды (90 : 10). Полиуретан, полученный взаимодействием 1,4-бутандиизоцианата со смесью 1,4-бутан- и 1,6-гександиолов, полностью растворяется в хлорированных углеводородах. Последний полимер имеет более низкую точку размягчения, лучше совмещается с пластификаторами и отличается значительно большей гибкостью. Такое изменение растворимости, температуры размягчения и гибкости наблюдается для всех типов смешанных полиуретанов. ¹⁷⁷

Таблица 151

Свойства полиамидозэфиров

Структурная единица	Т. пл., °C	Ссылка на литературу
$-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	111	184
$-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$	113	
$-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OCONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}-$	110	
$-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OCONH}(\text{CH}_2)_4\text{NHCO}-$	167	
$-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OCONH}(\text{CH}_2)_4\text{NHCO}-$	190	
$-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OCONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}-$	184	
$-\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{OCONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}-$	159	
$-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OCONH}(\text{CH}_2)_4\text{NHCO}-$	180	
$-\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{OCONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}-$	147	
$-\text{O}(\text{CH}_2)_{10}\text{OCONH}(\text{CH}_2)_4\text{NHCO}-$	170	
$-\text{O}(\text{CH}_2)_{12}\text{OCONH}(\text{CH}_2)_{12}\text{NHCO}-$	128	179
$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}-$	—	
$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{OCONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}-$	—	
$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OCONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}-$	—	
$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OCONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}-$ C_6H_5	—	
$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OCONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}-$ CH_3	—	

Таблица 152

Влияние ароматических групп на точки плавления полиуретанов

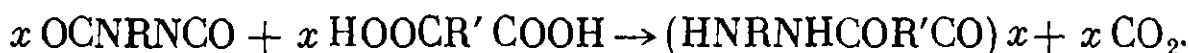
Повторяющаяся единица	Т. пл., °C	Ссылка на литературу
$—O·(CH_2)_3—\text{C}_6\text{H}_{10}—(CH_2)_3·O·CO·NH(CH_2)_6NH·CO—$	240	126
$—O·(CH_2)_{10}·O·CO·NH(CH_2)_8·NH·CO—$	135—138	
$—O·(CH_2)_2—\text{C}_6\text{H}_8—(CH_2)_2O·CO·NH(CH_2)_8NH·CO—$	208—212	
$—O—CH_2—\text{C}_6\text{H}_4—CH_2·O·CO·NH(CH_2)_8NH·CO—$ (транс)	160	
$—O·(CH_2)_8·O·CO·NH(CH_2)_8NHCO—$	144	
$—O—\text{C}_6\text{H}_4—O·CO·NH(CH_2)_8NH·CO—$	218—221	
$—O·(CH_2)_6O·CO·NH·(CH_2)_8NH·CO—$	151—153	

В табл. 151 приведены описанные в литературе линейные полиамидоэфир. ^{184,185}

Полиуретаны, подобно полиаидам, имеют довольно резкую точку плавления.

На рис. 228 приведено изменение температур плавления полиуретанов в зависимости от числа атомов углерода в изоцианате. В табл. 152 показано влияние ароматических групп на точки плавления полиуретанов. Ценными свойствами полиуретанов являются: хорошая адгезия к металлу, пластмассам, резине и ряду других материалов; водо- и атмосферостойкость; устойчивость к действию растворов минеральных кислот и щелочей; хорошие электроизоляционные свойства.

Процесс образования полиуретанов из алкил- или арилдиизоцианатов и гликолей протекает более полно при повышенной температуре. Гораздо быстрее образуется полимер, если вместо алкил- или арилдиизоцианатов применяются ацилдиизоцианаты. ¹⁷⁸ В этом случае процесс протекает быстро и полно при 0—20°, и из раствора исходных веществ в диоксане выпадает порошкообразный полимер. При кипячении раствора реакция протекает почти мгновенно. В табл. 153 приведены свойства некоторых полиуретанов, полученных из ацилдиизоцианатов и гликолей. ¹⁷⁷ Интересно отметить, что при реакции диизоцианатов с дикарбоновыми кислотами образуются не полиуретаны, а полиамиды, так как при этом происходит выделение угольного ангидрида по уравнению



В случае, если в реакцию будут взяты соединения, содержащие три и более функциональных групп, то получаются трехмерные продукты.

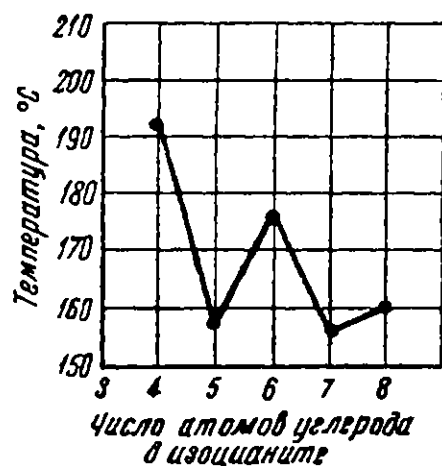


Рис. 228. Температуры плавления полиуретанов в зависимости от числа атомов углерода в изоцианате ¹²⁶

Таблица 153

Свойства некоторых полиуретанов, полученных из ацилдиизоцианатов и гликолей

Исходные вещества		Температура реакции, °C	Температура разложения полимера, °C	Растворимость в диоксане
Диизоцианат	Гликоль			
Адипиндиизоцианат	Этиленгликоль	Комнатная	201—208	Нерастворим
	»	Кип. диоксана	206—211	»
	1,4-гександиол	Комнатная	198—203	»
		Кип. диоксана	198—206	»
Себациндиизоцианат	1,10-декандиол	Комнатная	149—160	Растворим
		Кип. диоксана	153—164	»
	Этиленгликоль	Комнатная	189—194	Нерастворим
		Кип. диоксана	185—198	»
	1,10-декандиол	Комнатная	143—151	Растворим
		Кип. диоксана	144—153	»

Это может иметь место в случае реакции между триизоцианатами и трехатомными или более высокоатомными спиртами.

Трехмерные полиуретаны получают из диизоцианатов с глицерином, пентаэритритом и т. п. Они находят применение в качестве клеев, лаков и т. п.¹⁸⁶

Для получения трехмерных полиуретанов предложено применять ряд ди- и триизоцианатов, которые указаны в табл. 154.

В качестве компонентов для сополимеризации с диизоцианатами применяются следующие гидроксилсодержащие соединения: ^{184,185,186} бутандиол-1,4, омыленный сополимер винилхлорида (80%) с винилацетатом (20%), полиэферы из адипиновой или фталевой кислоты и триметилпропана или 1,2,4-тригидроксипропана, бензилцеллюлоза, глицериновые эфиры (неполные) жирных кислот, диэтаноламин.

Полиуретаны являются новым классом синтетических высокомолекулярных соединений, имеющим весьма большие перспективы практического использования для получения пленок, искусственного волокна и прочих целей, как заменители полиамидов,¹⁷⁸ а также как пленкообразующие вещества для приготовления лаков.

7. ФОСФОРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Полифосфорные эфиры

Полифосфорные эфиры получают при нагревании в высоком вакууме глицерина с фосфорной кислотой.⁸⁷

8. БОРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Полиборные эфиры

Полиборные эфиры получают при нагревании глицерина с борным ангидридом.¹⁸⁸

Ди- и триизоцианаты

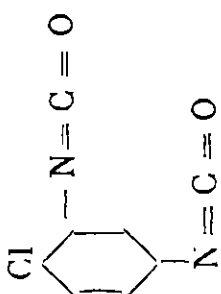
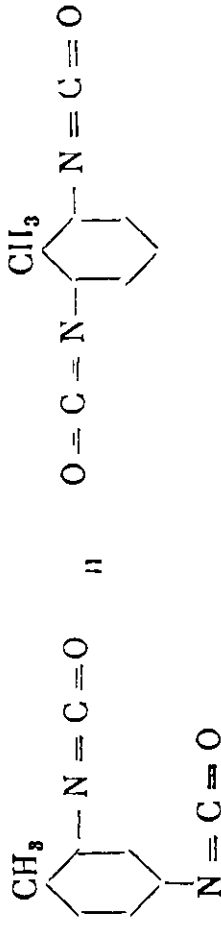
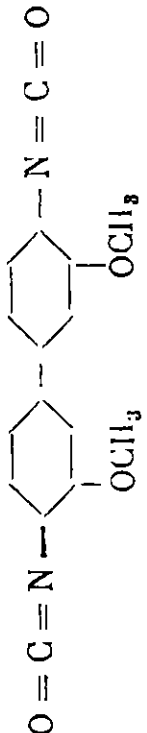
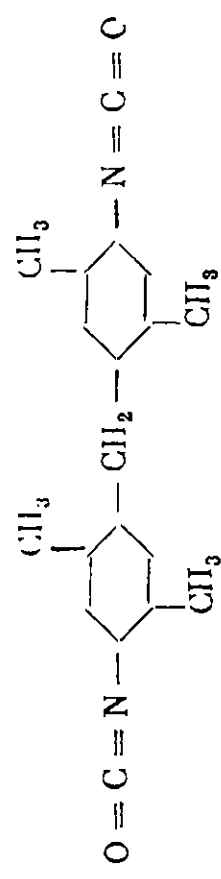
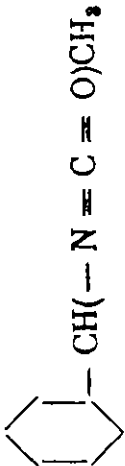
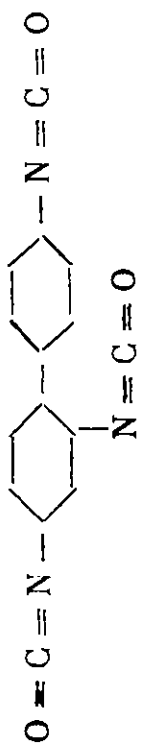
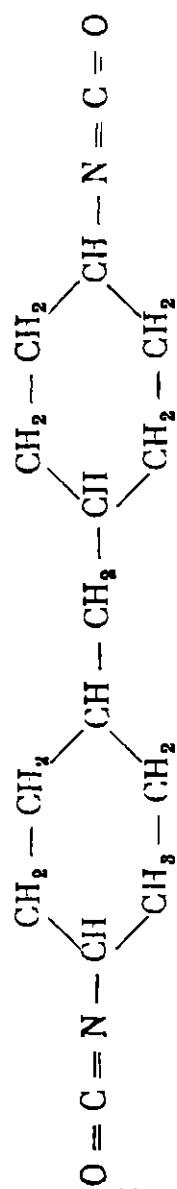
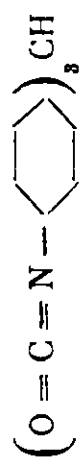
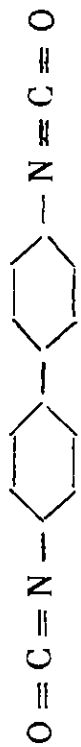
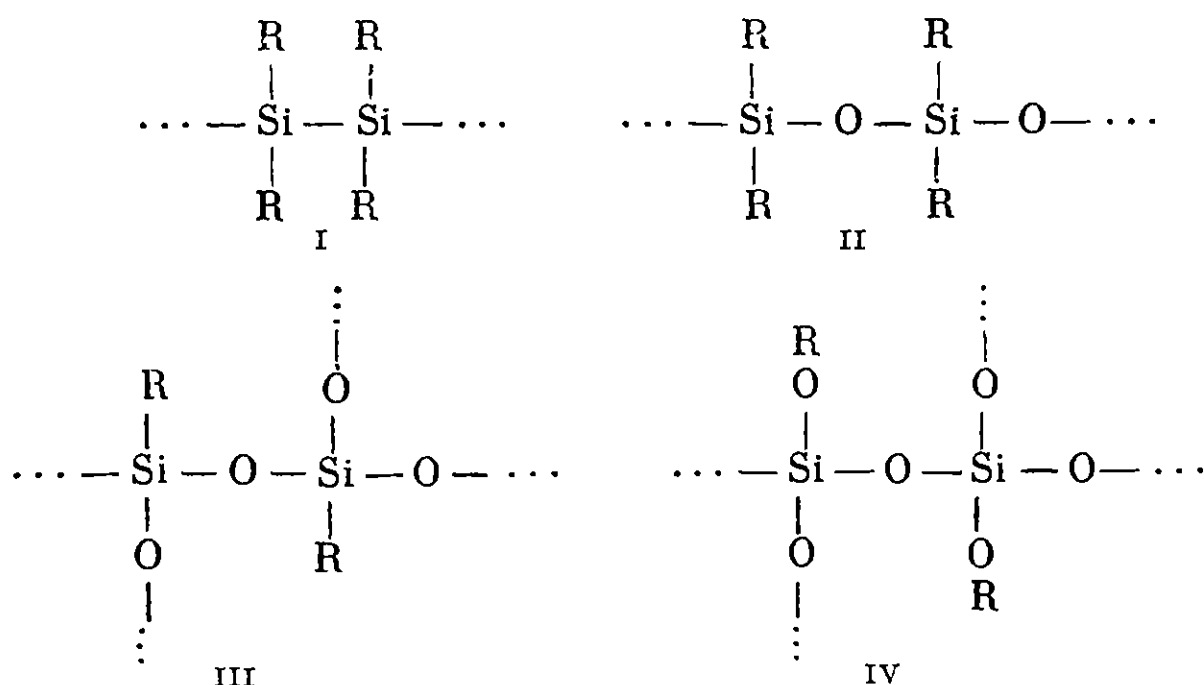
Название изоцианата	Формула изоцианата	Ссылка на литературу
1-Хлорфенилен-2,4-диизоцианат		184, 185
Толуилендиизоцианат		
1,6-Гександиизоцианат	$O=C=N(CH_2)_6N=C=O$	
3,3'-Диметокси-4,4'-дифенилендиизоцианат		
Ди-п-ксилимстан — диизоцианат		

Таблица 154 (продолжение)

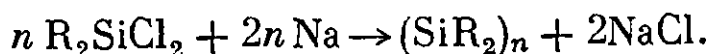
Название изоцианата	Формула изоцианата	Ссылка на литературу
α -Изоцианилэтилбензол-3-изоцианат	$\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 	
Дифенил-4,6,4'-триизоцианат		
Дициклогексилметан-4,4'-диизоцианат		185
Трифенилметан-п-триизоцианат		
Дифенил-4,4'-диизоцианат		

9. КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ*



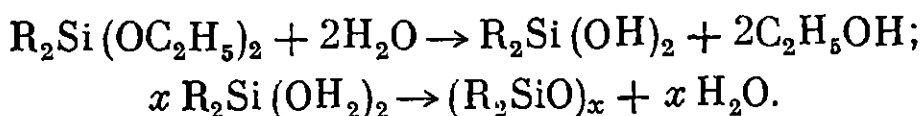
Полимерные кремнийорганические соединения могут быть получены несколькими путями: ^{189,190}

1. При действии металлического натрия на диалкилдихлорсиланы



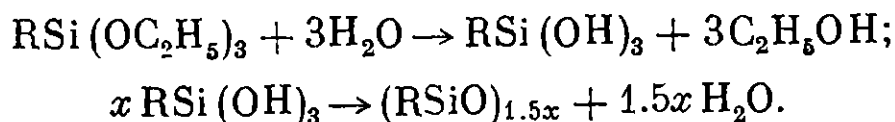
При этом получают соединения типа I, содержащие связи — Si — Si — и значительно менее устойчивые, чем остальные типы.

2. При гидролизе диалкилдиэтоксисиланов небольшими количествами воды



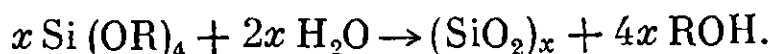
При этом получают линейные молекулы с прямой цепью типа II. Кроме эфиров, в качестве исходных продуктов для омыления могут быть использованы соответствующие алкил- или арилсиланхлориды. ¹⁹¹ Реакции омыления эфиров и хлоридов представляют наибольший интерес и будут ниже рассмотрены подробнее.

3. При гидролизе алкил- или арилтриэтоксисиланов или их хлоридов



При этом получают трехмерные продукты, содержащие наряду с кремнием и кислородом также и органические радикалы. Эти продукты типа III имеют обычно трехмерную пересеченную структуру и нерастворимы.

4. При гидролизе эфиров ортокремневой кислоты



При этом получают неорганические соединения типа IV, почти не содержащие органических радикалов. ¹⁹²

Полидиалкилсилоксаны (II) представляют, в зависимости от коэффициента полимеризации, продукты различного агрегатного состояния. ¹⁸⁹

* Подробнее с кремнийорганическими соединениями можно познакомиться по монографии: К. А. Андриянов. Полимерные кремнийорганические соединения. Госэнергоиздат, М., 1946.

Продукты с коэффициентом полимеризации ниже 5 — жидкости; при значениях коэффициента полимеризации от 5 до 9 они являются полутвердыми смолообразными веществами, при нагревании легко разлагающимися. Продукты с большим коэффициентом полимеризации представляют собой стекловидные или порошкообразные вещества, обладающие способностью при действии тепла на воздухе переходить в неплавкое и нерастворимое состояние, что является результатом окисления.

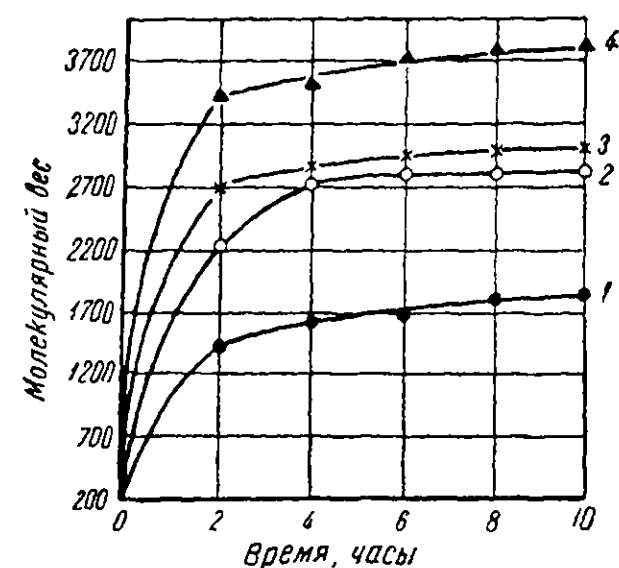


Рис. 229. Зависимость молекулярного веса от продолжительности конденсации $(C_2H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$ и количества воды.

1 — 1.0 моль H_2O ; 2 — 1.5 моля H_2O ; 3 — 2.0 моля H_2O ; 4 — 3.0 моля H_2O

с эфирами. С увеличением молекулярного веса растворимость полимеров уменьшается.

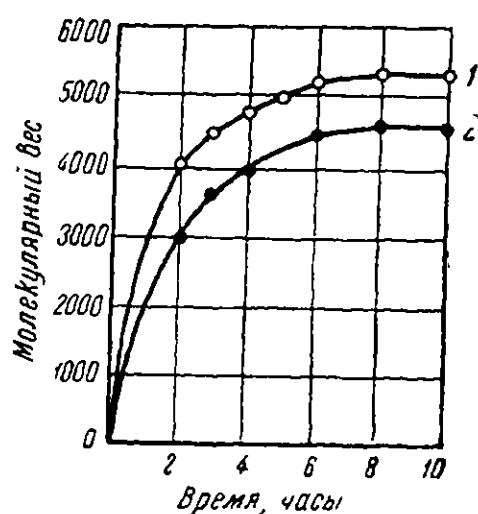


Рис. 230. Зависимость молекулярного веса от продолжительности конденсации.

1 — $(C_2H_5)_3Si(OH)_2$;
2 — $(C_2H_5)_3SiCl_2$

Твердые полимеры диалкилсилоксанов дают рентгенограммы, соответствующие аморфному строению и не содержащие кристаллической фазы. Молекулярный вес полимеров зависит от условий их получения (количества взятой воды и времени нагревания) и может достигать величины около 10000. На рис. 229, 230 и 231 показано, как растет молекулярный вес полимеров в зависимости от количества воды и времени нагревания.

Полидиалкилсилоксаны растворимы в спирте и смесях спирта с ароматическими углеводородами или со сложными

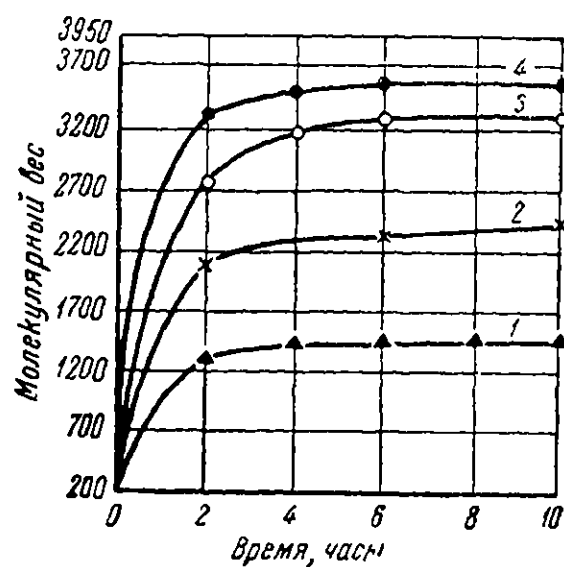


Рис. 231. Средний молекулярный вес в зависимости от продолжительности конденсации $(C_2H_5)Si(OC_2H_5)_3$ и количества воды.

1 — 1.0 моль H_2O ; 2 — 1.5 моля H_2O ; 3 — 2.0 моля H_2O ; 4 — 3.0 моля H_2O

Полимеры, полученные из этилтриэтоксисилана омылением водой (III) в зависимости от глубины конденсации сильно отличаются по своим физическим свойствам. Низкомолекулярные продукты с коэффициентом полимеризации 40 представляют жидкости, легко растворимые в бензоле и спирте. Продукты с коэффициентом полимеризации 4—7 — полутвер-

дые вещества. Более глубококонденсированные продукты представляют твердые порошкообразные стекловидные вещества. При дальнейшем нагревании в присутствии воды они легко переходят в трехмерные, нерастворимые вещества. ¹⁹³

Полиэтилтриэтоксисиланы находят применение в качестве пленкообразующих материалов, дающих прочные термоустойчивые пленки, отличающиеся высокими изоляционными свойствами. ¹⁹⁴ Теплостойкость, ¹⁹⁵ по Мартенсу, смолы с различными наполнителями приведена в табл. 155.

Т а б л и ц а 155

Теплостойкость смол (по Мартенсу), °С

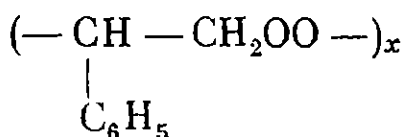
Название исходного силана	Наполнитель		
	асбест	хлопчатобумажная ткань	древесная мука
Этилтриэтоксисилан	238	184	168
Бутилтриэтоксисилан	225	172	160
Амилтриэтоксисилан	215	165	154

Полимеры из метилсиланхлорида образуют при прессовании «силиконовый каучук», обладающий эластичными свойствами и весьма устойчивый к действию температуры. ¹⁹⁶ Он не разлагается при 300°, не твердеет при —55° и сохраняет свою эластичность при выдерживании его в течение длительного времени при 150° под давлением. Низкомолекулярные полимеры являются жидкостями и употребляются как диэлектрики и смазки, устойчивые при высоких температурах и почти не изменяющие своей вязкости при очень низких температурах. ¹⁹⁷

10. ПОЛИМЕРНЫЕ ПЕРЕКИСИ



Полимерные перекиси образуются при полимеризации непредельных соединений в присутствии достаточного количества кислорода. Так, Зелинский и Борисов ²¹⁴ наблюдали образование перекиси циклогексена при его окислении кислородом. Наиболее полно исследованной является перекись, образующаяся из стирола. ^{198,199} Для получения этой перекиси проводят полимеризацию стирола в блоке ¹⁹⁹ или в эмульсии ¹⁹⁸ в атмосфере кислорода, лучше при повышенном давлении. Повышенное парциальное давление кислорода необходимо вследствие того, что скорость нормальной реакции полимеризации стирола, приводящей к образованию полистирола, в 1000 раз больше, чем скорость реакции совместной полимеризации стирола с кислородом, в результате которой получается их сополимер-полимерная перекись, имеющая такое строение:



Полимерная перекись стирола представляет в зависимости от коэффициента полимеризации маслянистый или твердый продукт, который при быстром нагревании выше 100° взрывает, образуя бензойный альдегид в количестве 50—80% и немного формальдегида.

11. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Среди неорганических веществ известен ряд продуктов, являющихся линейными или пространственными полимерами.²⁰⁰ Ввиду того, что эти полимеры представляют специальный интерес в каждом отдельном случае и по своим свойствам сильно отличаются от органических полимеров, мы ограничимся лишь кратким упоминанием о них.²⁰⁸

Такие простые вещества, как эластичная сера, селен, полифосфонитрилхлорид, дисульфид кремния, трехокись серы, некоторые силикаты, метафосфаты и метабораты, являются примерами линейных полимеров.

Графит, нитрид бора, черный фосфор, силицид кальция, тальк, слюда представляют примеры неорганических сетчатых полимеров с двухмерной более или менее плоской сеткой.

Алмаз, кремний, бор, двуокись кремния, большое число различных силикатов, стекла представляют примеры трехмерных неорганических полимеров с более или менее правильной и упорядоченной трехмерной структурой.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Бутлеров. *Ann.* **30**, 252 (1859).
2. H. Staudinger, M. Luthi. *Helv. Ch. Acta* **8**, 41, 65, 67 (1925); H. Staudinger и др. *Ann.* **474**, 145 (1929).
3. J. Hengstenberg. *Ann. Physic* (4) **84**, 245 (1927); E. Sauter. *Z. phys. Chem.* (B) **21**, 161, 186 (1933).
4. П. В. Зимаков. Окись этилена. Госхимиздат, М., 1946.
5. V. Lourenco. *Ann. chim. phys.* (3) **67**, 275 (1863); O. Schweitzer. *Ber.* **62**, 2395 (1929); H. Staudinger. H. Lohmann. *Ann.* **505**, 41 (1933).
6. H. Staudinger. Высокомолекулярные органические соединения. ОНТИ, Химтеорет, Л., 1935. стр. 291.
7. J. W. Hill, W. H. Carothers. *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 925 (1935).
8. J. I. Jones. *Brit. Plast.* **18**, № 206, 286 (1946).
9. П. П. Шорыгин. Химия углеводов. ОНТИ, М., 1938, стр. 295.
10. П. П. Шорыгин. Химия целлюлозы. ОНТИ, М., 1936, стр. 330.
11. W. Traube. *Ber.* **54**, 3220 (1921); **55**, 1899 (1922); **56**, 268 (1923); H. Staudinger, O. Schweizer. *Ber.* **63**, 3132 (1930).
12. В. А. Каргин, Н. В. Михайлов, *Acta physicochim.* **11**, 343 (1939); В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. *Ж. техн. физ.* **11**, 341 (1941); *Acta physicochim.* **12**, 931 (1940); В. А. Каргин, П. И. Лейпунская. *Acta physicochim.* **12**, 397 (1940); В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. *ЖФХ* **15**, 9 (1941).
13. В. И. Иванов. В сб. «Труды четвертой конференции по высокомолекулярным соединениям». Изд. АН СССР, М.—Л., 1948, стр. 11.
14. Н. В. Михайлов, В. А. Каргин. Там же, стр. 138.
15. H. Staudinger. *Kunststoffe* **29**, 1 (1939).
16. О. П. Голова, В. И. Иванов, И. И. Николаева. В сб. «Труды четвертой конференции по высокомолекулярным соединениям». Изд. АН СССР, М.—Л., 1948, стр. 30.
17. W. N. Haworth. *Ber.* **65**, 43 (1932); *J. Chem. Am. Soc.* **1932**, 2270.
18. O. Wilstätter, L. Zechmeister. *Ber.* **46**, 2400 (1913); L. Zechmeister, G. Toth. *Ber.* **64B**, 854 (1931).
19. K. Freudenberg, G. Blomquist. *Ber.* **68B**, 2070 (1935).
20. В. А. Каргин, П. И. Лейпунская. *ЖФХ* **14**, 101 (1941).
21. П. П. Шорыгин. Химия целлюлозы. ОНТИ, М., 1936, стр. 136.
22. В. И. Иванов. В сб. «Труды четвертой конференции по высокомолекулярным соединениям». Изд. АН СССР, М.—Л., 1948, стр. 18.
23. D. F. Othmer, C. H. Garner. *Ind. Eng. Chem.* **34**, 262 (1942).
24. H. Staudinger. *Inr. sch. Papier Fabr.* **35**, 459, 462 (1937).
25. A. Kekule, T. Zincke. *Ann.* **162**, 146 (1872).
26. З. А. Роговин. В сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 164.
27. В. И. Иванов, Е. Д. Каверзнева. В сб. «Труды четвертой конференции по высокомолекулярным соединениям». Изд. АН СССР, М.—Л., 1948, стр. 24.

28. П. П. Шорыгин. Химия целлюлозы. ОНТИ, М., 1936, стр. 188.
29. A. Pictet, J. Sarasin. *Helv. Ch. Acta* 1, 87 (1918); H. L. Venn. *J. Textile Inst.* 15, T 414 (1924).
30. B. Helferich, H. Koster. *Ber.* 57, 587 (1924).
31. I. Sakurada, T. Nakashima. *Kunststoffe* 17, 269 (1927); F. B. Cramer, C. B. Purves, *J. Am. Chem. Soc.* 61, 3458 (1939).
32. П. П. Шорыгин, А. Е. Вейцман, Н. Н. Макарова-Землянская. *ЖОХ* 7, 430 (1937).
33. А. Настюков. *Ber.* 33, 2237, 2238 (1900); 34, 719 (1901); 60, 2591 (1927).
34. K. Freudenberg. R. M. Nixon. *Ber.* 56, 2119 (1923).
35. K. Hess, W. Weltzien. *Ann.* 442, 46 (1925).
36. K. Hess, A. Müller. *Ann.* 455, 205 (1927).
37. Н. И. Никитин, Т. И. Руднева. *Ж. пр. хим.* 6, 145 (1933).
38. Там же, стр. 45, 710.
39. Н. И. Никитин, Н. М. Орлова. *Ж. пр. хим.* 6, 1093 (1933).
40. С. Н. Ушаков, Кучеренко. *Пластические массы* № 5—6, 12 (1934).
41. А. Новаковский. *Cellulosechem.* 13, 105 (1932).
42. Н. И. Никитин, М. А. Авидон. *Ж. пр. хим.* 6, 710 (1933); С. В. Гончаров. В сб. «Труды четвертой конференции по высокомолекулярным соединениям». Изд. АН СССР, М.—Л., 1948, стр. 123.
43. I. Sakurada. *Z. ang. Chem.* 42, 549 (1929).
44. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская. В сб. «Труды четвертой конференции по высокомолекулярным соединениям». Изд. АН СССР, М.—Л., 1948, стр. 133.
45. Ball, Hibbert. *Can. J. Research.* 7, 48 (1933).
46. A. Niethammer, H. König. *Cellulosechem.* 10, 201 (1929).
47. С. Н. Данилов, Крестинская. *Пластические массы* № 4, 6 (1933); F. Höppler. *Chem. Ztg.* 66, 132 (1942).
48. П. П. Шорыгин, Ю. А. Рымашевская. *Ber.* 66, 1014 (1933).
49. J. Hollynhen, S. Moss. *Ind. Eng. Chem.* 39, 222, 329 (1947).
50. A. W. Scharger, M. J. Shoemaker. *Ind. Eng. Chem.* 29, 114 (1937).
51. M. Schenk. *Helv. Ch. Acta* 14, 520, 527 (1931); 15, 1088 (1932).
52. L. Wood. *J. Soc. Chim. Ind.* 50, 111 T (1931).
53. П. П. Шорыгин, Ю. А. Рымашевская. *Cellulosechem.* 14, 81 (1933).
54. A. L. Stern. *J. Soc. Chim. Ind.* 67, 74 (1895).
55. W. Traube, B. Bloser, F. Lindemann. *Ber.* 65, 609, 605 (1932).
56. П. П. Шорыгин. Химия целлюлозы. ОНТИ, М., 1936, стр. 202.
57. R. Dalmon. *C. R.* 201, 1123 (1935).
58. M. Ost. *Z. ang. Chem.* 32, 66 (1919).
59. K. Hess, W. Weltzien. 435, 44 (1923).
60. F. Heuser. *The Chemistry of cellulose*. London, 1946, стр. 283.
61. K. Brass, E. Kurz. *Cellulosechem.* 15, 99 (1934).
62. J. Uyeda, T. Shimada. *Cellulose Ind.* 15, 77 (1939).
63. R. G. Woodbridge. *J. Am. Chem. Soc.* 31, 1067 (1909).
64. K. Hess, C. Trogus. *Z. phys. Chem. B* 15, 171 (1931).
65. M. Hagedorn, Möller. *Cellulosechem.* 12, 29, 32 (1931).
66. Grün, Wittka. *Z. ang. Chem.* 34, 645 (1921); G. Kita, *Cellulosechem* 7, 125 (1926); 8, 105 (1927).
67. G. Frank, W. Caro. *Ber.* 63, 1532 (1930).
68. F. Heuser. *The Chemistry of cellulose*. London, 1946, стр. 291.
69. M. Hagedorn, Möller. *Cellulosechem.* 12, 30 (1931).
70. D. Wohl. *J. ang. Chem.* 26, 285 (1903).
71. B. M. Malm, H. B. Fordyce. *Ind. Eng. Chem.* 32, 405 (1940).
72. G. Frank, H. Mendzyk. *Ber.* 63, 885 (1930).
73. I. Sakurada, T. Nakashima. *Kunststoffe* 17, 269 (1927).
74. K. A. Kobe, R. E. Montonna. *J. Am. Chem. Soc.* 53, 1889 (1931).
75. H. Karrer, F. Werli. *Z. ang. Chem.* 39, 1509 (1926).
76. G. Schroeter. *Ber.* 39, 1570 (1906).
77. M. Hagedorn. *Cellulosechem.* 12, 29 (1931).
78. W. M. Hearon, G. D. Hiatt, C. R. Fordyce. *J. Am. Chem. Soc.* 65, 829, 833 (1943).
79. C. F. Cross, E. T. Bevan. C. Beadle. *Ber.* 26, 1090, 2524 (1893); 34, 1513 (1901).
80. F. Heuser. F. Schneiders. *Ber.* 57, 1389 (1924).
81. З. А. Роговин. Новое в химии целлюлозы. Гизбумпром, М., 1945.
82. K. Hess, C. Trogus. O. Schwarzkopf. *Z. phys. Chem. A* 162, 189 (1932).

83. З. А. Роговин. В сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 160; С. С. Уингх. W. O. Ке-пуон. J. Am. Chem. Soc. **64**, 127 (1942).
84. З. А. Роговин, М. Г. Трейвас, А. Г. Яшунская. В сб. «Труды четвертой конференции по высокомолекулярным соединениям». 1948, стр. 36.
85. E. L. Jackson, C. S. Hudson. J. Am. Chem. Soc. **59**, 2049 (1937); **60**, 989 (1938).
86. В. И. Иванов. Усп. хим. **15**, 560 (1946).
87. Н. Н. Шорыгина. В сб. «Высокомолекулярные соединения». Госхимиздат, М., 1947, вып. 6, стр. 19.
88. M. Sames, W. Leitz. Z. physiol. Chem. **203**, 16 (1931).
89. П. П. Шорыгин, Н. Н. Макарова-Землянская, Е. И. Ленка, Деревинская. Шематенкова. ЖОХ **8**, 1910 (1938).
90. R. L. Whistler, C. E. Hilpert. Ind. Eng. Chem. **36**, 796 (1944).
91. K. Meyer, P. Bernfeld, E. Wolf. Helv. Ch. Acta **23**, 854 (1940).
92. G. Felton, F. F. Farly, R. M. Nixon. Cereal. Chem. **15**, 678 (1938).
93. E. L. Jackson, C. S. Hudson. J. Am. Chem. Soc. **59**, 2049 (1937).
94. П. П. Шорыгин. Химия углеводов. ОНТИ, М., 1938, стр. 251.
95. П. П. Шорыгин. Химия целлюлозы. ОНТИ, М., 1936, стр. 406—414.
96. Н. Я. Проскуров. Biochem. Ztschr., **167**, 68.
97. П. П. Шорыгин, Э. В. Хайт. Ber. **67**, 1712 (1934); **68**, 971 (1935).
98. П. П. Шорыгин, Н. Н. Макарова-Землянская. Ber. **68**, 969 (1935).
99. В. И. Иванов, О. П. Голова, И. И. Николаева. В сб. «Труды четвертой конференции по высокомолекулярным соединениям». Изд. АН СССР, М.—Л., 1948, стр. 27.
100. K. Freudenberg, M. Harder, L. Market. Ber. **61**, 1762 (1928); K. Freudenberg, H. Zocher, W. Dürr. Ber. **62**, 1814 (1929).
101. E. Heuser, A. Winswood. Ber. **56**, 902 (1923).
102. A. Pictet, M. Gaulis. Helv. Ch. Acta **6**, 627 (1923).
103. H. Hibbert. Paper trade J. **107**, 20, 38 (1938).
104. J. L. Bower, L. M. Cooke, H. Hibbert. J. Am. Chem. Soc. **65**, 1192 (1943).
105. Б. Л. Молдавский, С. М. Вайнштейн. Химия твердого топлива. **6**, 656 (1935).
106. K. Freudenberg, W. Lautsch, K. Engler. Ber. **73**, 167 (1940); R. H. Greighton, J. L. Garthy, H. Hibbert. J. Am. Chem. Soc. **63**, 312 (1941).
107. С. М. Манская. ДАН СССР **54**, 611 (1945).
108. K. Kirschner. Cellulosechem. **12**, 21 (1940).
109. П. Н. Одищев. Лесохим. пром. **5**, № 10, 16 (1936).
110. E. West, N. S. Mc Gregor, T. H. Evans, J. Levi, H. Hibbert. J. Am. Chem. Soc. **65**, 1176 (1943).
111. Н. Н. Шорыгина, Т. Я. Кефели. ЖОХ **18**, 112 (1947).
112. Н. Н. Шорыгина, Т. Я. Кефели, А. Ф. Семечкина. Гидролизная промышленность № 2, 25 (1948).
113. W. H. Carothers, J. A. Arvin, G. L. Dorough. J. Am. Chem. Soc. **52**, 3292 (1930); W. H. Carothers, G. L. Dorough, F. J. van Natta. J. Am. Chem. Soc. **54**, 761 (1932).
114. I. W. Hill, W. H. Carothers. J. Am. Chem. Soc. **55**, 5031 (1933).
115. Б. В. Максоров. Вопросы изоляции в электротехнике (Труды конференции по электроизолирующим материалам). М.—Л., 1930, стр. 128.
116. E. W. Spanagel, W. H. Carothers. J. Am. Chem. Soc. **57**, 920 (1935).
117. W. H. Carothers, J. A. Arvin. J. Am. Chem. Soc. **51**, 2560 (1929).
118. W. H. Carothers, G. L. Dorough, F. J. van Natta. J. Am. Chem. Soc. **54**, 761 (1932).
119. E. W. Spanagel, W. H. Carothers. J. Am. Chem. Soc. **57**, 935 (1935).
120. W. H. Carothers, F. J. van Natta. J. Am. Chem. Soc. **52**, 314 (1930).
121. М. Тиличев. ЖРФХО **57**, 143 (1925).
122. Н. И. Меншуткин. ЖРФХО **13**, 523 (1881).
123. М. Тиличев. ЖРФХО **58**, 447 (1926); Ber. **56**, 2218 (1923).
124. А. Я. Дригберг. Труды Ленингр. технол. ин-та, 1947, вып. 14, стр. 98.
125. В. В. Коршак, Н. И. Лебедев, А. М. Циперштейн. ЖОХ **19**, 683 (1949).
126. R. Hill, E. E. Walker. J. Polymer Science **3**, 609 (1948).
127. W. H. Carothers, J. A. Arvin, G. L. Dorough. J. Am. Chem. Soc. **52**, 3292 (1930).

128. С. С. Альтман, В. В. Кедринский. Материалы по крекингу и химической переработке его продуктов. ОНТИ, М., 1936, III, стр. 364.
129. А. А. Ваншейдт. В сб. «Труды первой и второй конференций по высокомолекулярным соединениям». Изд. АН СССР, М.—Л., 1945, стр. 20.
130. W. H. Carothers. J. Am. Chem. Soc. 51, 2543, 2559 (1929).
131. W. H. Carothers, J. W. Hill. J. Am. Chem. Soc. 54, 1566 (1932).
132. Fr. Fichter, Al. Beisswenger. Ber. 36, 1200 (1903).
133. E. Noblo. Ber. 61, 895 (1928).
134. W. H. Carothers, F. J. van Natta. J. Am. Chem. Soc. 55, 4714 (1933).
135. С. Танатара, Х. Челебеева. ЖРФХО 22, 107 (1890); Е. Клименко, В. Рафалович. ЖРФХО 26, 412 (1894).
136. J. H. Whinfield. Nature 158, 930 (1946).
137. C. S. Fuller, C. L. Erickson. J. Am. Chem. Soc. 59, 344 (1937); C. S. Fuller, C. J. Fresch. J. Am. Chem. Soc. 61, 2575 (1939); J. Phys. Chem. 43, 323 (1939).
138. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. Синтез и исследование высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 229.
139. В. В. Коршак, В. В. Голубев. Изв. АН СССР, ОХН 1949, 379.
140. П. П. Шорыгин, К. И. Богачева. В сб. «Синтез душистых веществ». Пищепромиздат, 1939, стр. 23.
141. E. E. Burnes. Ind. Eng. Chem. 30, 449 (1938).
142. Г. Петров, К. Андриянов, П. Муляр. Пром. орг. хим. 1, 265 (1936).
143. Л. И. Каган. Ж. пр. хим. 9, 1070 (1936).
144. J. W. Hill, W. H. Carothers. J. Am. Chem. Soc. 54, 1559, 1579 (1932).
145. J. W. Hill. J. Am. Chem. Soc. 52, 4110 (1930).
146. J. W. Hill, W. H. Carothers. J. Am. Chem. Soc. 54, 1569 (1932).
147. J. W. Hill, W. H. Carothers. J. Am. Chem. Soc. 55, 5023 (1933).
148. J. W. Hill. J. Am. Chem. Soc. 54, 4105 (1932).
149. J. C. Partick. Trans. Far. Soc. 32, 347 (1936); S. M. Moorton, J. C. Partick. Ind. Eng. Chem. 28, 1144 (1936).
150. Н. Д. Зелинский, Я. И. Денисенко, М. С. Эвентова, С. И. Хромов. Ж. резин. пром. 10, № 6, 45 (1933).
151. J. R. Katz. Trans. Far. Soc. 32, 89 (1936).
152. J. C. Partick. Trans. Far. Soc. 32, 347 (1936); S. M. Martin, J. C. Partick. Ind. Eng. Chem. 28, 1144 (1936).
153. G. Proske. Angew. Chem. 52, 344 (1939).
154. Н. Н. Мотовилова. В сб. «Высокомолекулярные соединения». Госхимиздат, М., 1945, вып. 4, стр. 48.
155. В. Соломина. ЖРФХО 30, 896 (1898).
156. N. Mathews, P. Elder, W. F. Seyer, E. G. King. J. Am. Chem. Soc. 55, 3140 (1933); D. S. Frederick, H. P. Cogan, C. S. Marvel. Там же 56, 1815 (1934); C. S. Marvel, E. J. Glavis. Там же 60, 2622 (1940).
157. M. S. Karasch, E. Sternfeld. Там же 62, 2559 (1940).
158. Н. Д. Зелинский, В. С. Садиков. Biochem. Z. 137, 401 (1923); 138, 156 (1923); 141, 97 (1923); 142, 30 (1924).
159. E. Fischer. Helv. Ch. Acta 14, 520 (1931).
160. Н. Д. Зелинский, Н. И. Гаврилов. Вестник Московского ун-та № 7, 57 (1947).
161. К. Т. Порошин. В сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 193.
162. С. Е. Бреслер. В сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 78.
163. T. Svedberg. Koll. Z. 85, 119 (1938).
164. В. В. Коршак, В. А. Замятина. Изв. АН СССР, ОХН 1945, 609.
165. В. М. Бухман. Усп. хим. 8, 1044 (1939); С. Папков. Пром. орг. хим. 6, 396 (1939).
166. J. D. Coffman, G. J. Berchet, W. R. Peterson, E. W. Spangiel. J. Polymer Science 2, 306 (1947).
167. И. Кнунянц, З. Роговин, Ю. Рымашевская, Э. Хаит. ЖОХ 17, 987 (1947).
168. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. ЖОХ 14, 974 (1944).
169. H. Koebe. J. Chem. Soc. Japan. 62, 190 (1941).
170. Б. А. Арбузов, С. Р. Рафиков. В книге «Научно-исследовательские работы химических институтов АН СССР за 1941—1943 гг.», стр. 173.

171. А. Г. Пасынский, Б. А. Талмуд, Д. А. Талмуд. Колл. журн. **9**, 297 (1947).
172. Д. А. Талмуд. В сб. «Совещание по белку (5-я конференция по высокомолекулярным соединениям)». Изд. АН СССР, М.—Л., 1948, стр. 25—31.
173. C. W. Bunп, E. V. Garner. Proc. Roy. Soc. London, **A189**, 39, 1016 (1947).
174. H. Mark. Physical Chemistry of High Polymeric Systems. N. Y., 1940, p. 11.
175. W. O. Baker, C. S. Fuller. J. Am. Chem. Soc. **64**, 2401 (1942).
176. B. S. Biggs, C. J. Frosch, R. H. Erickson. Ind. Eng. Chem. **38**, 1016 (1946).
177. А. А. Берлин. В сб. «Высокомолекулярные соединения». Госхимиздат, М., 1949, вып. 8, стр. 24.
178. Lieser, Masuga. Ann. **548**, 226 (1941).
179. А. А. Стрешхеев, А. А. Артемьев, Я. А. Шмидт. В сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 69.
180. Г. С. Петров, Б. Н. Рutowский, И. П. Лосев. Технология синтетических смол и пластических масс. Госхимиздат, М., 1946, стр. 199.
181. В. В. Коршак, Е. А. Пожилцова. В сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 31.
182. G. Walter. The Phenomena of Polymerization and Condensation. Far. Soc., London, 1936, p. 377.
183. В. С. Киселев, М. Ф. Сорокин. Хим. пром. № 5 (1945).
184. O. Bayer. Modern Plastics, № 10, 149 (1947).
185. H. B. Kline. Modern Plastics **23**, 152 (1945).
186. H. Meyer, S. H. Pinner. Plastic (London), **11**, 206, 215, 257 (1947).
187. G. Carre. Ann. Chim. (8) **5**, 345 (1905); C. r. **137**, 1070 (1903); **138**, 47 (1904); A. Contardi. Gazz. Chim. Ital. **42**, 11, 270 (1912).
188. H. Schiff, E. Vecchi. Z. Chem. **9**, 147 (1866).
189. К. А. Андрианов. Кремнийорганические соединения. Госэнергоиздат, М., 1946, стр. 58.
190. E. G. Rochow. Introduction to the Chemistry of the Silicones. N.-Y.—London, 1946, p. 60—83.
191. К. А. Андрианов. ЖОХ **8**, 12 (1938); Пром. орг. хим. **6**, 203 (1939); Хим. пром. № 2, 1 (1945).
192. Г. С. Петров, А. П. Крешков. Хим. пром. № 8, 10 (1944).
193. К. А. Андрианов. Кремнийорганические соединения. Госэнергоиздат, М., 1948, стр. 61.
194. Там же, стр. 67.
195. Там же, стр. 81.
196. Там же, стр. 21.
197. К. А. Андрианов. В сб. «Высокомолекулярные соединения», вып. 5 стр. 18.
198. F. A. Bovey, J. M. Kolthoff. J. Am. Chem. Soc. **69**, 2143 (1947).
199. H. Staudinger, L. Lautenschläger, Ann. **488**, 1 (1931).
200. K. H. Meyer. Natural and Synthetic high Polymers. N. Y., 1942, p. 51—91.
201. В. И. Иванов. В сб. «Труды четвертой конференции по высокомолекулярным соединениям». Изд. АН СССР, М.—Л., 1948, стр. 6.
202. Там же, стр. 23.
203. К. Фуллер. Усп. хим. **9**, 1193 (1940).
204. П. О. Пауэрс. Синтетические смолы и каучуки. М.—Л., 1948, стр. 171.
205. J. T. Edsall. В монографии «High Molecular weight organic compounds». Edited R. E. Burk, O. Grummitt. N.-Y. — London, 1949, p. 163, 164.
206. Там же, стр. 181.
207. C. S. Marvel. J. Am. Chem. Soc. **62**, 630 (1940).
208. А. А. Берлин, В. П. Парини. Успехи химии **18**, 546 (1940).
209. S. Sheppard. Newcome. J. phys. Chem. **39**, 143 (1935).
210. E. J. Lorand. Ind. Eng. Chem. **30**, 527 (1938).
211. K. R. Opfermann, E. Hochberger. Die Bleiche des Zellstoffe, Elsner, Berlin, 1936, ч. II, стр. 93.
212. E. Ott. В монографии «The Chemistry of Large Molecules», N. Y., 1943, p. 250.
213. K. R. Address. Z. phys. Chem. B. **4**, 190 (1929).
214. Н. Д. Зелинский, П. П. Борисов. Ber., **63**, 2361 (1930).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абиетиновая кислота, глицериновый эфир 141
 — — полиэфиры 141
 — — смола 141
 — — эфиры с малеиновой кислотой 141
 Агрегаты — мицеллы, понятие 11
 Адипамид, конденсация с дихлордиметиловым эфиром 288
 — — с формальдегидом 287
 Адипиндизоцианат, сополимеризация с 1,4-гександиолом 488
 — — с 1,10-декандиолом 488
 — — с этиленгликолем 488
 Адипиновая кислота, значение молярной функциональности 291
 — — значение удельной функциональности 291
 — — кинетика поликонденсации с гексаметилендиаминном 320
 — — полиамид с гексаметилендиаминном 168
 — — полиангидрид 285
 — — поликонденсация с бензидином 278
 — — — с гексаметиленгликолем 275, 281
 — — — с гексаметилендиаминном 278, 282
 — — — с гептаметилендиаминном 278, 282
 — — — с глицерином 276, 325
 — — — с декаметилгликолем 275, 281
 — — — с декаметилдиаминном 278
 — — — с диэтиленгликолем 281
 — — — с нонаметилгликолем 275, 281
 — — — с нонаметилдиаминном 278
 — — — с нонаэтилендиаминном 282
 — — — с октаметилендиаминном 278, 282
 — — — с пентаметилдиаминном 277, 282
 — — — с тетраметилдиаминном 277, 281
 — — — с триэтиленгликолем 274, 281
 — — — с м-фенилендиаминном 279, 282
 — — — с 1,4-циклогексилдиаминном 282
 — — — с этиленгликолем 168, 273, 281, 318
 — — — с этилендиаминном 277, 281
 Азелаиновая кислота, полиангидрид 285
 — — поликонденсация с гексаметиленгликолем 275, 282
 — — — с гексаметилендиаминном 278, 289
 Азелаиновая кислота, поликонденсация с глицерином 276, 325
 — — — с нонаметилдиаминном 278, 283
 — — — с пентаметилдиаминном 277, 283
 — — — с тетраметилгликолем 275, 282
 — — — с тетраметилдиаминном 277, 283
 — — — с этиленгликолем 168, 273, 282
 Акриловая кислота 204
 — — нитрил 246
 — — полимеризация 240
 — — полимеры нитрила 143, 241
 — — сополимеры с изопреном 83
 — — — с бутадиеном 83
 — — — с диаллилмалеином 83
 Акриловые эфиры 195
 Акрилонитрил 195
 — сополимеризация с бутадиеном 58
 Акролеин 178, 194
 — поликонденсация с фенолом 324
 Активность радикалов, реакция соединения с атомами водорода 223
 Аланин 470, 472
 — метиловый эфир 279
 — поликонденсация 279
 Алкиленсульфид, поликонденсация 293
 Алкиленэфирсульфид, поликонденсация 293
 N-Алкилирование полиамидов 64
 Алкилполисульфиды 144
 Алкилтриэтоксисиланы 491
 Алкиленкарбонат, поликонденсация 293
 Алкиленформаль, поликонденсация 293
 Алкоголиз 126, 297
 Алкоксиацетальдегид 194
 Алкоксиметилирование полиамидов 64
 Аллен 177, 193
 Аллилацетат 209
 Аллилметакрилат, фотополимеризация 208
 Аллиловый спирт 209
 — — эфир с дипропиленгликолем 197
 — — — с глицерином 196
 Аллиловые эфиры 196, 197
 Аллилоксалилцеллюлоза 446
 Аллилтриэтоксимоносилан 288
 Аллилхлорид 208
 Аллилцеллюлоза 444
 Алмаз 494
 — строение 39
 Альбумины 472
 — лошадиной сыворотки 471

- Альбумин яичный 471
 Амидный аммиак 472
 Амилаза, свойства 447
 Амилопектин, свойства 448
 Амилтриэтоксимоносилан 288, 493
 Амилфенол, поликонденсация с формальдегидом 324
 п-трет.-Амилфенол, поликонденсация с формальдегидом 287
 п-трет.-Амилфенол, поликонденсация с формальдегидом 421
 ε-Аминокапроновая кислота, поликонденсация 279
 — — поликонденсация с гексадекандикарбоновой кислотой 284
 — — — с триметиленгликолем 274
 α-Аминокарбоновая кислота, поликонденсация 293
 Аминокислоты, процентное содержание в белках 471, 472
 Аминолиз 126, 127, 474
 — схема процесса 297
 2-Аминостирол 188, 358
 4-Аминостирол 188, 358
 Ангидроформальдегиданилин 177
 Анетол 190
 п-Анизилдивинилкетон 250
 Анилин, поликонденсация с формальдегидом 324
 Анилиноформальдегидные смолы, превращение в трехмеры 84
 — — аминолиз 126, 143, 323
 Антитела 473
 Аргинин 470, 472
 Арилтриэтоксисиланы, гидролиз 491
 Аспарагин 470
 Аспарагиновая кислота 470, 472
 Ассоциация, понятие 175
 Аценафтилен 191
 Ацетальдегид 194
 — образование альдоля 175
 — поликонденсация с фенолом 287, 324
 — — с декаметиленамагнибромидом 287
 — — с крезолом 287, 324
 — — с тетраметиленгликолем 286
 — — с трикрезолом 421
 Ацетат крахмала 449
 Ацетат целлюлозы 140, 141, 446
 — — изменение механических свойств от количества пластификатора 69
 — — константы 26
 — — пластифицирование 69
 Ацетатное волокно, прочность на разрыв 60
 Ацетилен 194
 — полимеризация 210
 Ацетилендикарбоновая кислота, полимеризация с глицерином 276
 Ацетилирование 117
 Ацетилкапролактан 199
 Ацетилметилцеллюлоза 446
 Ацетилцеллюлоза 29
 — деструкция 443
 Ацетобутират целлюлозы 29, 65, 140, 446
 Ацетон 174
 α-Ацетоксистирол 189
 β-Ацетоксистирол 189
 Ацетон 194
 Ацетопропионат целлюлозы 446
 Ацидолиз 117, 120—122, 475
 — полиамидов в смеси двух фракций 307
 — схема процесса 295
 Балата 164
 — окислительная деструкция 107
 Белки 106, 152, 428
 — гидролиз 468
 — глобулярные, понятие 469, 472
 — дигидропиразиновопептидная ячейка макромолекулы 468
 — исследование в ультрацентрифуге 31
 — молекулярный вес 471
 — пептидно-циклическая теория строения 468
 — полипептидно-дигидропиразиновая структура молекулы 469
 — распространение и свойства 467
 — содержание аминокислот 471, 472
 — схема полипептидной цепи 469
 — схема строения витка спиралевидной глобулы 469
 — фибриллярные, понятие 469, 472
 Бензальдегид, поликонденсация с гидрохиноном 287, 421, 424
 — — с фенолом 287, 324
 Бензидин, поликонденсация с адипиновой кислотой 278
 Бензилмалоновая кислота, поликонденсация с гуанидином 279, 285
 — — — с мочевиной 279
 4-Бензилстирол, температура размягчения 358
 Бензилцеллюлоза 140, 444
 Бензоат целлюлозы 446
 Бензол, конденсация с дихлорэтаном 288, 324, 415
 — — с метилхлоридом 324
 Бензолсульфонилнафтионат целлюлозы 446
 Бензолсульфонилсульфонат целлюлозы 446
 Бетанин 199
 Бинарные смеси, значение весового и числового молекулярных весов и коэффициентов полидисперсности 21
 Бор 494
 α-Бромакриловая кислота, полимеризация 159
 — — эфир 159
 2-Бромбутадиен-1,3 192, 414
 2-Бромстирол 187, 358
 3-Бромстирол 187, 358
 α-Бромстирол 190
 β-Бромстирол 189
 4-Бромстирол 187, 358
 Бутадиен 141, 191, 204, 222
 — озонирование 110
 — полимеризация 83, 210, 225, 227, 238
 — свойства сополимера с акрилонитрилом 399
 — сополимеризация 58, 83, 245
 — — со стиролом 29

- Бутадиен, скорость фотохимической полимеризации 208
 — термополимеризация 234
 Бутадиен-1,3, скорость полимеризации с различными перекисями 214
 Бутанол-1-он 3, таутомерная полимеризация 178, 195
 Бутилен, полимеризация 210
 1,3-Бутиленгликоль, аллиловый эфир 196
 Бутилкаучук 250
 — деформация и вязкое течение в зависимости от времени действия постоянной нагрузки 15
 — изменение эластичности и пластичности различных фракций 14
 — фракционный состав 15
 — эластично-пластические свойства фракций при постоянной скорости деформации 14, 19
 d,s-Бутиловый эфир 4-карбоксистирола, температура размягчения 358
 Бутират целлюлозы 446
 м-втор.-Бутилстирол 186
 3-трет.-Бутилстирол, температура размягчения 358
 Бутилтриэтоксимоносилан 288, 493
 п-трет.-Бутилфенол, конденсация с формальдегидом 421
 1-Бутил-2-хлорбутадиен 193, 414
 Бутилцеллюлоза 444
 Бутилсукцинилцеллюлоза 446

 Валентные углы, влияние на свободное вращение около простых связей 41
 Валерат целлюлозы 446
 Валерьяновый альдегид, конденсация с фенолом 324
 Валеролактон 198
 Валин 470, 472
 Винилаллиловый эфир 184
 — — полимеризация 218
 Винацетат 184, 204, 209, 222
 — вулканизация 83
 — дифференциальная кривая распределения по молекулярным весам 310
 — полимеризация 238, 240
 — сополимеризация с винилхлоридом 176, 269, 366
 п-Винилбензилбутиловый эфир 186
 п-Винилбензойная кислота 186
 Винилдиметиламин 192
 Винилиденхлорид 184, 200, 204, 246
 — поликонденсация с бензолом 290
 — сополимер с хлористым винилом 368
 Винилкарбазол 191
 — получение 380
 Винилметиламин 191
 1-Винил-2-метокси-нафталин, температура размягчения 358
 α-Винилнафталин 184
 1-Винилнафталин, температура размягчения 358
 Виниловые эфиры, полимеризация 226
 Винилпиридин 191
 Винилпирролидин 191
 Винилтриэтилсилан 197
 Винилфталымид 191

 Винилфуран 190
 Винилхлорид 184
 — сополимер с винацетатом 269
 — — с метилакрилатом 141
 — фракционирование сополимера с винацетатом 366
 Винилэтилдиметилкарбинол 194
 Винилэтиловый эфир, сополимеризация 245
 Винилпиридин 204, 257
 Винилэтинилацетилен 194
 Винильные полимеры, факторы, влияющие на полимеризацию 229
 — — модифицирующий эффект 60
 Вирусы 473
 — томата 471
 Вискозиметрический метод, понятие 24
 Волокно, рентгенограмма 167
 — ацетатное, прочность на разрыв 60
 — вязкое 60, 437, 438
 — гидратцеллюлозное, условия повышения прочности 76
 — крапивное 438
 — льняное 438
 — медноаммиачное 437
 — рами 438
 — хлопковое 438
 Вулканизация каучука 405
 — горячая 407
 Высокомолекулярные соединения, понятие 5
 — — диаграмма фазового перехода второго рода 76
 — — зависимость вязкости растворов от молекулярного веса 24
 — — качественный анализ 137
 — — классификация 336
 — — номенклатура 335
 — — определение химического состава 148
 — — определение функциональных групп 149
 — — прочность на разрыв в зависимости от коэффициента полимеризации 14
 — — поведение в пламени 136
 — — принцип построения 5
 — — способность к различной деструкции 94
 — — сухая перегонка 138
 — — схема качественного анализа 142
 — — схема химической классификации 339, 341
 — — физическая характеристика 139
 — — физические методы исследования 162
 — — эластичность и течение 73

 α-Галоидакриловый эфир, полимеризация 158
 — — омыление 158
 Гексадекандикарбоновая кислота, полиэфир с триэтиленгликолем 274
 — — с ε-аминокапроновой кислотой 284
 — — с триметиленгликолем 284
 — — полиангидрид 285

- Гексадиен-2,4 192, 414
 Гексаметиленадипамид, структура 475
 Гексаметиленгликоль, полиэфир с резорциндигликолевой кислотой 75, 275, 284
 — — с адипиновой кислотой 275, 281
 — — с азелаиновой кислотой 275, 282
 — — с гидрохиондигликолевой кислотой 275
 — — с себаиновой кислотой 283
 — — с угольной кислотой 275, 280
 — — с формальдегидом 286
 — — с фталевой кислотой 275, 284
 — — со щавелевой кислотой 275, 280
 — — с янтарной кислотой 275, 281
 Гексаметилендиамин, полиамид с адипиновой кислотой 168, 278, 283, 303, 304
 — — с азелаиновой кислотой 278, 285
 — — с пимелиновой кислотой 278, 282
 — — с пробковой кислотой 278, 282
 — — с себаиновой кислотой 278, 475
 — кинетика поликонденсации с адипиновой кислотой 320
 — кинетика реакции полиамидирования 319
 Гексаметилендиодид, полисульфид с сернистыми щелочами 286
 Гексаметилендиотерефталамид, температура плавления 67
 Гексаметиленмеламид 484
 1,6-Гександиизоцианат 489
 1,4-Гександиол, полимер с адипиндиизоцианатом 488
 Гексилтриэтоксимоносилан 288
 Гексилфенол, полимер с формальдегидом 287, 324, 421
 Гексилциклопентенон 98
 Гемоглобин 473
 — лошади 471
 Гемокипреин 473
 Геморитрин 473
 Гемоцианин 471
 Гептаметиленгликоль, полиэфир с пробковой кислотой 282
 — — с угольной кислотой 275, 280
 — — с янтарной кислотой 275, 281
 Гептаметилендиамин, полиамид с адипиновой кислотой 278, 282
 — — с пимелиновой кислотой 278, 282
 — — с себаиновой кислотой 283
 2-Гептилбутадиен 193
 1-Гептил-2-хлорбутадиен 193, 414
 Гетерополимеризация, понятие 176
 Гетерополярная связь, понятие 215
 Гетероцепные соединения, понятие 343, 428
 — — влияние деструктирующих агентов 91
 — — гидролиз 116
 — — способы получения 428
 — — структура цепи 150
 Гетероцепная характеристика, понятие 341
 Гетероциклы, способность к полимеризации 205
 Гибкость цепей, влияние природы звеньев 43
 Гидрат целлюлозы 140
 Гидратцеллюлозное волокно 53, 76
 ω-Гидроксидекановая кислота, влияние молекулярного веса на способность к волокнообразованию 13
 ω-Гидроксикарбоновая кислота, поликонденсация 293
 Гидролиз гетероцепных высокополимеров 116
 14-Гидрокси-12-окси-тетрадекандикарбоновая кислота, деструкция полиэфиров 105
 Гидроксипролин 470
 Гидроперекиси, реакция олефинов с кислородом 242
 η-Гидрохинон, полимер с бензальдегидом 287, 324, 421
 — — с угольной кислотой 280
 Гидрохинон, полимер с формальдегидом 287, 324, 421
 Гидрохиондигликолевая кислота, полиэфир с гексаметиленгликолем 275
 — — — с декаметиленгликолем 276
 — — — с тетраметиленгликолем 274, 285
 — — — с триэтиленгликолем 274, 284
 — — — с этиленгликолем 274, 284
 Гистидин 470
 Гликолевая кислота, поликонденсация 277
 Гликоль, поликонденсация 279
 Глифталевая смола 140, 141, 323, 463
 — — превращение в трехмеры 85
 — — схема трехмерного продукта 325
 Глицерин, аллиловый эфир 196
 — полиэфир с абетиновой кислотой 141, 276
 — — с азелаиновой кислотой 276, 323
 — — с адипиновой кислотой 276, 323
 — — с ацетилендикарбоновой кислотой 276, 325
 — — с глutarовой кислотой 325
 — — с дифеновой кислотой 276, 325
 — — с лимонной кислотой 276, 325
 — — с малоновой кислотой 325
 — — с малеиновой кислотой 325
 — — с пробковой кислотой 325
 — — с пимелиновой кислотой 325
 — — с себаиновой кислотой 276, 325
 — — с фталевыми кислотами 148, 325, 326
 — — с фумаровой кислотой 276
 — — со щавелевой кислотой 325
 — — с яблочной кислотой 276, 325
 — — с янтарной кислотой 276, 325
 Глицеринметакрилат 195, 200
 Глицин 470, 472
 Глобулин 472
 — антипнеймококковой сыворотки лошади 471
 Глобулярные белки 469, 472
 Глутамин 470
 Глутаминовая кислота 470, 472
 Глутаровая кислота, полиэфир с декаметиленгликолем 275
 — — — с глицерином 325
 Глюкопротеиды 473

- Глютевил 472
 Гомополимеризация, понятие 176
 Гомополярная связь, понятие 215
 Графит 494
 — плоскостная решетка 38
 Гуанидин, полиамид с бензилмалоновой кислотой 279, 285
 — — с фталевой кислотой 279, 284
 Гуттаперча 146, 168
 — конфигурация цепей 45, 46
 — озонирование 402
 — физические свойства 405
 — химические свойства 405
 Даммар 140
 Двуокись кремния 494
 Декаметиленадипинат 28
 Декаметиленбромид, поликонденсация с натрием 288
 Декаметиленгликоль, кинетика реакции полиэстерификации 317
 — — полиэфир с адипиновой кислотой 275, 281, 316
 — — с гидрохинондигликолевой кислотой 276
 — — с глутаровой кислотой 281
 — — с малоновой кислотой 280
 — — с резорпиндигликолевой кислотой 276, 284
 — — с себаценовой кислотой 276, 283, 318
 — — с угольной кислотой 275, 280
 — — с формальдегидом 286
 — — с фталевой кислотой 276, 284
 — — со щавелевой кислотой 275, 280
 — — с янтарной кислотой 275, 281
 Декаметилендиамин, полиамид с адипиновой кислотой 278, 282
 — — с себаценовой кислотой 283
 — — с ундекандикарбоновой кислотой 278, 284
 Декаметиленмагнибромид, полимер с ацетальдегидом 287
 Декаметилентисебацамид, температура плавления 17
 Декандикарбоновая кислота, полиангидрид 285
 — — полиэфир с этиленгликолем 273, 283
 1,10-Декадиол, сополимер с адипиндиизоцианатом 488
 — — с себадиндиизоцианатом 488
 Деполимеризация, термическая 99
 — в растворах при быстром течении 44
 Деструкция 89, 127
 — ацетилцеллюлозы 443
 — виды 91
 — механическая 94
 — окислительная 108, 153
 — под влиянием омыляющих агентов 116
 — под влиянием химических агентов 108
 — полистирола 130
 — схема процесса 308
 — термическая 96
 — ультразвуком 95
 — фотохимическая 106
 Деструкция электрическим разрядом 108
 Деформация, зависимость от времени при постоянной нагрузке 75
 — пластическая, понятие 74
 — эластическая, понятие 74
 Диаланилаланин, метиловый эфир, поликонденсация 279, 474
 Диаллил 193
 Диаллиладипинат 193
 Диаллилмалеинат 195
 — сополимеры с изопреном, бутадиеном, акриловой кислотой 83
 Диаллилмалонат 196
 Диаллиллоксалат 196
 Диаллилпимелинат 196
 Диаллилсебацинат 196
 Диаллилсукцинат 196
 Диаллилфталат 196
 Диэтилен 194
 Дибензилмалоновая кислота, полимер с мочевиной 285
 — — с гуанидином 279
 1,4-Дибромбутан, полисульфид с сернистыми щелочами 286
 α , α' -Дибромглутаровая кислота 159, 164
 α -Дибромдиэтилглутаровый эфир, ультрафиолетовый спектр поглощения 163
 Дибромдизтилантарный эфир, ультрафиолетовый спектр поглощения, 163, 164
 α , α' -Дибромянтарная кислота 159
 Дибутилфталат 71
 Дивинил 177
 Дивинилацетилен 194
 п-Дивинилбензол 184
 Дивиниловый эфир 249
 Дивинилсульфид 197
 Дивинилсульфон 197
 Дигидромирцен, взаимодействие с серой 81
 Дигидроксипропилцеллюлоза 444
 1,6 - Диизобутилгексаметилендиамин 283
 Диодацетилен 194
 Диодтирозин 470
 Дикетониперазин 151
 Ди-п-ксилилметандиизоцианат 489
 Дилинолевая кислота, полиэфир с этиленгликолем 274
 — — с декаметиленгликолем 276
 Диметакриловый эфир этиленгликоля 195
 3,3'-Диметокси - 4,4'-дифенилендиизоцианат 489
 1,1-Диметилаллен 193
 1,3-Диметилаллен 193
 4 - NN - Диметиламиностирол 189, 358
 1,3-Диметилбутадиен 193
 2,3-Диметилбутадиен 191
 1,1-Диметилбутадиен 193
 1,2-Диметилбутадиен 193
 Диметиленмочевина 482
 3,4-Диметоксистирол, температура размягчения 358
 Диметиллолмеламид 484
 Диметилсилоксан 29
 3,4-Диметилстирол 185
 3,5-Диметилстирол 185
 — температура размягчения 358

- 3,4-Диметилстирол, температура размягчения 358
 2,5-Диметилстирол 185
 — температура размягчения 358
 2,4-Диметилстирол 185
 — температура размягчения 358
 4-NN - Диметилсульфонамидостирол, температура размягчения 358
 1,2-Диметил-3-хлорбутадиен-1,3 414
 Диметилэтилен 200
 Динитрофенилцеллюлоза 444
 Диоксан 174
 Диоксидифенил, полимер с формальдегидом 287, 324
 Диоксидифенилметан, полимер с формальдегидом 287
 Дипольный момент, значение для некоторых непредельных соединений 201
 Дипропаргил 194
 Дипропиленгликоль, аллиловый эфир 197
 Диспропорционирование свободных радикалов, схема 99
 Дисульфид кремния 494
 Дифенил хлорированный 140
 1,3-Дифенилбутадиен-1,3 414
 2,3-Дифенилбутадиен-1,3 414
 Дифенилдиизоцианат 490
 Дифенил - 4,6,4' - триизоцианат 490
 1,1-Дифенилэтилен 179, 181
 — механизм реакции димеризации 182
 Дифеновая кислота, полиэфир с глицерином 276, 325
 Дихлорацетилен 194
 2,3-Дихлорбутадиен-1,3 414
 Дихлордиметиловый эфир, полимер с адиамидом 288
 Дихлордиэтиловый эфир, полисульфид с сернистыми щелочами 286
 Дихлорпропан, полисульфид с сернистыми щелочами 286
 2,3-Дихлорпентан, ультрафиолетовый спектр поглощения 163
 2,4-Дихлорпентан, ультрафиолетовый спектр поглощения 163
 2,3-Дихлорстирол 188
 — температура размягчения 358
 2,4-Дихлорстирол 188
 — температура размягчения 358
 2,5-Дихлорстирол 188, 358
 2,6-Дихлорстирол 188
 — температура размягчения 358
 3,4-Дихлорстирол 188
 — температура размягчения 358
 3,5-Дихлорстирол 188
 — температура размягчения 358
 Дихлорэтан, поликонденсация с бензолом 288, 324
 — — с сернистыми щелочами 286
 — — с этиленгликолем 288
 1,2-Дихлорэтилен 184, 200
 Дициклогексилметан - 4,4' - диизоцианат 490
 Диэтаноламин, полиэфир с пимелиновой кислотой 282
 Диэтилдихлормоносилян 288
 Диэтиленгликоль, полиацеталь с бензальдегидом 286
 — полиэфир с адициновой кислотой 281
 — — с себациновой кислотой 282
 — — с угольной кислотой 280
 Диэтилдизтоксимомоносилян 288
 α , α' -Диэтил- α , α' -дибромглутаровая кислота 159
 Дитоксидифенилэтинилкремний 197
 Додекаметиленгликоль, полиэфир с угольной кислотой 276, 280
 — — с янтарной кислотой 276, 281
 Додекаметилендиамин, полиамид с себациновой кислотой 278, 283
 Додекандикарбоновая кислота, полиангидрид 285
 — — полиамид с пентаметилендиамином 278
 — — полиэфир с этиленгликолем 274, 284
 Желатина 472
 Желатинизация, переход в трехмерное состояние полиэфиров 463
 Зеин 471
 Змеиные яды 473
 Изоамилцеллюлоза 446
 Изоамилоксалилцеллюлоза 446
 Изобутилен 184, 200, 204
 — димеризация 175
 — полимеризация 206, 210, 225
 Изобутилтриэтоксимомоносилян 288
 Изокрононовый альдегид 205
 Изолейцин 470, 472
 Изопрен 200
 — возникновение таутомерных форм 203
 — образование 401
 — сополимер с акриловой кислотой 83
 — строение полимера 204, 402
 — эмульсионная сополимеризация 248
 Изосафрол 190
 α -Изоцианилэтилбензол-3-изоцианат 490
 Инден 190, 209
 Инициаторы, характеристика 253
 Инозит, аллиловый эфир 197
 Инсулин 428, 471, 473
 — образование и свойства 450
 Интенсивность рассеянного света, зависимость от молекулярного веса 34
 Иодацетилен 194
 2-Иодбутадиен - 1,3 192, 414
 Ихтикол 472
 Казеин 144, 473
 Казеинформальдегидная смола 140
 Камфоронитроцеллюлоза 168
 Канадский бальзам 140
 Канифоль 140, 141
 — поликонденсация с фенолом 147
 — — с формальдегидом 147
 — эфиры с глицерином 147
 Капроат целлюлозы 456
 ϵ -Капролактан 177, 198, 205, 230
 — полимеризация 231
 Карбоксиметилцеллюлоза 444

4-Карбоксистирол, температура размягчения 358
 — метиловый эфир 358
 Карбонильная группа, влияние заместителей на способность к полимеризации 205
 Карбопептидаза 473
 Карбоцепные соединения, определение 341, 347
 — — влияние деструктирующих агентов 91
 — — представители 349
 — — способы получения 347
 — — структура цепи 250
 Каталитическая полимеризация 224
 Каури 140
 Каучук 139, 146, 153, 164, 165, 168, 351
 — бутадиенакрилонитриловый (Буна-N) 245
 — — влияние нитрила акриловой кислоты на свойства 399
 — бутадиенстирольный (Буна-S) 245
 — взаимодействие с перекисью 82
 — влияние противостарителей 409
 — влияние температуры на количество присоединенной серы 407
 — вулканизация 405
 — — горячая 407
 — — холодная 406
 — вулканизированный 144
 — — рентгеноскопическое определение кристаллического вещества 51
 — галогенирование 411
 — гидрирование 97, 411
 — гидрохлорирование 143
 — графическая схема оптимума вулканизации 408
 — деструкция 93, 96, 107, 409
 — — перекисью бензоила 111
 — зависимость предельных концентраций бензольных растворов от молекулярного веса 12
 — изменение удельного веса при вулканизации 406
 — изменение свойств при нагревании 409
 — изменение свойств при окислении 394, 409
 — изменение приведенной вязкости в различных растворителях 30
 — изомеризованный 140
 — инфракрасный спектр поглощения 162
 — кинетика поглощения кислорода 408
 — кривые распределения по молекулярному весу 17, 399
 — механизм вулканизации 81
 — механизм окислительной деструкции 111
 — натрийбутадиеновый, вулканизация 396
 — — изменение свойств при нагревании на воздухе 393
 — — пластикация 395, 397
 — — полимеризация 83, 84
 — — рентгенограмма 404
 — — структура 398
 — — схема окисления 396
 — — схема полимеризации 396
 — — термовулканизация 84

Каучук, невулканизированный, рентгеноскопическое определение кристаллического вещества 51
 — образование поперечных мостиков 72
 — озонирование 110, 402
 — окислительная деструкция 82, 107, 110
 — отношение кристалличности к аморфности 52
 — переход кристаллических форм в аморфные 49
 — пиролиз 97
 — получение циклического каучука 89
 — понятие оптимума вулканизации 111
 — понятие температуры перехода второго рода 75
 — превращение в гель 83
 — природный 140, 241
 — — молекулярные веса 405
 — — процесс пластификации 111
 — — сухая перегонка 152
 — — температура деструкции 103
 — — температура перехода второго рода 76
 — пространственная конфигурация цепей 45, 412
 — пространственная структура 404
 — рентгенограмма 167, 465
 — силиконовый, характеристика 493
 — скорость кристаллизации 51
 — снимки вулканизаторов в электронном микроскопе 407
 — схема основных химических превращений 410
 — — поликонденсации по Каро-Зерсу 401
 — — соединения молекул при вулканизации 408
 — строение цепи 46
 — твердый 140
 — теория эластичности 72
 — физические свойства 403
 — характеристика важнейших видов 400
 — химические свойства 405
 — хлорированный 139, 140, 141
 Кератин 472
 Кетен 177, 194
 Коллаген 472
 Коиго 140
 Копал 140
 Константы седиментации, понятие и способ определения 32
 Коричная кислота 195
 Коэффициент диффузии, понятие 32
 — — определение по методу Ламма 32
 Коэффициент полидисперсности, понятие 21, 307
 — — влияние деструкции 309
 — — изменение в процессе ацидолиза 309
 Коэффициент полимеризации, понятие 6
 — — влияние избытка одного из исходных компонентов 301, 302
 — — влияние на прочность пленки 13
 — — зависимость от коэффициента эквивалентности 300, 301

- Коэффициент полимеризации, изменение при деструкции 124
 — — определение 35
 Коэффициент эквивалентности, понятие 300
 Коэффициент эффективности, понятие 304
 — — влияние избытка исходного вещества 305
 Крапивное волокно 438
 Крахмал 106, 152
 — ацетат 449
 — глицериновый эфир 449
 — метилированный 449
 — модель крахмально-иодного комплекса 448
 — окисление 449
 — производные 449
 — пространственная ячейка 448
 — строение цепей главных валентностей 448
 — структура 447—449
 — химические свойства 448
 Крезол, поликонденсация с ацетальдегидом 287, 324
 — — с метилхлоридом 288, 324
 — — с формальдегидом 287, 324
 м-Крезол, полимер с формальдегидом 421
 о-Крезол, полимер с формальдегидом 421
 п-Крезол, полимер с формальдегидом 421
 Кремний 494
 — двуокись 494
 — дисульфид 494
 Кремнийорганические соединения 144
 — — влияние деструкции 92
 — — зависимость молекулярного веса от продолжительности конденсации 492
 — — способы получения 491
 — — теплоемкость смол по Мартенсу 493
 Кристаллиты, понятие 39
 Кротоновая кислота 205
 — — метиловый эфир 200
 Кротоновый альдегид 205
 Ксантогенат целлюлозы 446
 Ксиленол, полимер с формальдегидом 287, 324
 1,3,5-Ксиленол, полимер с формальдегидом 421
 1,3,4-Ксиленол, полимер с формальдегидом 421
 ω, ω'-п-Ксилиленбромид, поликонденсация с магнием 288
 п-Ксилиленгликоль, поликонденсация с угольной кислотой 280
 Ксилит, полиэфир с фталевым ангидридом 276, 325
 Кумароновые смолы 141, 147
 Кумароноинденная смола 140
 β-Лактоглобулин 471
 Латекс, свойства 252
 Лаурат целлюлозы 446
 Лейцин 470, 472
 Лен, прочность на разрыв 60
 Лигнин 106, 140, 151
 — распространение, получение и свойства 451
 Лигнин, строение 451
 Лизин 470, 472
 Линейные высокомолекулярные соединения, строение 39
 Линейные макромолекулы, превращение в трехмеры 80
 Линейные полиэфиры, методы получения 452
 Лимонная кислота, полиэфир с глицерином 276, 325
 — — — с этиленгликолем 276
 Линолеат целлюлозы 446
 Линтер беленый 438
 — небеленый 438
 Липопротеиды 473
 Льняное волокно 438
 Макромолекулы, понятие 5
 — гидролитическое расщепление 150
 — линейные, превращение в трехмеры 80
 — определение взаимного расположения заместителей в цепи 149
 — структура 38
 Малениновая кислота, значение молярной функциональности 291
 — — значение удельной функциональности 291
 — — полиэфир с глицерином 325
 — — — с пентаэритритом 276, 281
 — — — с этиленгликолем 273, 281
 — — полиэфиры 245
 Малениновый ангидрид, сополимеризация 245
 — — сополимер со стиролом 44, 104
 Малениновый эфир 195
 Малоновая кислота, полиэфир с глицерином 325
 — — — с декаметилгликолем 280
 — — — с этиленгликолем 273, 280
 Маннат, константы 26
 Маннит, аллиловый эфир 196
 — полиэфир с фталевой кислотой 325
 Масляный альдегид, полимер с фенолом 287, 324
 Медноаммиачное волокно 437
 Межатомные связи, характеристические частоты 164
 Межмолекулярные силы, влияние стабилизации 52
 Меламин, полимер с формальдегидом 287, 325
 Меламиноформальдегидная смола 141, 483
 — — схема конденсации 484
 Метакриловая кислота 204, 205
 Метакриловый эфир 195
 — — полимеризация 218
 Метальдегид, получение и свойства 431
 Метилакрилат 204, 208, 209, 222
 ω-Метиламиноундекановая кислота, влияние введения метильных групп 61
 1-Метилбутадиен 200
 2-Метилбутадиен 192
 Метилвиниловый эфир, сополимеризация 245
 Метилениодид, поликонденсация с окисью серебра 288

- Метиленмочевина 482
 Метиленхлорид, полимер с бензолом 324
 — — с крезолом 288, 324
 — — с фенолом 288
 Метиленцеллюлоза 445
 Метилизопропенилкетон 194, 205
 Метилкапролактан 199
 Метилкарбонатцеллюлозы 446
 Метилкрахмал 449
 Метилметакрилат, влияние температуры на величину молекулярного веса 385
 — влияние катализаторов на величину молекулярного веса 385
 — полимеризация 210
 — свойства 200, 204, 209, 246
 — сополимер с винилхлоридом 141
 — — со стиролом 104
 2-Метил-4-метокси-5-изопропилстирол, температура размягчения 358
 3-Метил-4-метоксистириол, температура размягчения 358
 Метиллоксалилцеллюлоза 446
 2-Метилстирол 185, 358
 3-Метилстирол 184, 185, 358
 α -Метилстирол 209
 — полимеризация 210
 п-Метилстирол 185
 Метилсукцинилцеллюлоза 446
 Метилцеллюлоза, исследование в ультрацентрифуге 31
 4-Метил-1-фенилгидриден 221
 1-Метил-2-хлорбутадиен-1,3 192, 414
 Метионин 470, 472
 Метабораты 494
 Методы определения молекулярного веса, по определению вязкости растворов 24
 — — — — по светорассеянию растворов 24
 — — — — по определению седиментационного равновесия в ультрацентрифуге 24
 — — — — — скорости диффузии 24
 — — — — — электронная микроскопия 24
 п-Метоксивинилкетон 195
 Метоксиметилирование полиамидов 64
 2-Метоксистириол 186, 358
 3-Метоксистириол 186, 358
 4-Метоксистириол 186, 358
 α -Метоксистириол 189
 Механизм кристаллизации 53, 54
 Миоген 472
 Миозин 472
 Микрокристаллическое состояние, понятие 44
 Миполам 247
 Мицеллы, строение 256
 Модифицирующий эффект винильных полимеров 60
 Молекулярный вес, понятие для высокополимеров 7
 — — вискозиметрический метод определения 22
 — — влияние на механические свойства 13
 — — влияние на способность к волокнообразованию 13
 Молекулярный вес, осмотический метод определения 22, 23
 — — ультрацентрифугальный метод определения 24
 — — химический метод определения 22
 Молекулярная текучесть, влияние метильных групп 57
 Молочная кислота, поликонденсация 277
 Молярный коэффициент трения, понятие 32
 Монометилендиамин, полимер с азелаиновой кислотой 283
 Мочевина, полиамид с бензилмалоновой кислотой 279
 — — с дибензиламалоновой кислотой 285
 — — с формальдегидом 285, 325
 — — с фталевой кислотой 284
 Мочевиноформальдегидная смола 139, 140, 141, 143, 295, 323, 481
 — — превращение в трехмеры 84
 — — применение 483
 — — схема реакции конденсации 482
 Муравьиная кислота, пропиловый эфир 174
 Найлон 60, 139, 140, 144, 475
 Натрийбутадиеновый каучук, рентгенограмма 404
 — — прочность на разрыв 60
 — — пластикация 395
 — — полимеризация 84
 — — схема окисления 396
 — — термовулканизация 84
 Натуральная шерсть, прочность на разрыв 60
 Нафтенат целлюлозы 446
 Нитрат целлюлозы 26, 446
 Нитрид бора 494
 Нитробензоат целлюлозы 446
 β -Нитростириол 189
 3-Нитростириол 188, 358
 Нитроцеллюлоза 139, 141, 143
 — влияние полидисперсности на прочность к многократному изгибу 20
 — деструкция 95, 441
 — изменение прочности на многократный изгиб в зависимости от вязкости 14
 — распределение по молекулярным весам 17
 Новолак, гидрирование 419
 — пиролиз 419
 — свойства 419
 Нонаметиленгликоль, полиэфир с адипиновой кислотой 275, 281
 — — с резорциндигликолевой кислотой 275
 — — с угольной кислотой 275, 280
 — — с янтарной кислотой 281
 Нонаметилендиамин, полиамид с адипиновой кислотой 278, 282
 — — с азелаиновой кислотой 278
 — — с себапиновой кислотой 278, 283
 Новандикарбоновая кислота, полиамид с тетраметилендиамином 277

- Нонадикарбоновая кислота, полиангидрид 285
 — — полиэфир с этиленгликолем 273, 283
 Нуклеотепиды 473
 Обменная реакция, схема процесса 299
 Озон, образование озонидов 154
 Озонирование бутадиена 110
 — гуттаперчи 402
 — каучука 110, 402
 Окись серебра, поликонденсация с метилениодидом 288
 Окись этилена 177, 197
 — — полимеризация 226, 231
 — — поляризация 205
 Оксидекаановая кислота, поликонденсация 277
 Оксидифенил, полимер с формальдегидом 421
 Оксиоктадекановая кислота, поликонденсация 277
 Оксиундекановая кислота, поликонденсация 277
 Оксиэтилкрахмал 449
 Оксиэтилцеллюлоза 444
 Октадекаметиленгликоль полиэфир с угольной кислотой 275, 280
 — — с янтарной кислотой 281
 Октадекандикарбоновая кислота, полиамид с пентаметилендиамином 278, 284
 Октаметиленгликоль, полиэфир с угольной кислотой 280
 — — с формальдегидом 286
 — — с янтарной кислотой 275, 281
 Октаметилендиамин, полиамид с адипиновой кислотой 278, 282
 — — с пробковой кислотой 278, 282
 — — с себаценовой кислотой 278, 283
 Олеат целлюлозы 446
 Олефины, окисление 241
 — полимеризация 225, 243
 — реакция с серой 250
 Оптимум вулканизации, понятие 111
 Органические соединения, классификация по Штаудингеру 338
 Осмотический метод определения молекулярных весов 22, 23
 Пальмитат целлюлозы 444
 Папаин 473
 Парафины, значение $K_{\text{эв}}$ 31
 Параформ 430
 Параформальдегид, получение и свойства 429
 Пеларгонат целлюлозы 446
 Пентаметиленгликоль, полиэфир с угольной кислотой 275, 280
 — — с формальдегидом 286
 — — с янтарной кислотой 275, 281
 Пентаметиленглутарамид 479
 Пентаметилендиамин, полиамид с адипиновой кислотой 277, 282
 — — с азелаиновой кислотой 277, 283
 — — с додекандикарбоновой кис. 278
 — — с нонандикарбоновой кислотой 277
 — — с пимелиновой кислотой 282
 Пентаметилендиамин, полиамид с пробковой кислотой 282
 — — с себаценовой кислотой 277, 283
 — — с тетрадекандикарбоновой кислотой 278, 284
 — — с ундекандикарбоновой кислотой 278, 284
 Пентаметилсеноксид 199
 Пентаэритрит, аллиловый эфир 197
 — полимер с малеиновой кислотой 276, 281
 — — с себаценовой кислотой 276
 — — с фталевой кислотой 276, 325
 Пентаэритритметакрилат 195, 200
 Пентаэритритфталевая смола 140
 Пентены 184
 Пентозаны, строение и использование 433
 Пепсин 473
 Пепсиноген 473
 Переамидирование, механизм реакции 121
 Перекиси, реакция олефинов с кислородом 242
 Перекисная теория Баха 128
 Перлон, полидисперсность фракций 18, 475
 Пимелиновая кислота, полиамид с гексаметилендиамином 278, 282
 — — с гексаметилендиамином 278, 282
 — — с пентаметилендиамином 277, 282
 — — с тетраметилендиамином 277, 282
 — полиангидрид 285
 — полиэфир с глицерином 325
 — — с диэтаноломином 282
 — — с триэтаноломином 282
 о-Пирокатехин, полиэфир с угольной кислотой 280
 — — с формальдегидом 324
 Пиролиз каучука 97
 — новولاков 419
 Пластификаторы, влияние на механические свойства 70
 — действие на поливинилхлорид 70
 — механизм реакции 70
 Пластификация натрийбутадиенового каучука 395
 — целлюлозы 69
 Полиадипиновый ангидрид 464
 Полиазелаиновый ангидрид 464
 Полиакрилаты 97
 Полиакриловая кислота 77, 141, 350
 — — получение и свойства 383
 — — характеристика 384
 Полиакриловые эфиры 139, 148, 384
 Полиакрилонитрил 350
 — получение 388
 Полиалкиленсульфиды, получение и свойства 465, 466
 Полиалкиленсульфон, получение и свойства 467
 Полиаллильные соединения 354
 Поли- β -аллилметакрилат, свойства 387
 Полиамидирование, зависимость константы скорости реакции от температуры 318
 — изменение температурного коэффициента реакции с температурой 319
 Полиамидоэфиры, влияние соотношения компонентов на вязкость 486

- Полиамидоэфир, свойства 485, 486
— характеристика 485
Полиамиды 28, 29, 152, 428, 430
— N-алкилирование 64
— ацидолиз 121, 122, 307
— влияние компонентов на точку плавления 479
— влияние метильных групп на способность к волокнообразованию 63
— влияние скорости и полноты удаления воды на молекулярный вес 320
— водородная связь 59
— дифференциальная кривая распределения по молекулярным весам 310
— зависимость температуры плавления от молекулярного веса 12
— — — — от числа атомов цепи 66
— конденсация диаминов с дикарбоновыми кислотами 277
— константы 26
— метоксиметилирование 64
— модуль упругости 69
— образование трехмерных структур 87
— омыление 93
— поликонденсационное равновесие 474
— получение поликонденсацией аминокислот 279
— реакции получения 467
— рентгенограмма 166, 475
— зависимость твердости от различных температур 52
— температура перехода второго рода 65
— температуры плавления в зависимости от длины цепи 475
Полиангидриды 428
— адипиновой кислоты 285
— азелаиновой кислоты 285
— получение и свойства 464
Полиацетилбензол 349, 362
— температура деструкции 103
Полиацетали, образование 432
— поликонденсация 286
Полиацетилвиниламин 380
Полибензилмалонилгуанидин, свойства 478
Полибензилмалонилмочевина, свойства 478
Полиборные эфиры, получение 488
Полибромилловый ангидрид 464
Полибромакриловые эфиры 164
Полибутилен 139, 144, 146, 153, 154, 351
— влияние pH на выход 255
— влияние соотношения двойных связей на кинетику окисления 394
— деструкция раствора в атмосфере различных газов 107
— зависимость выхода от концентрации катализатора 215
— механизм термической полимеризации по Лебедеву 309
— получение 289
— свойства 391
— температура деструкции 103
Полибутанолон, получение и свойства 374
Поливинилалкиловые эфиры 350
Поливиниламин 350
Поливиниламин, получение и свойства 379
— растворимость 380
Поливиниламинбромгидрат, растворимость 380
Поливиниламинфталатамингидрат, растворимость 380
Поливиниламинхлоргидрат, растворимость 380
Поливинилацетали 147
— получение и свойства 377
Поливинилацетат 140, 141, 148, 350
— вискозиметрическое уравнение 29
— вязкость в различных растворителях 376
— константы 27
— окисление 155, 156
— получение 375
— превращение в поливиниловый спирт 89
— свойства 376
— фракционирование 29
Поливинилбромид 349
— получение и свойства 367
Поливинилбутиловый спирт, окисление 156
Поливинилбутират 148, 377
Поливинилиденхлорид 106, 139, 140, 143, 152, 168, 349
— влияние изменения молекулярного веса на температуру хрупкости 12
— конфигурация цепей 45
— отношение к тепловым воздействиям 92
— период идентичности 46
— получение и свойства 367
— рентгенограмма 369
— структура кристаллического продукта 368
— таблица физических свойств 368
— температура перехода второго рода 76
— эластичность 68
Поливинилдиметиламин, получение 379
Поливинилиодид 349
— получение и свойства 367
Поливинилкарбазол 141, 144, 350
— получение 380
— физические и механические свойства 381
Поливинилметилкетон, получение и свойства 382
Поливиниловые эфиры 139, 147
Поливиниловый спирт 29, 77, 106, 115, 146, 152, 157, 168, 350
— ацетилирование 80
— взаимодействие с йодной кислотой 158
— конфигурация 45
— образование ацетата 86
— окисление 156
— период идентичности 45
— получение и свойства 371
— превращение в трехмеры 86
Простые эфиры поливинилового спирта, получение 374
— — — — свойства 372, 375
Поливинилпропионат 148
Поливинилформаль 377
Поливинилформат 141

- Полувинилформат, получение и свойства 377
 Поливинилфталымид, получение и свойства 381
 Поливинилхлорид 77, 106, 115, 139—141, 143, 152, 160, 164, 168, 349
 — изменение коэффициента линейного расширения 72
 — изменение разрывной прочности от молярной концентрации пластификатора 71
 — изменение модуля Юнга в зависимости от молярной концентрации пластификатора 71
 — константы 27
 — конфигурация цепей 45
 — отношение к действию химических реагентов 80
 — отношение к тепловым воздействиям 92
 — период идентичности 45
 — пластифицирование 365
 — получение и свойства 364
 — таблица физических свойств 365
 — температура перехода второго рода 76
 — ультрафиолетовый спектр поглощения 163
 — характеристика 367
 — эластичность 68
 Поливинилциклогексен, получение 417
 Полигексаметиленадипамид, водородная связь 49
 — метоксиметилирование 64
 Полигексаметиленадипинат, свойства 456
 Полигексаметиленазеллаинат, свойства 456, 477
 Полигексаметиленамиды, молекулярная структура 49
 Полигексаметиленгидрохинондигликолят, свойства 456
 Полигексаметилендифенилдикарбонат, свойства 456
 Полигексаметилендодекандикарбонат, свойства 456
 Полигексаметиленкарбонат, свойства 456
 Полигексаметиленоксалат, свойства 456
 Полигексаметиленпимелинамид, свойства 476
 Полигексаметиленпиразиндиацетамид, свойства 477
 Полигексаметиленрезорциндигликолят, свойства 456
 Полигексаметиленсебацамид, водородная связь 49
 — рентгенограмма 164
 — свойства 477
 Полигексаметиленсебадинат, свойства 456
 Полигексаметиленсуберинамид, свойства 477
 Полигексаметиленсукцинат, свойства 456
 Полигексаметилентерефталамид, свойства 477
 Полигексаметиленфенилендипропионамид, свойства 477
 Полигексаметиленформаль, свойства 432
 Полигептаметиленадипамид, свойства 477
 Полигептаметиленкарбонат, свойства 457
 Полигептаметиленпимелинамид, свойства 477
 Полигептаметиленсебацамид, свойства 477
 Полигептаметиленсукцинат, свойства 457
 Полигидразоны 430
 — получение 484
 — свойства 485
 Полигидрооксиэтилгликолят, свойства 458
 Полигликольмалеинат, превращение в трехмер 82
 Полигликольметакрилат, свойства 387
 Полиглицеринметакрилат 195
 Полидекаметиленадипамид, свойства 477
 Полидекаметиленадипинат, свойства 457
 Полидекаметиленгидрохинондигликолят, свойства 457
 Полидекаметиленглутарат, свойства 457
 Полидекаметилендикарбонат, свойства 457
 Полидекаметиленоксалат, свойства 457
 Полидекаметиленоксамид, свойства 475
 Полидекаметиленоксид, эфирные связи 66
 Полидекаметиленрезорциндигликолят, свойства 457
 Полидекаметиленсебацамид, влияние метильных групп на свойства 61
 — изменение модуля Юнга в зависимости от процента метилирования 62
 — относительная растворимость в смеси растворителей 62
 — свойства 477
 Полидекаметиленсебадинат, свойства 457
 Полидекаметиленсукцинат, свойства 457
 Полидекаметиленундекандикарбонат, свойства 477
 Полидекаметиленфенилендиацетамид, свойства 477
 Полидекаметиленформаль, свойства 432
 Полидекаметиленфталат, свойства 457
 Полидиалкилсилоксаны 491, 492
 Поли(диаминодипропилметиламин)онсамид, свойства 478
 Поли(диаминодипропиловый эфир) адипамид, свойства 478
 Поли(диаминодипропиловый эфир)бутиленгликоля)оксамид, свойства 478
 Поли(диаминодизтиловый эфир)адипамид, свойства 478
 Поли(диаминодизтиловый эфир)этиленгликоля)-(дикарбокситриметиленпирозин)амид, свойства 478
 Поли(диаминодизтиловый эфир)этиленгликоля)-(дикарбоксидиметиламин)амид, свойства 478
 Полидибензилмалонилмочевина, свойства 478
 Полидигидронафталин, получение и свойства 363
 Полидизопропилкарбинолметакрилат, свойства 387
 Полидиметилбутадиен 351
 — получение и свойства 411

- Полидисперсность, понятие 16
 — способ определения седиментационного равновесия в ультрацентрифуге 16
 — способ фракционного разделения полимеров 16
 Полидихлорстирол 104
 Полидиэтиленадипинат, свойства 458
 Полидиэтиленгликольметакрилат, свойства 385
 Полидиэтиленкарбонат, свойства 458
 Полидиэтиленсебацинат, образование циклического этиленсебацината 98
 Полидиэтилентерефталат, свойства 458
 Полидодекаметиленкарбонат, свойства 457
 Полидодекаметиленсебадамид, свойства 478
 Полидодекаметиленсукцинат, свойства 457
 Полидодекановый ангидрид 464
 Полиизобутилен 29, 77, 139, 144, 146, 153, 168, 349
 — возможные молекулярные конфигурации 351
 — зависимость молекулярного веса от температуры полимеризации 360
 — инфракрасный спектр поглощения 162
 — междумолекулярные силы и упаковка цепей 57
 — период идентичности 46
 — получение и свойства 359
 — рентгенограмма 166, 360
 — температура перехода второго рода 76
 — фракционирование 29
 — эластичность 68
 Полиизобутилметакрилат, свойства 387
 Полиизопрен 29
 — выделение полимера из латексов 400
 — получение и свойства 383
 Полиинден 141, 349
 — получение и свойства 362
 Поликапролактан 29, 153, 430
 — гидролиз 117
 — деструкция 98
 — реакция образования 270
 — температура деструкции 103
 Поликапролактон 430
 Поли-о-крезилметакрилат, свойства 387
 Поликетон, гидролиз 115
 Поликонденсация абиетиновой кислоты с малеиновой кислотой 141
 — — — с бензидином 278
 — — — с гексаметиленгликолем 275, 281
 — — — с гексаметилендиамином 278, 282
 — — — с гептаметилендиамином 278, 282
 — — — с глицерином 276, 325
 — — — с декаметиленгликолем 275, 281
 — — — с декаметилендиамином 278
 — — — с диэтиленгликолем 281
 — — — с нонаметиленгликолем 275, 281
 — — — с нонаметилендиамином 278, 282
 — — — с октаметилендиамином 278
 — — — с пентаметилендиамином 277, 282
 Поликонденсация абиетиновой кислоты с тетраметилендиамином 277, 281
 — — — с триэтиленгликолем 274, 281
 — — — с м-фенилендиамином 279, 282
 — — — с 1,4-дихлоргексилдиамином 282
 — — — с этиленгликолем 168, 281, 273, 318
 — — — с этилендиамином 277, 281
 — азеланиновой кислоты с гексаметиленгликолем 275, 282
 — — — с гексаметилендиамином 278, 289
 — — — с глицерином 276, 325
 — — — с нонаметилендиамином 278, 283
 — — — с пентаметилендиамином 277, 283
 — — — с тетраметиленгликолем 275, 282
 — — — с тетраметилендиамином 277, 283
 — — — с этиленгликолем 168, 273, 282
 — аланина 279
 — алкиленкарбонатов 293
 — алкилевсульфида 293
 — алкиленэфирсульфида 293
 — аллилового спирта с дипропиленгликолем 197
 — — — с глицерином 196
 — α-аминокарбоновой кислоты 293
 — ω-аминокарбоновой кислоты 293
 — ε-аминокапроновой кислоты с гексадекандикарбоновой кислотой 284
 — — — с триметиленгликолем 274
 — ацетальдегида с декаметиленмагнийбромидом 287
 — — с крезолом 287, 324
 — — с тетраметиленгликолем 286
 — — с трикрезолом 421
 — — с фенолом 287, 324
 — бензальдегида с гидрохиноном 287, 421, 424
 — — с фенолом 287, 324
 — бензилмалоновой кислоты с гуанидином 279, 285
 — — — с мочевиной 279
 — бензола с дихлорэтаном 288, 324, 415
 — — с метиленхлоридом 324
 — п-трет.-бутилфенола с формальдегидом 421
 — винилиденхлорида с бензолом 290
 — влияние неэквивалентного соотношения некоторых веществ 312
 — — строения исходных веществ 273
 — — функциональности исходных веществ на свойства продуктов 290
 — — числа членов цепи на легкость образования циклов 294
 — возможность образования циклов 291
 — — химических изменений функциональных концевых групп 313
 — гексадекандикарбоновой кислоты с триэтиленгликолем 274
 — — с ε-аминокапроновой кислотой 284
 — — с триметиленгликолем 284

Поликонденсация ω -гидрооксикарбоновой кислоты 293

- гидрохинондигликолевой кислоты с гексаметиленгликолем 275
- — — с декаметиленгликолем 276
- — — с тетраметиленгликолем 274, 285
- — — с триэтиленгликолем 274, 284
- — — с этиленгликолем 274, 284
- гликолевой кислоты 277
- гликоля 279
- глутаровой кислоты с декаметиленгликолем 275
- — — с глицерином 320
- дифеновой кислоты с глицерином 276, 325
- дихлорэтана с бензолом 288, 324
- — с сернистыми щелочами 286
- — с этиленгликолем 288
- додекандикарбоновой кислоты с пентаметилендиамином 278
- — — с этиленгликолем 274, 284
- зависимость молекулярного веса от избытка вещества 302
- канифоли с глицерином 147
- — с фенолом 147
- — с формальдегидом 147
- кинетика процесса 314
- ω , ω' -п-ксилиленбромида 288
- лимонной кислоты с глицерином 276, 325
- — — с этиленгликолем 276
- малеиновой кислоты с глицерином 325
- — — с пентаэритритом 276, 281
- — — с этиленгликолем 273, 281
- малоновой кислоты с глицерином 325
- — — с декаметиленгликолем 280
- — — с этиленгликолем 273, 280
- метилового эфира аланина 279
- механизм реакции 305
- молочной кислоты 277
- нонандикарбоновой кислоты с тетраметилендиамином 277
- — — с этиленгликолем 273, 283
- окиси серебра с метилениодидом 288
- оксидекановой кислоты 277
- оксиоктадекановой кислоты 277
- оксиундекановой кислоты 277
- октадекандикарбоновой кислоты с пентаметилендиамином 278, 284
- отличие трехмерной от линейной 323
- перечень функциональных групп и типов образующихся соединений 271
- пимелиновой кислоты с гексаметилендиамином 278, 282
- — — с гептаметилендиамином 278, 282
- — — с глицерином 325
- — — с диэтаноломином 282
- — — с пентаметилендиамином 277, 282
- — — с тетраметилендиамином 277, 282
- — — с триэтаноломином 282
- пирокатехина с угольной кислотой 280

Поликонденсация пирокатехина с формальдегидом 324

- понятие 268
- применяемые катализаторы 321
- примеры реакций 6, 272
- продукты поликонденсации гликоля с дикарбоновыми кислотами 273
- резорцина с угольной кислотой 280
- — с формальдегидом 324
- резондигликолевой кислоты с гексаметиленгликолем 275, 284
- — — с нонаметиленгликолем 275
- — — с тетраметиленгликолем 274, 284
- — — с триметиленгликолем 274, 284
- — — с этиленгликолем 274, 284
- роль деструктивных процессов 294
- ссбаценовой кислоты с гексаметиленгликолем 275, 283
- — — с гексаметилендиамином 278
- — — с гептаметилендиамином 278, 283
- — — с глицерином 276, 325
- — — с декаметиленгликолем 276, 283, 318
- — — с декаметилендиамином 278, 283
- — — с 1,6-диизобутилгексаметилендиамином 278
- — — с диэтиленгликолем 283
- — — с додекаметилендиамином 278, 283
- — — с нонадекаметилендиамином 278, 283
- — — с октаметилендиамином 278, 283
- — — с пентаметиленгликолем 275
- — — с пентаметилендиамином 277, 283
- — — с пентаэритритом 276
- — — с тетраметиленгликолем 275, 283
- — — с тетраметилендиамином 277, 283
- — — с триметиленгликолем 274, 283
- — — с ундекаметиленгликолем 283
- — — с ундекаметилендиамином 278
- — — с м-фенилендиамином 279, 283
- — — с 1,4-циклогексилдиамином 279
- — — с этиленгликолем 168, 273, 283
- — — с этилендиамином 277, 283
- сероуглерода с м-фенилендиамином 279
- схема реакции этиленгликоля с адипиновой кислотой 460
- тетрадекандикарбоновой кислоты с пентаметилендиамином 278, 284
- трехмерная 322, 323
- угольной кислоты с гексаметиленгликолем 275, 280
- — — с гептаметиленгликолем 275, 280
- — — с гидрохиноном 280
- — — с декаметиленгликолем 275, 280
- — — с диэтиленгликолем 280
- — — с додекаметиленгликолем 276, 280
- — — с п-ксилиленгликолем 280
- — — с нонаметиленгликолем 275, 280

Поликонденсация угольной кислоты с октадекаметиленгликолем 280
 — — — с октаметиленгликолем 275, 280
 — — — с пентаметиленгликолем 275, 280
 — — — с пирокатехином 280
 — — — с резорцином 280
 — — — с тетрадекаметиленгликолем 276, 280
 — — — с тетраметиленгликолем 279
 — — — с тетраэтиленгликолем 280
 — — — с тридекаметиленгликолем 276, 280
 — — — с триметиленгликолем 279
 — — — с триэтиленгликолем 274
 — — — с ундекаметиленгликолем 280
 — ундекадикарбоновой кислоты с декаметилендиамином 278, 284
 — — — с пентаметилендиамином 278
 — — — с тетраметилендиамином 277
 — — — с этиленгликолем 273, 284
 — фенола с ацетальдегидом 287, 324
 — — с бензальдегидом 287, 324
 — — с валерьяновым альдегидом 324
 — — с канифолью 147
 — — с масляным альдегидом 287, 324
 — — с метиленхлоридом 288
 — — с пропионовым альдегидом 287, 324
 — — с формальдегидом 287, 324, 417
 — — с фурфуролом 287
 — фталевой кислоты с гексаметиленгликолем 275, 284
 — — — с глицерином 276, 325
 — — — с гуанидином 279, 284
 — — — с декаметиленгликолем 276, 284
 — — — с мочевиной 284
 — — — с пентаэритритом 325
 — — — с пропиленгликолем 274, 284
 — — — с триметиленгликолем 274, 284
 — — — с м-фенилендиамином 279
 — — — с этиленгликолем 274, 284
 — фталевого ангидрида с глицерином 326
 — — — с ксилитом 276, 325
 — — — с пентаэритритом 276
 — фтористого бензила 288
 — фумаровой кислоты с глицерином 276
 — — с этиленгликолем 273, 281
 — хлористого бензила 288, 314, 413
 — щавелевой кислоты с гексаметиленгликолем 275, 280
 — — — с декаметиленгликолем 275, 280
 — — — с глицерином 325
 — — — с пропиленгликолем 280
 — — — с триметиленгликолем 280
 — — — с ундекаметиленгликолем 276, 280
 — яблочной кислоты с глицерином 276, 325
 — янтарной кислоты с гексаметиленгликолем 275, 281
 — — — с гептаметиленгликолем 275, 281
 — — — с глицерином 276, 325
 — — — с декаметиленгликолем 275, 281
 — — — с додекаметиленгликолем 276, 281
 — — — с нонаметиленгликолем 281

Поликонденсация янтарной кислоты с октадекаметиленгликолем 281
 — — — с октаметиленгликолем 275, 281
 — — — с пентаметиленгликолем 275, 281
 — — — с тетрадекаметиленгликолем 281
 — — — с тетраметиленгликолем 274
 — — — с тридекаметиленгликолем 276
 — — — с триметиленгликолем 274, 281
 — — — с ундекаметиленгликолем 281
 Поликсилиленкарбонат, свойства 458
 Поликсилиленсебацамид 478
 Поли-п-ксилиленфенилендиацетат, свойства 458
 Поликумарон 349
 — получение 377
 — свойства 377
 Полилактид, свойства 458
 Полилаурилметакрилат, свойства 387
 Полимергомологи, понятие 6
 — принцип построения 16
 Полимеры α -бромакриловой кислоты 159
 — α -галоидакрилового эфира 158
 — неорганические 494
 — нитрила акриловой кислоты 141
 — старение 16, 127, 130
 Полимеризация акриловой кислоты 240, 383
 — акриловых эфиров 195, 384
 — акрилонитрила 195
 — акролеина 194
 — алкоксиацетальдегида 194
 — аллена 193
 — аллилового эфира 1,3-бутиленгликоля 196
 — — — глицерина 196
 — — — дипропиленгликоля 197
 — — — инозита 197
 — — — маннита 196
 — — — пентаэритрита 197
 — — — сахарозы 197
 — — — сорбита 196
 — — — этиленгликоля 196
 — аллильных соединений 354
 — α -аминостирола 188
 — п-аминостирола 188
 — аценафтилена 191, 362
 — ацетальдегида 194
 — ацетилена 194, 210
 — α -ацетоксистирыла 189
 — ацетона 194
 — 2-бромбутадиена 192
 — о-бромстирола 187
 — м-бромстирола 187
 — бутадиена 191, 225, 227, 238, 389
 — бутанолона 178, 195, 373
 — бутилена 210
 — м-втор.-бутилстирола 186
 — 1-бутил-2-хлорбутадиена 193
 — валеролактона 198
 — в блоке 251
 — в газовой фазе 252
 — винилалкиловых эфиров 184, 218, 374
 — винилацетата 184, 238, 240, 375
 — п-винилбензилбутилового эфира 186
 — п-винилбензойной кислоты 186
 — винилбромид 367

Полимеризация винилдиметиламина 191

- винилиденхлорида 184, 367
- винилиодида 367
- винилкарбазола 191, 379
- винилметиламина 191
- α -винилнафталина 184
- винилового спирта 371
- виниловых эфиров 226
- винилпиридина 191
- винилпирролидина 191
- винилтриэтилсилана 197
- винилформиата 377
- винилфталимида 191, 381
- винилфторида 367
- винилфурана 190
- винилхлорида 184, 364
- винилциклогексена-1 417
- винилэтинилбутадиена 194
- винилэтинилдиметилкарбинола 194
- влияние заместителей 178, 182
 - ингибиторов 237
 - концентрации мономеров 235
 - примесей 236
 - регуляторов или модификаторов 238
 - рН среды 255
 - строения полимера 178
 - температуры 234, 235
 - токов высокой частоты 210
 - α -частиц 210
- в растворе 251
- высших олефинов 184
- в эмульсии 252
- гексадиена-2,4 192
- 2-гептилбутадиена 193
- 1-гептил-2-хлорбутадиена 193
- глицеринметакрилата 195
- диаллила 193
- диаллиладипината 196
- диаллилмалеината 195
- диаллилмалоната 196
- диаллиллоксалата 196
- диаллилпимелината 196
- диаллилсебацината 196
- диаллилсукцината 196
- диаллилфталата 196
- диацетилен 194
- дивинилацетилен 194
- п-дивинилбензола 184
- дивинилсульфида 197
- дивинилсульфона 197
- дигидронафталина 363
- диодацетилен 194
- диметакрилового эфира этиленгликоля 195
- 1,1-диметилаллена 193
- 1,3-диметилаллена 193
- п-диметиламиностирола 189
- 1,1-диметилбутадиена 193
- 1,2-диметилбутадиена 193
- 1,3-диметилбутадиена 193
- 2,3-диметилбутадиена 191, 411
- 2,4-диметилстирола 185
- 2,5-диметилстирола 185
- 3,4-диметилстирола 185
- 3,5-диметилстирола 185
- 1,2-диметил-3-хлорбутадиена 193
- дипропаргила 194

Полимеризация дихлорацетилен 194

- 2,3-дихлорбутадиена 192
- 1,3-дихлорстирола 188
- 2,4-дихлорстирола 188
- 2,5-дихлорстирола 188
- 2,6-дихлорстирола 188
- 3,4-дихлорстирола 188
- 3,5-дихлорстирола 188
- 1,2-дихлорэтилена 184
- диэтоксидифенилэтинилкремния 197
- изобутилена 184, 204, 210, 225, 239
- изопрена 400
- индена 190, 362
- инициированный 211
- иодацетилен 194
- 2-иодабутадиен 192
- ϵ -капролактама 198, 231
- ϵ -капролактона 198
- каталитическая 211, 224
- каучука 84
- кетена 194
- коричной кислоты 195
- кривая быстрого мономолекулярного процесса 232
- кривая быстрого процесса с индукционным периодом 232
- кривая медленного мономолекулярного процесса 232
- кривая процесса с быстрым обрывом цепи 233
- кривая процесса с медленным обрывом цепи 233
- кумарона 377
- малеинового эфира 195
- метакриловой кислоты 387
- метакриловых эфиров 195, 218, 385
- 2-метилбутадиена 191
- метилвиниламина 379
- метилвинилкетона 194, 382
- метилизопропенилкетона 194, 382
- метилметакрилата 210
- метилового эфира п-винилбензойной кислоты 186
- м-метилстирола 185
- о-метилстирола 185
- п-метилстирола 185
- 1-метил-2-хлорбутадиена 192
- п-метоксивинилкетона 195
- м-метоксистирыла 186
- о-метоксистирыла 186
- п-метоксистирыла 187
- механизм реакции 212, 217
- нитрила акриловой кислоты 388
- нитроолефинов 378
- м-нитростирыла 188
- образование разветвленных цепей у диеновых полимеров 243
- окиси триэтинилкремния 197
- окиси этилена 197, 226, 231
- олефинов 225, 243
- пентаэритритметакрилата 195
- пентена 184
- пинена 361
- понятие 173
- примеры реакций 5
- пропилен 184
- роль кислорода в процессе 240

- Полимеризация, свободно-радикальный механизм реакции раскрытия двойной связи 217
 — способность этиленовых производных к процессу 179
 — стирола 184, 228, 238, 241, 355
 — ступенчатая 176, 230
 — термическая 210
 — 1,1, 4,4 - тетраметилбутадиена 193
 — 1,2,3,4 - тетраметилбутадиена 193
 — тетрафторэтилена 370
 — типы групп, способных полимеризоваться 177
 — 1,1,3-триметилаллепа 193
 — триметилараболактона 198
 — 1,1,3-триметилбутадиена 193
 — 1,1,4-триметилбутадиена 193
 — м-трифторметилстирола 187
 — трифторхлорэтилена 371
 — 1,2,3-трихлорбутадиена 192
 — триэтоксифенилэтинилкремния 197
 — ундекаметиленового спирта 373
 — 1-фенил-3-метилбутадиена 193
 — п-феноксистирола 187
 — формальдегида 194, 230
 — фуриладетилен 194
 — фурфурола 195
 — 1-хлорбутадиена 192
 — β-хлорвинилдихлорарсина 197
 — 2-хлор-3-метилбутадиена 192
 — хлористого винила 175
 — хлоропрена 192, 237, 412
 — м-хлорстирола 187
 — о-хлорстирола 187
 — п-хлорстирола 187
 — цепная 207
 — — влияние электрического разряда 209
 — — кинетика 232
 — — характеристика 206
 — п-цианстирола 189
 — циклогексадиена 192, 417
 — циклогексена 190
 — п-циклогексилстирола 186
 — циклопентадиена 192, 416
 — циклопропана 198
 — эмульсионная 258
 — — механизм реакции 255
 — — строение адсорбционного слоя на поверхности раздела двух жидкостей 256
 — — схема образования глобулы полимера 257
 — эритролактона 198
 — этилена 184, 206, 210, 352
 — этиленимина 197
 — 1-этил-2-хлорбутадиена 193
 — этилэтилена 184
 — эфиров α-галоидакриловой кислоты 389
 Полимерные перекиси, получение 493
 Полиметакриловая кислота 350
 — — получение 384
 Полиметакриловые эфиры 148
 — — получение 385
 — — свойства 386
 — — физические константы 388
 Полиметилакрилат 141, 153, 350
 Полиметилвинилкетон 160
 Полиметилвиниловый спирт, окисление 115
 Полиметилвиниловый эфир 141
 Полиметил-α-галоидакрилаты, получение 386
 Полиметилен 349
 — инфракрасный спектр поглощения 162
 — реакция образования 270
 — рентгенограмма 166
 Полиметилсебадамид, механизм пластификации 69
 Полиметилметакрилат 28, 29, 104, 140, 153, 350
 — влияние растворителя на молекулярный вес 386
 — вязкость в различных растворителях 387
 — деполимеризация 101, 102
 — зависимость молекулярного веса от количества инициатора 214
 — константы 27
 — свойства 387
 — температура деструкции 103
 Поли-α-метилстирол 104
 Поли-β-метоксиэтилметакрилат, свойства 387
 Полимочевины, влияние растворителей на молекулярный вес 481
 — зависимость температуры плавления от числа атомов в цепи 66
 — изменение температуры плавления в зависимости от числа атомов в основном звене 66
 — образование 479
 — свойства 480, 481
 — способность к крашению 480
 — температура плавления 66
 — фракционирование 481
 Полинитроолефины, получение и свойства 378
 Полинитроэтилен 350
 Полинонаазелаинамид, свойства 477
 Полинонаметиленадипамид, свойства 477
 Полинонаметиленадипинат, свойства 457
 Полинонаметиленкарбонат, свойства 457
 Полинонаметиленрезорциндигликолят, свойства 457
 Полинонаметиленсебадамид, свойства 477
 Полинонаметиленсукцинат, свойства 457
 Полинонаметиленформаль, свойства 432
 Полиоксивалерианат, свойства 458
 Полиоксидекаметиленовый эфир, константы 26
 Полиоксидеканкарбонат, свойства 458
 Полиоксидекановая кислота, константы 26
 Полиоксикаприлат, свойства 458
 Полиоксикапролат, свойства 458
 Полиоксиметилен 153, 168
 — ацидолиз 117
 — влияние молекулярного веса на физические свойства 12
 — деструкция 98
 — зависимость температуры разложения от коэффициента полимеризации 96
 — зависимость температуры растворимости от молекулярного веса 12

- Полиоксиметилен, константы 26
 — температура деструкции 103
 Полиоксисонанкарбонат, свойства 458
 Полиоксиоктадеканкарбонат, свойства 458
 Полиоксиундеканкарбонат, свойства 458
 Полиоксэтилен 151, 168
 — строение цепи 431
 Полиоктадекаметиленформаль, свойства 432
 Полиоктадекановый ангидрид 464
 Полиоктаметиленадипамид, свойства 477
 Полиоктаметиленкарбонат, свойства 457
 Полиоктаметиленмалонат, свойства 457
 Полиоктаметиленсебацамид, свойства 477
 Полиоктаметиленсебацинат, свойства 457
 Полиоктаметиленсуберинамид, свойства 477
 Полиоктилметакрилат, свойства 487
 Полипентаметиленадипамид, свойства 476
 Полипентаметиленадипинат, свойства 456
 Полипентаметиленазелаинамид, свойства 476
 Полипентаметиленгликольамид, свойства 476
 Полипентаметиленглутарамид, свойства 476
 Полипентаметилендодекандикарбонамид, свойства 476
 Полипентаметиленнонандикарбонамид, свойства 476
 Полипентаметиленоксалат, свойства 456
 Полипентаметиленфениленамид, свойства 476
 Полипентаметиленсебацамид, свойства 476
 Полипентаметиленсебацинат, свойства 456
 Полипентаметиленсуберинамид, свойства 476
 Полипентаметиленсукцинат, свойства 456
 Полипентаметилентерефталат, свойства 456
 Полипентаметилентетрадекандикарбонамид, свойства 476
 Полипентаметиленундекандикарбонат, свойства 476
 Полипентаметиленформаль, свойства 432
 Полипимелиновый ангидрид 464
 Полипирен, получение и свойства 361
 Полипиридин 160
 Полипрены, константы 26, 27
 Полипропилен 349
 Полипропиленоксалат, свойства 456
 Полипропиленфталат, свойства 456
 Поли-п-пропилметакрилат, свойства 387
 Полисебадиновый ангидрид 464
 Полисиликоны 430
 Полистирол 29, 77, 104, 139—141, 143, 146, 153, 237, 349
 — влияние молекулярного веса на выход мономера 105
 — деполимеризация 101, 102, 105
 — — в азоте 100
 — — в присутствии воздуха 100
 — деструкция 108
 — — под влиянием брома 109
 Полистирол, деструкция при помощи монохлористой серы 110
 — — при различных давлениях 94
 — — ультразвуком 95
 — дифференциальные кривые распределения 366
 — зависимость молекулярного веса от концентрации мономера 236
 — зависимость молекулярного веса от температуры полимеризации 235
 — зависимость свойств от молекулярного веса 356
 — инфракрасный спектр поглощения 162
 — константы 27
 — междумолекулярные силы и упаковка цепей 57
 — получение и свойства 355
 — расположение фенильных групп в цепи 43
 — распределение по молекулярным весам 17
 — рентгенограмма 166
 — сухая перегонка 152
 — таблица физических свойств 357
 — температура деструкции 103
 — температура перехода второго рода 76
 — фракционирование 29
 — химический метод определения молекулярного веса 23
 Полисубериновый ангидрид 464
 Полисульфидный каучук, рентгенограмма 465
 Полисульфоны 161, 176, 245
 Политетрагидрофурфурилметакрилат 387
 Политетрадекаметиленкарбонат, свойства 457
 Политетрадекаметиленформаль, свойства 432
 Политетрадекановый ангидрид 464
 Политетраметиленадипамид, свойства 476
 Политетраметиленазелаинамид, свойства 476
 Политетраметиленазелаинат, свойства 456
 Политетраметиленгидрохинондигликолят, свойства 455
 Политетраметиленкарбонат, свойства 455
 Политетраметиленнонандикарбонамид, свойства 476
 Политетраметиленпимелинамид, свойства 476
 Политетраметиленсебацамид, свойства 476
 Политетраметиленсебацинат, свойства 456
 Политетраметиленсуберинамид, свойства 476
 Политетраметиленсукцинат, свойства 456
 Политетрарезорциндигликолят, свойства 455
 Политетрафторэтилен 139, 140, 143, 153, 350
 — деструкция 92
 — получение и свойства 370
 — температура деструкции 103
 Поли-п-толуолсульфамидвиниламид, растворимость 380
 Политридекаметиленкарбонат, свойства 458

- Политридекаметиленсукцинат, свойства 458
 Политриметиленадипинат, свойства 455
 Политриметиленгексадекандикарбонат, свойства 455
 Политриметиленгидрохинондигликолят, свойства 455
 Политриметиленкарбонат, свойства 455
 Политриметиленоксалат, свойства 455
 Политриметиленрезорциндигликолят, свойства 455
 Политриметиленсебацинат, свойства 455
 Политриметиленсукцинат, свойства 455
 Политриметиленформаль, свойства 432
 Политриметиленфталат, свойства 455
 Поли-2,3,4-триметоксиглутарат, свойства 458
 Поли-м-трифторметилстирол 104
 Политрифторхлорэтилен 153, 350
 — влияние деструкции 92, 103
 Полиундекаметиленкарбонат, свойства 457
 Полиундекаметиловый спирт, получение и свойства 373
 Полиундекаметиленоксалат, свойства 457
 Полиундекаметиленсебаамид, свойства 477
 Полиундекановый ангидрид 464
 Полиуретаны 176, 269
 — влияние ароматических групп на точки плавления 487
 — зависимость температуры плавления от числа атомов в цепи 66
 — изменение температуры плавления от числа атомов в основном звене 66
 — полимеризация 485
 — получение трехмерных полимеров 488
 — процесс образования 487
 — реакция образования 250
 — свойства 488
 — температура плавления 66
 — — в зависимости от числа атомов углерода в изоцианате 487
 Полифенилен 351
 Поли-м-фениленадипамид, свойства 478
 Полифенилметакрилат, свойства 387
 Полифениленметил 351
 — получение и свойства 413
 Полифениленэтил 323, 351
 — влияние соотношения исходных компонентов 416
 — окисление 115, 156
 — получение и свойства 415
 — сухая перегонка 415
 Полифенилкарбаминоилвиниламин, растворимость 380
 Поли-м-фенилсебаамид, свойства 478
 Поли-β-фенилэтилметакрилат, свойства 387
 Полифосфонитрилхлорид 144, 494
 Полифосфорные эфиры, получение 488
 Полифталилгуанидин, свойства 478
 Полифталимочевина, свойства 478
 Полифторбутилметакрилат, свойства 387
 Полифурфурилметакрилат, свойства 387
 Полихлоропрен 153, 168
 — вулканизация 412
 Полихлоропрен, вулканизация при помощи окислов металлов 84
 — конфигурация цепей 45
 — озонирование 110, 155
 — получение и свойства 412
 — рентгенограмма 413
 — температура деструкции 103
 Поли-β-хлорэтилметакрилат, свойства 387
 Полиэтерификация, зависимость константы скорости от температуры 316
 — зависимость температурного коэффициента реакции от температуры 318
 — кинетика реакции 317
 Полиэтилен 57, 139, 153, 168
 — влияние температуры на строение 50
 — зависимость содержания кристаллической фракции от температуры 51
 — изменение температуры плавления от числа атомов в основном звене 66
 — изменение удельного объема с температурой 50
 — конфигурация цепей 45
 — кривые растворимости 352
 — кристаллическая структура 353
 — поливинилы производные 57
 — рентгенограмма 167
 — свойства 352
 — степень кристалличности в зависимости от температуры 51
 — строение цепи 41
 — удельная теплоемкость 50
 — удельный объем 50
 — фазовая диаграмма 352
 — физические свойства 353
 — энтропия расплава 55
 Полиэтиленадипинат, свойства 453
 — константы 26
 Полиэтиленазеланин 58
 — свойства 453
 Полиэтиленамин 430
 Полиэтиленгидрохинондигликолят, свойства 453
 Полиэтиленгликоль, получение и свойства 431
 Полиэтиленгликольметакрилат, свойства 387
 Полиэтилендекандикарбонат, свойства 453
 Полиэтилен-3,3-дифенилдикарбонат, свойства 454
 Полиэтилендисульфид 168
 — конфигурация цепей 45
 Полиэтилендифенат, свойства 454
 Полиэтилендифенилдикарбонат, свойства 453
 Полиэтилендифенилбутандикарбонат, свойства 454
 Полиэтилендифенилдитиозилдикарбонат, свойства 454
 Полиэтилендифенилметандикарбонат, свойства 454
 Полиэтилендифенилоксидикарбонат, свойства 454
 Полиэтилендифеноксизетандикарбонат, свойства 454
 Полиэтилендисульфиддикарбонат, свойства 454

- Полиэтилендодекандикарбонат, свойства 453
- Полиэтиленизофталат, свойства 453
- Полиэтиленмалеинат, свойства 453
- Полиэтиленмалонат, свойства 453
- Полиэтиленнафталин-1,4-дикарбонат, свойства 455
- Полиэтиленнафталин-1,5-дикарбонат, свойства 454
- Полиэтиленнафталин-2,6-дикарбонат, свойства 454
- Полиэтиленнафталин-2,7-дикарбонат, свойства 455
- Полиэтиленнонандикарбонат, свойства 453
- Полиэтиленоксалат, свойства 453
- Полиэтиленоксид 430
- константы 24
 - получение и свойства 431
 - реакция образования 270
 - температура деструкции 103
 - эфирные связи 66
- Полиэтиленрезорциндигликолят, свойства 453
- Полиэтиленсебацамид, свойства 476
- Полиэтиленсебацинат, 58
- рентгенограмма 459
 - свойства 453
 - циклический 98
- Полиэтиленсуберинат, рентгенограмма 459
- свойства 453
- Полиэтиленсукцинат 168
- свойства 453
- Полиэтилентерефталат, свойства 453
- Полиэтилентетрасульфид 168
- конфигурация цепей 45
- Полиэтиленундекандикарбонат, свойства 453
- Полиэтиленфталат, свойства 453
- Полиэтиленфумарат, свойства 453
- Полиэтилметакрилат, свойства 387
- Полиэтилтриэтоксисиланы, применение 493
- Полиэтоксикарбаминоилвиниламин 380
- Поли-β-этоксиптилметакрилат, свойства 387
- Полиэфиры 152, 428
- абетиновой кислоты 141
 - ацидолиз 121
 - влияние метильных групп на способность к волокнообразованию 63
 - вулканизация с перекисью бензоила 83
 - дифференциальная кривая распределения по молекулярным весам 310
 - зависимость температуры плавления от числа атомов в цепи 66
 - значение $K_{\text{эв}}$ в различных растворителях 31
 - изменение температуры плавления от числа атомов в основном звене 48
 - координация диполей 59
 - линейные 452
 - — методы получения 452
 - — общая характеристика 452
 - оксиундекановой кислоты 28
- Полиэфиры, омыление 93
- периоды идентичности 461
 - продукты конденсации оксикислот 277
 - рентгенограмма 47, 48
 - себадиновой кислоты 105
 - сравнение числового и весового молекулярных весов для смесей различных фракций 22
 - схема ассоциации гликолей 461
 - температура перехода второго рода 65
 - температура плавления 66
 - трехмерные, получение и характеристика 462
 - триэтиленгликоля 48
- Полициклогексадиен, получение и свойства 417
- Поли-1,4-циклогексенадипамид, свойства 478
- Поли-1,4-циклогексенадиптиокарбонамид, свойства 478
- Полициклогексилметакрилат, свойства 387
- Поли-п-циклогексилфенилметакрилат, свойства 387
- Полициклопентадиен 153
- получение 416
 - свойства 416
- Поляризация изобутилена 202
- механизм роста цепи молекул 203
 - окиси этилена 205
 - пропилена 21
- Потенциальная энергия углеродной цепи 42
- Потенциальный барьер, влияние на гибкость цепи 42
- Приведенная вязкость, определение 28
- Пробковая кислота, полиангидрид 285
- — полиамид с гексаметилендиамином 278, 282
 - — — с октаметилендиамином 278, 282
 - — — с пентаметилендиамином 277, 282
 - — — с тетраметилендиамином 277
 - — — полиэфир с гептаметиленгликолем 282
 - — — с глицерином 325
 - — — с триметиленгликолем 274, 282
 - — — с этиленгликолем 273, 282
- Проламины 472
- Пролин 470, 472
- Пропилен 184
- поляризация 201
- Пропиленгликоль, полиэфир с фталевой кислотой 274, 284
- — со щавелевой кислотой 280
- Пропиловый эфир муравьиной кислоты 174
- Пропилсукцинилцеллюлоза 446
- Пропилцеллюлоза 444
- Пропенилбензол 190
- Пропионат целлюлозы 446
- Пропионовая кислота, метиловый эфир 174
- Пропионовый альдегид, полимер с фенолом 287, 324

- Протеиды, аллоксазино-адениновые 473
 — железные 473
 — медные 473
 — пиридиновые 473
 — характеристика 473
 Протеогормоны 473
 Протеоферменты 473
 Псевдобутилен 184, 202
 Рами волокно 438
 — — механические свойства 437
 Регуляторы, характеристика 254
 Резина, схема сетчатой структуры 72
 Резиты 119
 — образование 419
 Резитолы, свойства 420
 Резол, превращение в новолак 419
 м-Резорцин, полимер с формальдегидом 324
 — полиэфир с угольной кислотой 280
 Резорциндигликолевая кислота, поли-
 эфир с гексаметиленгликолем 275, 284
 — — — с нонаметиленгликолем 275
 — — — с тетраметиленгликолем 274, 284
 — — — с триметиленгликолем 274, 284
 — — — с этиленгликолем 274, 284
 Рентгенограмма волокна 167
 — каучука 167, 404
 — полиамидов 166, 475
 — поливинилиденхлорида 369
 — полиизобутилена 166, 360
 — полиметилена 166
 — полистирола 166
 — полихлоропрена 413
 — полиэтиленсебацината 459
 — полиэфиров 47, 48
 Рентгенография 165
 Рибонуклеаза 471
 Ридинолеат целлюлозы 446
 Сандарак 140
 Саран 247
 Сафрол 190
 Сахароза, аллиловый эфир 197
 Связь Ван-дер-Ваальса 216
 — гомеополярная 215
 — металлическая 216
 — углерод-углеродная 42
 — химическая 216
 — этиленовая 165
 Себацамид, полимер с дихлордиметило-
 вым эфиром 288
 Себациновая кислота, значение молярной
 функциональности 291
 — — — удельной функциональности 291
 — — — полиангидрид 285
 — — — полиамид с гексаметилендиамином 278
 — — — с гептаметилендиамином 278, 283
 — — — с 1,6 - диизобутилгексаметилен-
 диамином 278
 — — — с додекаметилендиамином 278, 283
 — — — с нонадекаметилендиамином 278, 283
 — — — с октаметилендиамином 278, 283
 Себациновая кислота, полиамид с пента-
 метилендиамином 277, 283
 — — — с тетраметилендиамином 277, 283
 — — — с ундекаметилендиамином 278
 — — — с м-фенилендиамином 279, 283
 — — — с 1,4 - циклогексилдиамином 279
 — — — с этилендиамином 277, 283
 — — — полиэфир с гексаметиленгликолем 275, 283
 — — — с глицерином 276, 325
 — — — с декаметиленгликолем 276, 283, 318
 — — — с диэтиленгликолем 283
 — — — с пентаметиленгликолем 275
 — — — с пентаэритритом 276
 — — — с тетраметиленгликолем 275
 — — — с триметиленгликолем 274, 283
 — — — с ундекаметиленгликолем 283
 — — — с этиленгликолем 168, 273, 283
 Седиментация, скорость в ультрацентри-
 фуге 31
 Седиментационное равновесие 31
 Селен 494
 Сера, взаимодействие с дигидромирценом 81
 — эластичная 494
 Серин 470, 472
 Сернистые щелочи, полисульфиды с гек-
 саметилендиоксидом 286
 — — — с 1,4 - дибромбутаном 286
 — — — с дихлорэтаном 286
 — — — с триметиленхлоридом 286
 Сероуглерод, полимеризация с м-фенилен-
 диамином 279
 Силицид кальция 494
 Слюда 494
 Смолы природные 140
 Сольватация, зависимость от природы
 растворителя 30
 Сополимеризация, активность сшиваю-
 щих добавок 249
 — бутадиена 245
 — винилэтилового эфира 245
 — влияние на уменьшение сил сцепления 61
 — высокомолекулярные винильные сое-
 единения 58
 — зависимость свойств сополимеров от
 продолжительности процесса 248
 — зависимость температуры плавления
 от состава сополимера 248
 — зависимость температуры размягче-
 ния и растворимости от состава сопо-
 лимера 247
 — малеинового ангидрида со стильбеном 245
 — относительная скорость процесса 246
 — понятие 245
 — ступенчатая 176
 Сорбит, аллиловый эфир 196
 Спектры комбинационного рассеяния 164
 — ультрафиолетовые 163
 Средний молекулярный вес, весовая сред-
 няя величина 20
 — — — понятие 20
 — — — числовая средняя величина 20

- Стеарат целлюлозы 446
 Степень замещенности, понятие 341
 Степень ориентации, влияние на разрушение цепей главных валентностей 60
 — полидисперсности, влияние на механические свойства 18
 — — определение при помощи ультрацентрифуги 31
 Стильбен 245
 Стирол 184, 204, 208, 209, 222, 246, 249
 — дифференциальная кривая распределения по молекулярным весам 310
 — инфракрасный спектр поглощения 162
 — механизм активирования при полимеризации 226
 — полимеризация 222, 228, 238, 241, 493
 — — с добавками 249
 — — в циклогексане 239
 — рентгенограмма сополимера с бутадиеном 398
 — свойства замещенных полимеров 358
 — — полимерной перекиси 493
 — сополимер с малеиновым ангидридом 104
 — — с метилметакрилатом 104
 — сополимеризация в эмульсии 248
 — термодинамические и кинетические характеристики 224
 Ступенчатая полимеризация 176
 — — механизм реакции 230
 — — характеристика 206
 Сунцинил целлюлозы 446
 Сульфамидоформальдегидная смола 144
 Сульфат целлюлозы 446
 Сульфонамидоальдегидная смола 141
 Тальк 494
 Температура перехода второго рода поливинилхлорида 76
 — — — — полиизобутилена 76
 — — — — полистирола 76
 — — — — полиэфиров 65
 Терефталевые эфиры, влияние ароматических колец на свойства 68
 — — влияние метильных групп на свойства 64
 Термическая полимеризация 210
 — — бутадиена 234
 Тетрагидрофуран 199
 Тетрадекаметиленгликоль, полиэфир с угольной кислотой 276, 280
 — — с янтарной кислотой 281
 Тетрадекандикарбоновая кислота, полиамид с пентаметилендиамином 278, 284
 1,1,4,4-Тетраметилбутадиен 193
 1,2,3,4-Тетраметилбутадиен 193
 Тетраметиленгликоль, полиацеталь с ацетальдегидом 286
 — — с формальдегидом 286
 — — полиэфир с азелаиновой кислотой 275, 282
 — — с гидрохинондигликолевой кислотой 274, 285
 — — с резорциндигликолевой кислотой 247, 284
 — — с себациновой кислотой 275, 283
 Тетраметиленгликоль, полиацеталь с угольной кислотой 274, 279
 — — с янтарной кислотой 274
 Тетраметилендиамин, полиамид с адипиновой кислотой 277, 281
 — — с азелаиновой кислотой 277, 283
 — — с нонандикарбоновой кислотой 277
 — — с пимелиновой кислотой 277, 282
 — — с пробковой кислотой 277, 282
 — — с себациновой кислотой 277
 — — с ундекандикарбоновой кислотой 277, 284
 Тетраметоксимоносила 288
 1,1,3,3-Тетрафенилбутилен -1 183
 1,1,3,3-Тетрафенилциклобутан 183
 Тетрафенилэтилен 178
 — стереохимическая формула 183
 Тетраэтиленгликоль, полиэфир с угольной кислотой 280
 Тетраэтоксимоносила 288
 Тиокапроамид, температура плавления 67
 Тиokol 119, 139, 430
 — структура 465
 Тиомочевина, полимер с формальдегидом 287, 325
 Тиомочевиноформальдегидная смола 140, 144
 Тироглобулин свиньи 471
 Тирозин 470, 472
 Тироксин 470
 Тозилцеллюлоза 446
 Токсальбумин 473
 Токсины 473
 — бактериальные 473
 Толуилендиизоцианат 489
 п-Толуолсульфамид 287
 Толуолсульфаминоформальдегидная смола 140
 Треонин 470, 472
 Трехмерные высокомолекулярные соединения, свойства 39
 Трехмерная поликонденсация амидов 325
 Трехмерные полиэферы, получение и характеристика 462
 Трехокись серы 494
 Триацетат целлюлозы 65
 Тридекаметиленгликоль, полиэфир с угольной кислотой 276, 280
 — — с янтарной кислотой 276, 281
 Трикарбаллиловая кислота, значение молярной функциональности 291
 — — — удельной функциональности 291
 Трикрезилфосфат 71
 Трикрезол, полимер с ацетальдегидом 421
 — — с формальдегидом 421
 1,1,3-триметилаллен 193
 Триметилараболактон 197
 1,1,3-Триметилбутадиен 193
 1,1,4-Триметилбутадиен 193
 Триметиленгликоль, полиэфир с ϵ -аминокапроновой кислотой 274
 — — с гексадекандикарбоновой кислотой 284
 — — с гидрохинондигликолевой кислотой 284
 — — с пробковой кислотой 274, 282

- Триметиленгликоль, полиэфир с резорциндигликолевой кислотой 284
 — — с себаценовой кислотой 283
 — — с угольной кислотой 279
 — — с фталевой кислотой 274, 284
 — — со щавелевой кислотой 280
 — — с янтарной кислотой 274, 281
 Триметиленоксалат 198
 Триметиленхлорбромид, полимер с сернистыми щелочами 286
 Триметиленхлорид, полимер с сернистыми щелочами 286
 Триметиленмеламин 484
 Трипсин 473
 Трипсиноген 473
 Триптофан 470, 472
 Тритилцеллюлоза 444
 1,1,3-Трифенил - 3-метилгидринден 183
 Трифенилметан-п-триизоцианат 490
 м-Трифторметилстирол 187, 358
 Трихлорацетат целлюлозы 446
 1,2,3-Трихлорбутadiен 192, 414
 1,1,2 - Трихлорэтилен 181
 Триэтаноламин, полиэфир с пимелиновой кислотой 282
 Триэтиленгликоль, полиэфир с адипиновой кислотой 274, 281
 — — с гексадекадикарбоновой кислотой 274
 — — с гидрохинондигликолевой кислотой 274
 — — с резорциндигликолевой кислотой 274
 — — с себаценовой кислотой 274
 — — с угольной кислотой 274
 — — с формальдегидом 286
 — — со щавелевой кислотой 274
 Триэтилкремниевая окись 197
 Триэтоксифенилэтилкремний 197
 Триэтоксиклормоносилан 288
 Углерод-углеродная связь, свободное вращение вокруг нее 42
 Угольная кислота, полиэфир с гексаметиленгликолем 275, 280
 — — — с гептаметиленгликолем 275, 280
 — — — с гидрохиноном 280
 — — — с декаметиленгликолем 275, 280
 — — — с диэтиленгликолем 280
 — — — с додекаметиленгликолем 276, 280
 — — — с п-ксилиленгликолем 280
 — — — с нонаметиленгликолем 275, 280
 — — — с октадекаметиленгликолем 280
 — — — с октаметиленгликолем 275, 280
 — — — с пентаметиленгликолем 275, 280
 — — — с пирокатехином 280
 — — — с резорцином 280
 — — — с тетрадекаметиленгликолем 276, 280
 — — — с тетраметиленгликолем 279
 — — — с тетраэтиленгликолем 280
 — — — с тридекаметиленгликолем 276, 280
 — — — с триметиленгликолем 279
 — — — с триэтиленгликолем 274
 Угольная кислота, полиэфир с ундекаметиленгликолем 280
 Удельная функциональность, понятие 291
 Уксусная кислота, метиловый эфир 174
 Ультрафиолетовые спектры 163
 Ультрацентрифуга, исследование белков 31
 — — метилцеллюлозы 31
 — — определение молекулярных весов 31
 — — скорость седиментации 31
 Ундекаметиленгликоль, полиэфир с себаценовой кислотой 283
 — — с угольной кислотой 276, 280
 — — со щавелевой кислотой 276, 280
 — — с янтарной кислотой 281
 Ундекаметилендиамин, полиамид с себаценовой кислотой 278
 Ундекадикарбоновая кислота, полиангидрид 285
 — — полиамид с декаметилендиамином 278, 284
 — — — с пентаметилендиамином 278
 — — — с тетраметилендиамином 277, 284
 — — — полиэфир с этиленгликолем 273, 284
 ω-Ундекановая кислота, полиамиды 49
 Уреаза 473
 Фазер-диаграмма 167
 Фенилаланин 470, 472
 2-Фенилбутadiен-1,3 414
 м-Фенилендиамин, полиамид, с адипиновой кислотой 279, 282
 — — с себаценовой кислотой 279, 283
 — — с фталевой кислотой 279
 — — полимер с сероуглеродом 279
 Фенилкарбонатцеллюлоза 446
 1-Фенил - 3 - метилбутadiен 193
 п-Феноксистирил 187, 358
 Фенол, полимер с ацетальдегидом 287, 324
 — — с бензальдегидом 287, 324
 — — с валерьяновым альдегидом 324
 — — с канифолью 147
 — — с масляным альдегидом 287, 324
 — — с метилхлоридом 288
 — — с пропионовым альдегидом 287, 324
 — — с формальдегидом 287, 324, 417
 — — с фурфуролом 287
 Фенолацетальдегидная смола 351
 Фенолиз, кинетика процесса 298
 Фенолкрезолформальдегидная смола 141
 Фенолформальдегидная смола 139, 140, 146, 295, 323, 351
 — — влияние соотношения исходных веществ 417
 — — механизм конденсации 418
 — — получение 417
 — — превращение в трехмеры 84
 — — химический метод определения молекулярного веса 23
 Ферритин 473
 Фибриллярные белки 469, 472
 Фибриноген 472

- Фиброин шелка 472
 Филлохлорин 473
 Фикоцианин 473
 Фикоэритрин 473
 Фицин 473
 Флюорен 192
 Формальдегид 177, 194
 — полимер с адипамидом 287
 — — с амилфенолом 287, 324, 421
 — — с анилином 324
 — — с п-трет.-бутилфенолом 421
 — — с гексаметиленгликолем 286
 — — с гексилфенолом 287, 324, 421
 — — с гидрохиноном 287, 324, 421
 — — с декаметиленгликолем 284
 — — с диоксидифенилметаном 287
 — — с диоксидифенилом 287, 324
 — — с канифолью 147
 — — с крезолом 287, 324, 421
 — — с ксиленолом 287, 324, 421
 — — с меламинам 287, 325
 — — с мочевиной 287, 325
 — — с оксидифенилом 421
 — — с октаметиленгликолем 286
 — — с пентаметиленгликолем 286
 — — с пирокатехином 324
 — — с резорцином 324
 — — с тетраметиленгликолем 286
 — — с тиомочевиной 287, 325
 — — с трикрезолом 421
 — — с триэтиленгликолем 286
 — — с фенолом 287, 324
 — полимеризация 230
 Формолиз 126
 — кинетика процесса 298
 Фосфор черный 494
 Фосфопротеиды 473
 Фотополимеризация аллилметакрилата 208
 — цепная 207
 Фотохимическое инициирование, понятие 209
 Фталат целлюлозы 446
 Фталевая кислота, значение молярной функциональности 291
 — — — удельной функциональности 291
 — — — полиамид с гуанидином 279, 284
 — — — с мочевиной 284
 — — — с м-фенилендиаминном 279
 — — — полиэфир с гексаметиленгликолем 275, 284
 — — — с глицерином 276, 325
 — — — с декаметиленгликолем 276, 284
 — — — с пентаэритритом 325
 — — — с пропиленгликолем 274, 284
 — — — с триметиленгликолем 274, 284
 — — — с этиленгликолем 274, 284
 Фталевый ангидрид, кинетика поликонденсации с гликолем 315
 — — — полимер с глицерином 326
 — — — с ксилитом 276, 325
 — — — с пентаэритритом 276
 Фтористый бензил, поликонденсация 288
 2-Фторстирол, температура размягчения 358
 4-Фторстирол, температура размягчения 358
 Фракционирование поливинилацетата 29
 — полиизобутилена 29
 — полистирола 29
 Фумаровая кислота, полиэфир с глицерином 276
 — — — с этиленгликолем 273, 281
 Функции распределения, теория Флори 311
 Фурилацетилен 177, 194
 Фурилцеллюлоза 446
 Фурфурол 195
 — полимер с фенолом 287
 Химическое испытание высокомолекулярных веществ 145
 Химический метод определения молекулярного веса 22
 Химотрипсин 471
 Химотрипсиноген 471, 473
 Хинон, схема дезактивирования 237
 Хитин, свойства 450
 Хлопковое волокно 438
 Хлопок, механические свойства 437
 — прочность на разрыв 60
 Хлоракриловая кислота, полимер 159
 Хлорацетат целлюлозы 446
 Хлорбензилцеллюлоза 444
 1-Хлорбутадиен 192, 200, 414
 2-Хлорвинилдихлорарсин 197
 Хлористый аллил 209
 Хлористый бензил, поликонденсация 288, 314, 413
 Хлористый винил 175
 — — сополимер с винилиденхлоридом 368
 Хлористый винилиден 200, 204
 Хлоркриорин 473
 2-Хлор-3-метилбутадиен 192, 414
 Хлоропластин 473
 Хлоропрен 143, 192, 200
 — полимеризация 164, 237, 218
 Хлорофилл 473
 м-Хлорстирол 187
 о-Хлорстирол 187
 п-Хлорстирол 187
 α-Хлорстирол 189
 1-Хлорфенилен-2,4-диизоцианат 489
 Хромопротеины 473
 Целлофан 443
 Целлюлоза 29, 106, 139, 141, 146, 147, 152, 165, 428
 — ацетат 140, 141, 446
 — — изменение механических свойств от количества пластификаторов 69
 — — константы 26
 — — пластифицирование 69
 — ацетилирование 117
 — ацидолиз 117
 — ацетобутират 29, 65, 140, 446
 — ацетопропионат 446
 — бензоат 446
 — бензолсульфонилнафтионат 446
 — бутират 446
 — валерат 446

Целлюлоза, влияние заместителей на контакт между цепями 437
 — — pH белящего раствора на деструкцию 442
 — — замещения на термостойкость эфиров 444
 — — числа атомов углерода в заместителе на температуру плавления 445
 — гидрат 140
 — гидратцеллюлозное волокно 53
 — гидролиз 117, 118, 120, 439
 — деструкция 106, 107, 440
 — изменение физических свойств в зависимости от коэффициента полимеризации 438
 — исследование в ультрацентрифуге 31
 — ксантогенат 446
 — линолеат 446
 — междумолекулярные силы 53
 — метилирование 151, 439
 — механизм деструкции 114
 — модель строения 439
 — нафтенат 446
 — нитрат 140, 446
 — — константы 26
 — нитробензоат 446
 — образование диальдегидцеллюлозы 441
 — — трехмерных структур глицериновых и малеиновых эфиров 85
 — окислительная деструкция 113, 114, 442
 — олеат 446
 — омыление 93, 118
 — пальмитат 446
 — пеларгонат 446
 — пластификация 69
 — поглощение влаги триэфирами 445
 — производные 168
 — пропионат 446
 — простые эфиры 444
 — прочность различных волокон 437
 — реакция гидроксильных групп 443
 — способность к нитрации 79
 — стеарат 446
 — строение 433, 438
 — — концевых групп 446
 — — кристалла 435
 — — цепей главных валентностей 438
 — сукцинил 446
 — сульфат 446
 — сульфитная 438
 — сухая перегонка 443
 — схема водородной связи в цепи 436
 — — мерсеризированной и немерсеризированной целлюлозы 447
 — — окисления 441
 — — — по Штаудингеру 114
 — — строения гидратцеллюлозного волокна 434
 — теоретическая формула 439
 — термическая деструкция 443
 — трихлорацетат 446
 — устойчивость непластифицированных пленок к нагреванию 443
 — физические свойства 434
 — формиат 446
 — фталат 446

Целлюлоза, химический состав 440
 — хлорацетат 446
 — циннамат 446
 — щелочная 438
 — электроннограммы 167
 — энергия разрыва волокна 436
 Цепная полимеризация, влияние электрического разряда 209
 — — кинетика 232
 — — механизм 207
 — — характеристика 206
 Цепно-эквивалентный коэффициент, понятие 27
 Цепные молекулы, зависимость деформации от температуры 77
 Цетилоксалилцеллюлоза 446
 п-Цианстирол 189, 358
 Циклогексадиен 192, 414
 Циклогексан 239
 Циклогексанонформальдегидная смола 140, 141
 Циклогексен 190
 — взаимодействие с серой 81
 — окисление 493
 1,4-Циклогексилендиамин, полиамид с адипиновой кислотой 282
 — — с себациновой кислотой 279
 Циклогексилоксалилцеллюлоза 446
 Циклометилен 199
 Циклопентадвен 192
 — свойства полимеров 416
 Циклопентан 198
 Циклопропан 198
 п-Циклогексилстирол 186, 357, 358
 Циннамат целлюлозы 446
 Цистин 470, 472
 Шеллак 140
 Шерсть натуральная, прочность на разрыв 60
 Щавелевая кислота, полиэфир с гексаметиленгликолем 275, 280
 — — — с декаметиленгликолем 275, 280
 — — — с глицерином 325
 — — — с пропиленгликолем 280
 — — — с триметиленгликолем 280
 — — — с ундекаметиленгликолем 276, 280
 Щелочная целлюлоза 438
 Экранирующий эффект, понятие 180
 Эластоидин 472
 Электронограммы целлюлозы 167
 Электронография 165
 Эмульгаторы, характеристика 253
 Эмульсионная полимеризация, классификация типов 258
 — — механизм реакции 255
 — — строение адсорбционного слоя на поверхности раздела двух жидкостей 256
 — — схема образования глобулы полимера 257
 Энергия активации, зависимость от реакционной способности мономера 222

Энергия вращения углерод-углеродной связи 41
 Энзимы сложные 473
 — флавиновые 473
 Эритрокриорин 473
 Эритролактон 198
 Этилен 183, 184, 278
 — окись 177, 197, 226
 — — полимеризация 231
 — — поляризация 205
 — полимеризация 206, 210
 — полимеризационная способность производных 199
 — стереохимические формулы галоидо-замещенных 181
 — энергетическое состояние ненасыщенных электронов в молекуле 216
 Этиленгликоль, аллиловый эфир 196
 — полиуретан с адипиндиизоцианатом 488
 — полиэфир с адипиновой кислотой 168, 273, 281, 318
 — — с азелаиновой кислотой 168, 273, 282
 — — с гидрохинондигликолевой кислотой 274, 284
 — — с декандикарбоновой кислотой 273, 283
 — — с дилинолевой кислотой 274
 — — с дихлорэтаном 288
 — — с додекадикарбоновой кислотой 274, 284
 — — с лимонной кислотой 274
 — — с малеиновой кислотой 273, 281
 — — с малоновой кислотой 273, 280
 — — с нонадикарбоновой кислотой 273, 283
 — — с пробковой кислотой 273, 282
 — — с резорциндигликолевой кислотой 274, 284
 — — с себадиндиизоцианатом 488
 — — с себадиновой кислотой 168, 273, 283
 — — с угольной кислотой 273, 279
 — — с фталевой кислотой 274, 284
 — — с фумаровой кислотой 273, 281

Этиленгликоль, полиэфир со щавелевой кислотой 273, 274, 280
 — — с яблочной кислотой 274
 — — с янтарной кислотой 273, 281
 Этиленгликольметакрилат 200
 Этиленгликольфталевая смола 140
 Этилендиамин, полиамид с адипиновой кислотой 277, 281
 — — с себадиновой кислотой 277, 283
 Этиленимин 177, 197
 Этиленовая связь, изменение характеристической частоты в зависимости от заместителя 165
 Этиленполисульфид, структура 465
 Этилоксалилцеллюлоза 446
 Этилтриэтоксимоносилан 288
 Этилтриэтоксисилан 493
 — физические свойства полимеров 492
 1-Этил - 2 - хлорбутадиен 193, 414
 Этилцеллюлоза 140, 141, 443, 444
 — влияние замещения на поглощение влаги 444
 — константы 26
 Этилэтилен 184
 Этинилбутадиен 194
 Эфирные связи 66

Яблочная кислота, полиэфир с глицерином 276, 325
 Яды змеиные 473
 Янтарная кислота, полиэфир с гексаметиленгликолем 275, 281
 — — — с гептаметиленгликолем 275, 281
 — — — с глицерином 276, 325
 — — — с декаметиленгликолем 275, 281
 — — — с додекаметиленгликолем 276, 281
 — — — с нонаметиленгликолем 281
 — — — с октадекаметиленгликолем 281
 — — — с октаметиленгликолем 275, 281
 — — — с пентаметиленгликолем 275, 281
 — — — с тетрадекаметиленгликолем 281
 — — — с тетраметиленгликолем 274
 — — — с тридекаметиленгликолем 276
 — — — с триметиленгликолем 274, 281
 — — — с ундекаметиленгликолем 281

О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие	3

В в е д е н и е

Общее понятие о высокомолекулярных соединениях	5

Ча с т ь п е р в а я

Свойства высокомолекулярных соединений

Г л а в а I. Молекулярный вес высокомолекулярных соединений	11
1. Зависимость свойств высокомолекулярных соединений от молекулярного веса	11
2. Полидисперсность	16
3. Средний молекулярный вес	20
4. Методы определения числового молекулярного веса	22
Химический метод	23
Осмотический метод	23
5. Методы определения весового молекулярного веса	24
Вискозиметрический метод	24
Определение молекулярного веса при помощи ультрацентрифуги	31
Диффузионный метод	33
Оптический метод	33
6. Определение молекулярного веса по температуре перехода	34
Литература	35
Г л а в а II. Стереохимия высокомолекулярных соединений	38
1. Трехмерные высокомолекулярные соединения	39
2. Линейные высокомолекулярные соединения	39
Форма линейных макромолекул в растворе	41
Кристаллическая структура цепных полимеров	44
Кристалличность и аморфность полимеров	49
Объемное соотношение кристаллических и аморфных областей	50
Механизм кристаллизации	53
Плавление кристаллических полимеров	54
Литература	55
Г л а в а III. Структура и физические свойства высокомолекулярных соединений	57
1. Межмолекулярные силы и упаковка цепей	57
2. Регулирование взаимодействия цепей	60
3. Влияние полярных связей на точки плавления полимеров	65
4. Внутренняя пластификация	68
5. Пластифицирование	69
6. Кинетическая теория эластичности каучука	72
7. Эластичность и течение высокомолекулярных соединений	73
Литература	77
Г л а в а IV. Реакции высокомолекулярных соединений и образование трехмеров	79
Превращение линейных макромолекул в трехмеры	80
Литература	87
Г л а в а V. Деструкция и старение высокомолекулярных соединений	89
1. Виды деструкции	91
2. Относительная прочность различных цепей	91
3. Деструкция под влиянием физических агентов	94
Механическая деструкция	94
Деструкция ультразвуком	95
Термическая деструкция	96
Фотохимическая деструкция	106
Деструкция электрическим разрядом	108

4. Деструкция под влиянием химических агентов	108
Окислительная деструкция	108
Деструкция под влиянием омыляющих агентов	116
а) Гидролиз	116
б) Ацидолиз	120
в) Аминолиз	125
г) Алкоголиз	126
д) Формолиз	126
Деструкция под влиянием остальных агентов	127
5. Старение полимеров	128
Литература	132

Глава VI. Методы исследования высокомолекулярных соединений 135

1. Качественный анализ высокомолекулярных соединений	137
Предварительное испытание	137
Физические характеристики	139
Химическое испытание вещества	142
Определение химического состава	148
Определение функциональных групп	149
2. Определение строения основной цепи макромолекулы	149
Гидролитическое расщепление макромолекулы	150
Деполимеризация	152
Окислительная деструкция	153
Определение взаимного расположения заместителей в цепи макромолекулы	157
3. Применение физических методов для исследования высокомолекулярных соединений	161
Инфракрасные спектры	162
Ультрафиолетовые спектры	163
Спектры комбинационного рассеяния	164
Рентгенография и электронография	165
Литература	168

Часть вторая

Способы получения высокомолекулярных соединений

Общие понятия о способах получения высокомолекулярных соединений	173

Глава VII. Полимеризация 174

1. Определение полимеризации	174
2. Группировки, способные полимеризоваться	177
3. Влияние строения мономера на способность к полимеризации	178
4. Механизм реакции полимеризации	206
Цепная полимеризация	207
5. Иницированная полимеризация	212
6. Каталитическая полимеризация	224
7. Ступенчатая полимеризация	230
8. Кинетика цепной полимеризации	232
9. Влияние различных факторов на процесс полимеризации	234
10. Совместная полимеризация	245
11. Способы проведения реакции полимеризации	251
Полимеризация в блоке	251
Полимеризация в растворе	251
Полимеризация в газовой фазе	252
Полимеризация в эмульсии	252
Литература	259

Глава VIII. Поликонденсация 268

1. Определение поликонденсации	268
2. Разновидности поликонденсации	270
3. Влияние строения исходных веществ на их способность к поликонденсации	273
4. Функциональность исходных веществ	289
5. Возможность образования циклов	291
6. Роль деструктивных процессов в поликонденсации	294
7. Соотношение исходных веществ	299

8. Механизм реакции поликонденсации	305
9. Кинетика поликонденсации	314
10. Особенности трехмерной поликонденсации	322
Литература	329

Часть третья

Отдельные представители высокомолекулярных соединений

Глава IX. Номенклатура и классификация высокомолекулярных соединений	335
Номенклатура высокомолекулярных соединений	335
Классификация высокомолекулярных соединений	336
Принцип построения химической классификации высокомолекулярных соединений	339
Схема химической классификации высокомолекулярных соединений	341
А. Карбоцепные соединения	341
Б. Гетероцепные соединения	343
Литература	346
Глава X. Карбоцепные соединения	347
А. Карбоцепные соединения с насыщенной цепью	352
1. Углеводороды	352
Полиэтилен	352
Полимеры аллильных соединений	354
Полистирол	355
Полиизобутилен	359
Полимеры пинена	361
Полиацетафтилен	362
Полиинден	362
Политетрагидронафталин	363
2. Галогенопроизводные	364
Поливинилхлорид	364
Полivinилбромид	367
Полivinилиодид	367
Полivinилфторид	367
Полivinилиденхлорид	367
Политетрафторэтилен	370
Политрифторхлорэтилен	371
3. Спирты и их производные	371
Полivinиловый спирт	371
Полундекаметилепоновый спирт	373
Полибутанол	373
Простые эфиры полivinилового спирта	374
Полivinилацетат	375
Полivinилформиат	377
Полivinилацетали	377
Поликумарон	377
Полинитроолефины	378
4. Амины и их производные	379
Полivinиламин	379
Полivinилметиламин	379
Полivinилдиметиламин	379
Полivinилкарбазол	379
Полivinилфталимид	381
5. Кетоны	382
Полivinилметилкетон	382
Полизопронилметилкетон	382
6. Карбоновые кислоты и их производные	383
Полиакриловая кислота	383
Полиметакриловая кислота	384
Полиакриловые эфиры	384
Полиметакриловые эфиры	385
Полиакрилонитрил	388
Полиметил- α -галогидакрилаты	389

Б. Карбоцепные соединения с непредельной цепью	389
1. Углеводороды	389
Полибутадиен	389
Полиизопрен	400
Полидиметилбутадиен	411
2. Галогидопроизводные	412
Полихлоропрен	412
Полимеры других замещенных бутадиенов	413
В. Карбоцепные соединения с циклами в цепи	413
1. Углеводороды	413
Полифениленметил	413
Полифениленэтил	415
Полициклопентадиен	416
Полициклогексадиен	417
Поливинилциклогексен	417
2. Фенолы	417
Фенолформальдегидная смола	417
Другие фенолальдегидные смолы	420
Продукты конденсации гомологов и производных фенола с формальдегидом и другими альдегидами	421
Литература	422
Глава XI. Гетероцепные соединения	428
1. Простые полиэфиры	429
Параформальдегид	429
Метальдегид	430
Полиэтиленоксид полиэтиленгликоль	431
2. Полиацетали	432
Полиацетали из формальдегида и гликолей	432
Ацетали с циклическими звеньями	432
Пентозаны	433
Целлюлоза	433
Крахмал	447
Инулин	450
Хитин	450
Лигнин	451
3. Сложные полиэфиры	452
Линейные полиэфиры	452
Трехмерные полиэфиры	462
4. Полиангидриды	464
5. Сернистые соединения	465
Полиалкиленсульфиды	465
Полиалкиленсульфоны	467
6. Азотистые соединения	467
Полиамиды	467
Мочевинформальдегидная смола	481
Меламиноформальдегидная смола	483
Полиамидоэфиры	485
7. Фосфорные соединения	488
Полифосфорные эфиры	488
8. Борные соединения	488
Полиборные эфиры	488
9. Кремнийорганические соединения	491
10. Полимерные перекиси	493
11. Неорганические полимеры	494
Литература	494
Предметный указатель	499

Печатается по постановлению Редакционно-издательского совета Академии Наук СССР

*

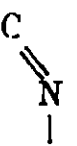
Редактор издательства М. А. Андреева. Технический редактор И. И. Карпов
Корректоры: В. Т. Макаров и М. В. Сытин

*

РИСО АН СССР № 3692. Т-06313. Издат. № 2328. Подп. к печ. 8.VIII. 1950 г.
Формат бум. 70 × 108^{1/16}. Бум. л. 16,5. Печ. л. 45,21. Уч.-издат. л. 45. Тип. заказ № 117.
Тираж 2500 экз. Цена 39 руб.

Издательство Академии Наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

ИСПРАВЛЕНИЯ

<i>Стр.</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Должно быть</i>
223	7 сн. (ф-ла)		
380	13 сн. (ф-ла)		
434	17 сн. (ф-ла)	$C_6H_7O_2$	$C_6H_8O_2$

В. В. Коршак