

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIX

1977

№ 6

УДК 541.64

РАЗНОЗВЕННОСТЬ ПОЛИМЕРОВ В СВЯЗИ С МЕХАНИЗМОМ РЕАКЦИЙ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ *

Коршак В. В.

Обзор

Данная статья ставит своей задачей показать всеобщность явления разнозвенности полимеров, влияния разнозвенности на химические и физические свойства полимеров и подчеркнуть то большое значение, которое имеет разнозвенность полимеров для решения проблемы установления связи между строением и свойствами полимеров. С этой целью рассмотрены такие процессы синтеза полимеров, как полимеризация, поликонденсация и модификация полимеров и показано, что во всех реакциях, известных в настоящее время, образуются разнозвенные полимеры, содержащие, наряду с основными, нормальными звеньями, также и аномальные звенья. Показано, как влияют условия протекания реакций синтеза на природу и количество аномальных звеньев, т. е. на степень разнозвенности полимера. Далее рассмотрен вопрос о влиянии разнозвенности полимеров на их химические и физические свойства, что особенно важно ввиду того, что разнозвенные полимеры в настоящее время являются доминирующим видом полимерных структур. Подчеркнуто значение проблемы разнозвенности полимеров для установления зависимости свойств полимеров от строения их звеньев и макромолекул.

Несомненно, что одной из важнейших проблем современной химии является установление связи между свойствами вещества и его химическим строением. Особенно отчетливо значение этой проблемы проявляется в области высокомолекулярных соединений, где получение веществ с желаемым комплексом химических и физических свойств является ведущей проблемой. Решение этой задачи неизбежно связано с необходимостью знания тех зависимостей, которые определяют весь комплекс свойств данного полимера. Если на более раннем этапе развития полимерной науки нас удовлетворяли представления о строении высокомолекулярных соединений как веществ с большими, однообразно построенным макромолекулами, то, по мере углубления наших знаний о строении полимеров и расширения диапазона требований техники и промышленности, этих представлений стало недостаточно.

Возникла необходимость в углублении наших знаний на молекулярном уровне и нахождении более точных зависимостей между свойствами и строением полимеров.

Решение этой проблемы открывает путь к созданию полимеров с наперед заданным комплексом свойств, что особенно важно в свете требований новой техники, нуждающейся в полимерах с экстремальными свойствами.

Свойства полимера, как мы знаем теперь, зависят не только от строения основных звеньев, составляющих макромолекулу, но и от присутствия того или иного количества аномальных звеньев, наличие ко-

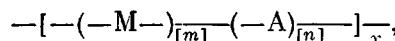
* Обзор представляет собой доклад, прочитанный на симпозиуме «Реакции образования и превращения макромолекул».

торых приводит к тому, что все практически важные полимеры являются разнозвенными [1–3].

Задача настоящей статьи – показать всеобщность явления разнозвенности полимеров, степени его влияния на химические и физические свойства полимеров и его значения для установления связи между строением и свойствами полимеров. Для этого необходимо рассмотреть и обобщить имеющиеся в науке данные о зависимостях подобного рода.

Прежде всего отметим, что, как будет показано далее, все известные в настоящее время способы синтеза полимеров связаны с возникновением разнозвенности у образующихся полимерных структур. Отсюда возникает задача изучения тех условий проведения реакции, которые позволяют регулировать степень разнозвенности, т. е. количество и природу аномальных звеньев, входящих в состав данного полимера. Вместе с тем в ряде случаев желательно создать полимеры, лишенные аномальных звеньев – однотипные. Вместе с этими задачами выяснилась существенная роль аномальных звеньев в определении того комплекса химических и физических свойств, который характерен для данного разнозвенного полимера. Отсюда необходимость знания того, как влияет тот или иной тип аномальных звеньев на свойства полимера.

Можно без преувеличения сказать, что на современном этапе развития полимерной науки доминирующим направлением является синтез, изучение и применение разнозвенных полимеров, характеризующихся наличием молекулярной гетерогенности, так как только таким путем могут быть решены разнообразные задачи современной науки и техники. Поэтому, хотя мы и изображаем в общем виде формулу полимера $(-\text{M}-)_x$, где M – остаток мономера, однако это идеализированная формула, которая никогда не реализуется на практике. На самом деле правильнее применять для изображения строения реального разнозвенного полимера такую формулу



где A – аномальные звенья, M – нормальные звенья [1–3]. Коэффициенты m и n , взятые в квадратные скобки, обозначают статистическое распределение этих звеньев.

Все сополимеры, получаемые путем совместной полимеризации двух и более ненасыщенных мономеров либо образующиеся при поликонденсации смеси двух и более исходных веществ (мономеров), обозначаемые часто как смешанные полимеры, относятся к числу разнозвенных полимеров в соответствии с вышеупомянутым определением. Мы считаем нецелесообразным расширять понятие сополимеры за пределы полимеров, образующихся в результате совместной полимеризации или совместной поликонденсации. Поэтому полимерные структуры, возникающие в результате реакций замещения, окисления и т. д., не следует относить к сополимерам. Подобные полимеры должны рассматриваться только как разнозвенные полимеры. Представление о разнозвенных полимерах является более широким, чем представление о сополимерах. Поэтому целесообразно сохранить название сополимеры для соединений, получаемых путем совместной полимеризации или поликонденсации двух и более мономеров. В то время как понятие разнозвенные полимеры включает как сополимеры, получаемые нормальной сополимеризацией двух и более мономеров, так и все полимеры, у которых разнородные звенья возникли в результате побочных реакций в процессах полимеризации и поликонденсации или вследствие замещения в макромолекуле полимера. Строение разнозвенных полимеров часто называется микроструктурой цепных молекул. В этом случае учитываются не только различия в составе и строении звена, но и наличие разветвлений, сшивок типа химических связей между звеньями и стереохимический порядок строения звена, а также и всей макромолекулы.

Такого рода особенностям строения уже давно уделяется большое внимание в области эластомеров. Успешное применение подобного подхода в области термостойких полимеров позволило объяснить зависимость термостойкости большой группы полигетероариленов от условий их образования и особенностей строения.

Наличие несоответствия между реальной и ожидаемой термостойкостью давно обращало на себя внимание исследователей. В результате исследования поведения различных полимеров при их нагревании было установлено, что основной причиной этого несоответствия является наличие аномальных звеньев, приводящее к разнозвенности. Разнозвенные полимеры в случае полигетероариленов содержат исходные незациклизованные звенья, являющиеся аномальными по отношению к основной конечной структуре. Эти звенья оказались менее термостойкими и более легко разлагающимися, что и явилось причиной более низкой термостойкости таких не полностью зациклизованных разнозвенных полигетероариленов.

Установив явную зависимость между строением и комплексом физических и химических свойств полигетероариленов, мы рассмотрели эти зависимости в других классах полимеров и убедились, что эти зависимости имеют общий характер.

Виды разнозвенности

Возникновение разнозвенности может быть обусловлено различными причинами. Среди них важнейшими являются побочные реакции и различные аномалии в процессах синтеза и модификации полимеров. Всякая химическая реакция низкомолекулярных веществ всегда сопровождается образованием большего или меньшего количества побочных продуктов, которые удаляются при очистке и, таким образом, не влияют на качество основного продукта, понижая лишь его выход. В случае же полимеризации и поликонденсации все побочные продукты остаются как составная часть образующегося полимера в виде аномальных звеньев и это — одна из причин его химической дефектности, приводящая к появлению гетерогенности полимера [1–3]. Таким образом, само понятие о побочных реакциях в полимерной химии приобретает совершенно иной смысл, чем тот, который ему придается в органической химии.

Наряду с побочными реакциями, протекающими главным образом с участием мономеров, в числе которых особенно следует отметить изомеризацию мономерных звеньев, существенное значение приобретают различные специфические реакции, связанные полимерной природе растущих и образовавшихся макромолекул.

Второй причиной возникновения разнозвенности являются неполное замещение, а также аномалии в реакциях модификации макромолекул, определяемые полимерной природой реагирующего вещества.

Укажем вкратце виды разнозвенности макромолекул и пути возникновения соответствующих аномальных звеньев, приводящих к образованию разнозвенных полимеров.

1. Возникновение аномальных звеньев происходит при полимеризации и поликонденсации вследствие появления спивок, боковых групп и разветвлений.

2. Различное сочетание звеньев в процессе полимеризации и поликонденсации («голова к голове» или «голова к хвосту») также приводит к возникновению аномальных звеньев.

3. В процессах радикальной и ионной полимеризации может происходить образование двойных связей в цепи или в боковых ответвлениях.

4. В процессах полимеризации вследствие внутримолекулярной передачи цепи возникают короткие разветвления, приводящие к образованию разветвленных полимеров, содержащих третичные атомы водорода или галогена.

5. В процессах полимеризации и поликонденсации может происходить изомеризация звеньев, приводящая к образованию звеньев изомерной структуры.

6. Возникновение аномальных звеньев может иметь своей причиной различие в конфигурации асимметрических атомов углерода, из которых построена цепь макромолекул.

7. Образование аномальных звеньев возможно как результат различия в конфигурации группировок с центральной, аксиальной и планарной асимметрией.

8. Различие в геометрической изомерии звеньев возникает при полимеризации диенов (*цик-* и *транс*-изомерия).

9. Геометрическая изомерия дикарбоновых кислот, а также мономеров, содержащих дизамещенные циклы, приводит к образованию разнозвенных полимеров.

10. Различия в строении звеньев возникают также в результате конформационной асимметрии и заторможенного вращения звеньев.

11. Аномальные звенья образуются в результате неполной тримеризации в реакции полициклотримеризации динов и динитрилов.

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

13. Возникновение аномальных звеньев происходит также в результате сополимеризации и сополиконденсации.

14. Разнозвенные полимеры возникают как результат неполного и нерегулярного замещения, также как и других химических превращений звеньев в макромолекуле в процессе химической модификации полимеров (хлорирование, окисление, дегидратация и т. п.).

15. Аномальные звенья образуются в результате хаотического расположения сшивок в трехмерных структурированных полимерах.

16. Аномальные звенья являются также результатом статистического расположения звеньев с различной пространственной конфигурацией в атактических полимерах.

17. Привитые и блок-сополимеры являются представителями своеобразных групп разнозвенных полимеров.

18. Ароматические группы в алифатической цепи, а также алифатические звенья среди ароматических, нерегулярно расположенные, приводят к образованию разнозвенных структур.

19. Гидроароматические звенья среди ароматических, как результат неполного протекания ароматизации или гидрирования, также приводят к разнозвенным полимерам.

20. Различное расположение заместителей в ароматическом, гидроароматическом или гетероциклическом ядре (*ортос*-, *метас*-, *парас*- и т. п.) также приводит к возникновению аномальных звеньев.

21. Возникновение аномальных звеньев в макромолекулах природных полимеров происходит в биологических процессах образования и жизнедеятельности клеток, будучи запрограммировано в структуре нуклеиновых кислот.

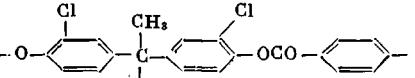
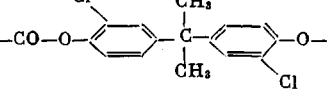
22. Возникновение разнозвенности возможно также вследствие статистического расположения изотопов полимерообразующих элементов в макромолекуле.

Поскольку разнозвенность практически всегда вызывается наличием аномальных звеньев, следует отметить, что в качестве последних могут выступать различные группировки.

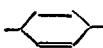
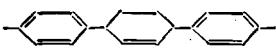
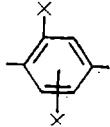
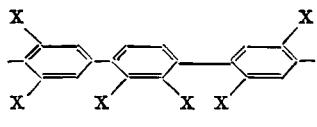
В таблице приведены примеры таких аномальных группировок.

При этом важно отметить, что в качестве аномальной может выступать любая группировка или отдельный атом, как это следует из данных таблицы.

Аномальные группы

Общая формула группы	Формула звена полимера	Реакция, приводящая к возникновению аномальной группы
$R-$	$-CH_2=CH-$ $\quad $ $\quad R$	Внутримолекулярная передача цепи
$R-$	$-CH_2-CH-$ $\quad $ $\quad (CH_2)_x CH_3$	Межмолекулярная передача цепи
$-CH=CH-$	$-CH_2-CH=CH-CH_2-$	Отщепление водорода или галогена
$-CH=CH_2$	$-CH_2-CH-$ $\quad $ $\quad CH=CH_2$	Полимеризация диенов в положение 1,2
$-CH-$ $\quad $ $-CH-$	$-CH_2-CH-CH_2-CH-$ $\quad $ $\quad -CH_2-CH-CH_2-CH_2-$	Структурирование полимера при действии ионизирующего излучения, а также химическим путем
$-O-O-$	$-CH_2-O-O-CH_2-$	Сополимеризация с кислородом
$-A-$	$-M-A-M-$	Сополимеризация
$-CHX-CHX-$	$-CH_2-CHX-CHX-CH_2-$	Сочетание звеньев «голова к голове»
$-CH_2-CH-$ 	$-CH_2-CH-$ 	Изомеризация мономера
$-A-$	$-A-M-A-M-M-$	Атактическая полимеризация
$CH_3 \quad CH_2-$ $\quad \quad $ $C=C$ $-\quad-\quad H$	$CH_3 \quad CH_2-CH_2 \quad CH_2-$ $\quad \quad \quad $ $\quad C=C \quad C=C$ $-\quad-\quad H \quad \quad CH_3 \quad H$	Полимеризация изопрена
Цисоидная и транс-оидная конформация	$-O-$  $-CO-O-$ 	Стереоспецифическая поликонденсация
H \diagdown $\quad C$ $\quad $ R	$-CH_2-C(H)-CH_2-C(H)-CH_2-C-$ $\quad R \quad R \quad R$	Стереорегулярная полимеризация
$-CH=CH-CH=CH-$	$-CH_2-CH=CH-CH=CH-$ 	Полициклотримеризация диинов
$-CH-$ 	$-CH_2-CH-$ 	Неполное замещение в фенильной группе

Продолжение

Общая формула группы	Формула звена полимера	Реакция, приводящая к возникновению аномальной группы
$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$	$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CCl}_2-$	Неполное замещение при хлорировании
		Неполная ароматизация карбоциклических звеньев
		Различное расположение заместителей в результате реакции замещения в ядре

Однако аномальной является лишь та группа, которая распределена статистически в макромолекуле. Поэтому, например, пропадильная группа $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ в составе полипропилена будет являться нормальным



звеном, а в составе полиэтилена она будет аномальным звеном (группой).

Коэффициент разнозвенности

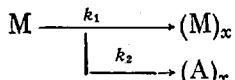
Весьма полезным для количественной характеристики разнозвенности полимеров нам кажется применение понятия о «коэффициенте разнозвенности» или «степени разнозвенности», представляющем отношение количества аномальных звеньев к количеству нормальных звеньев

$$K_{\text{разн}} = \frac{[A]}{[M]}$$

В более общем случае возникновения разнозвенных полимеров с аномальными звеньями нескольких различных типов это выражение будет иметь вид

$$K_{\text{разн}} = \frac{[A_1] + [A_2] + [A_3]}{[M]}$$

Вместе с тем следует учитывать различие в скоростях основной реакции полимеризации или поликонденсации и побочных реакций образования аномальных звеньев, так как от этого зависит содержание аномальных звеньев в полимере.



Тогда коэффициент $K = k_2/k_1$ (где k_1 и k_2 — константы скорости этих реакций) будет характеризовать отношение скоростей этих двух реакций и, следовательно, будет представлять характеристику разнозвенности полимеров.

Теперь перейдем к рассмотрению отдельных реакций, приводящих к образованию разнозвенности. Ниже приведена схема, показывающая различные реакции синтеза полимеров, в ходе которых могут возникать различные аномальные звенья, приводящие к образованию разнозвенных полимеров.

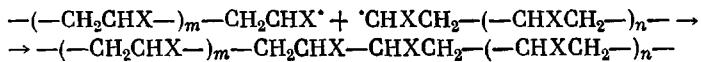
Ввиду обилия литературных данных по реакциям такого типа, мы вынуждены ограничиться небольшим числом примеров, показывающих, что во всех известных реакциях синтеза и модификации полимеров имеет место образование аномальных звеньев, приводящее к возникновению разнозвенных полимеров.

Схема



Разнозвенные полимеры, образующиеся в процессах радикальной полимеризации

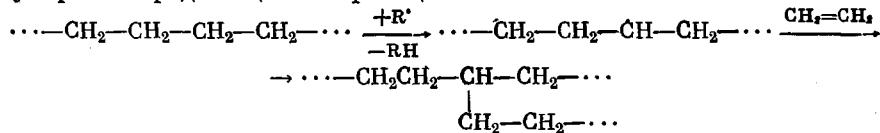
При полимеризации ненасыщенных соединений, протекающей по радикальному механизму, имеют место такие реакции, как рекомбинация макрорадикалов, внутримолекулярная и межмолекулярная передача цепи, изомеризация звена и т. п., приводящие к образованию разветвлений и других аномальных звеньев. Вследствие рекомбинации



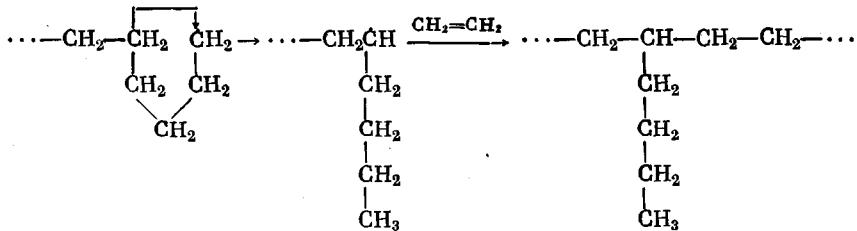
в цепи полимера возникает аномальная группа $-\text{CHX}-\text{CHX}-$.

В результате передачи цепи появляются длинные и короткие разветвления, боковые группы различной длины, поэтому наличие подобных аномальных звеньев следует ожидать у всех полимеров, получаемых радикальной полимеризацией [4].

Образование длинных разветвлений происходит в результате межмолекулярной передачи цепи по реакции

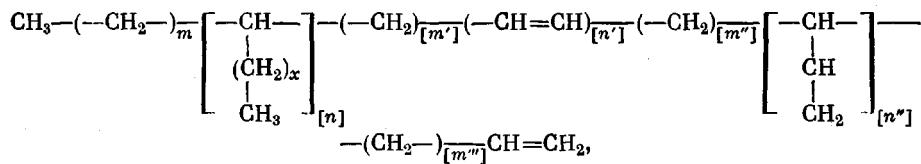


Короткие разветвления образуются в результате внутримолекулярной передачи цепи [5]



Полиэтилен, полученный путем радикальной полимеризации (полиэтилен высокого давления или низкой плотности) содержит в качестве боковых групп этильную и бутильную, а также более длинные ответвле-

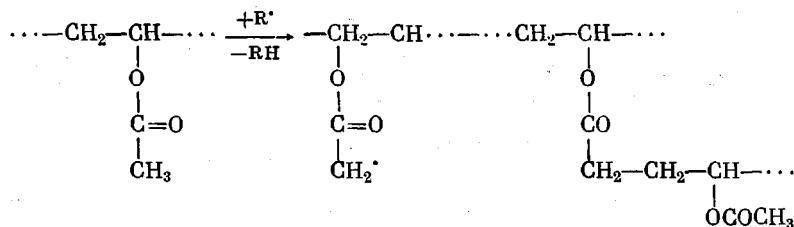
ния. Кроме того, как в основной цепи, так и в боковых ответвлениях содержатся двойные связи [6]. Поэтому истинное строение полиэтилена можно схематически изобразить формулой



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

Исследование сополимеризации этилена с винилацетатом показало, что степень разветвленности сополимера изменяется, возрастаая с ростом температуры [5].

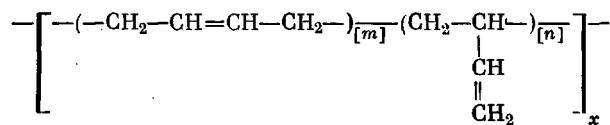
В случае поливинилацетата, наряду с разветвлениями полиэтиленового типа, возможны разветвления вследствие передачи цепи через ацетильную группу по реакции [7]



Атактические полимеры, образующиеся как при радикальной, так и ионной полимеризации, представляют собой один из случаев наличия в цепи, состоящей из *d*-звеньев, беспорядочно расположенных чужих *l*-звеньев, что вообще характерно для полимеров, получаемых радикальной полимеризацией [8]. Следовательно, различие в строении звеньев относится, как показал Натта [9], к области стереохимии. Вообще атактические полимеры правильнее рассматривать как статистические сополимеры *d*- и *l*-форм, в отличие от регулярного сополимера этих форм, каким является соответствующий синдиотактический полимер (см. стр. 1205).

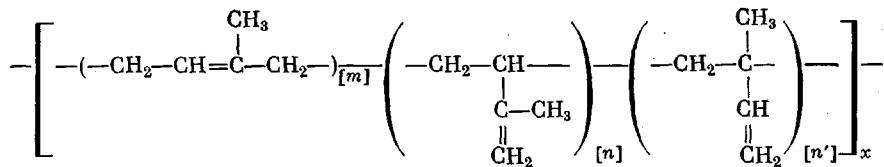
Разнозвенность полимеров, образующихся при полимеризации диенов

Полимеризация диеновых соединений представляет собой процесс, весьма чувствительный к условиям ее проведения. Поэтому в результате могут получаться полимеры различного строения. Долгоплоск и Тинякова [10], рассмотрев механизм полимеризации диенов и микроструктуру образующейся полимерной цепи, показали, что полимеризация бутадиена может приводить к образованию полимеров, содержащих звенья, соединенные в 1,2-, 1,4-положении, *цикло*- и *транс*-конфигурации, а также циклические звенья и иные структуры. В полимерах изопрена появляется еще возможность возникновения 3,4-звеньев [11]. Таким образом, у полидиенов наблюдается очень большое разнообразие аномальных звеньев. Так, первые виды синтетического каучука, полученного по способу Лебедева [12] путем полимеризации бутадиена под действием металлического натрия, представляли собой полимеры, содержащие звенья бутадиена, построенные по типу 1,2- и 1,4-замещения, *цикло*- и *транс*-конфигурации [13]

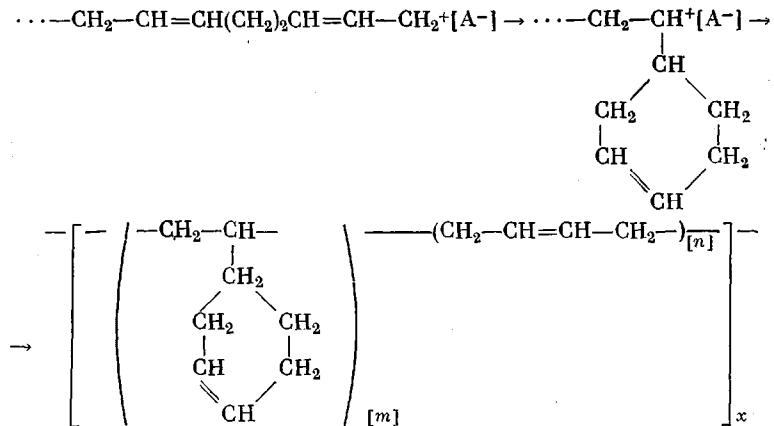


Полимеры бутадиена и изопрена, полученные в присутствии металлоорганических катализаторов, содержат гораздо меньше аномальных звеньев. Так, Коротков, Пиотровский с сотр. нашли, что полизопрен, полученный в присутствии комплекса $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$, а также в присутствии алкиллитиевых катализаторов, содержит 96 % цис-1,4-звеньев [14, 15].

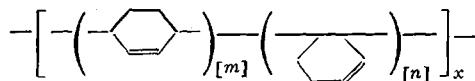
Полимер изопрена, полученный Долгоплоском и сотр. в присутствии π -аллилникельиодида, содержит 95 % 1,4-транс-звеньев, 1 % 1,2-звеньев и 4 % 3,4-звеньев, и его строение можно изобразить схематически следующей формулой [16]:



При катионной полимеризации бутадиена Долгоплоск и сотр. [10, 17] наблюдали образование шестичленных колец в макромолекуле сополимера.

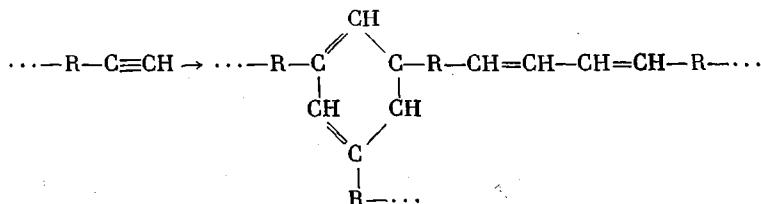


Полимеризация 1,3-циклогексадиена, в зависимости от природы взятого катализатора, приводит к образованию полициклогексена с различной степенью химической дефектности. В присутствии металлоорганических и циглеровских катализаторов Марвел получил полимер, содержащий 1,2- и 1,4-звенья, следующего строения [18]:



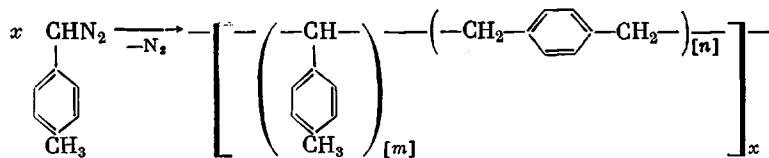
В присутствии катализатора π -аллилникельиодида образуется полимер, содержащий 83 % 1,4-звеньев [16].

При полициклотримеризации бис-ацетиленовых производных, приводящей к образованию полифениленов, также имеет место образование небольшого количества дефектных звеньев, представляющих собой остатки незавершенного процесса циклизации, протекающего по реакции [19]

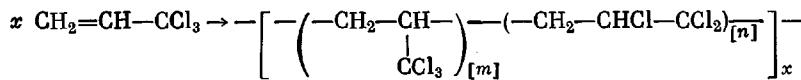


Разнозвенность полимеров как результат изомеризации звеньев при полимеризации

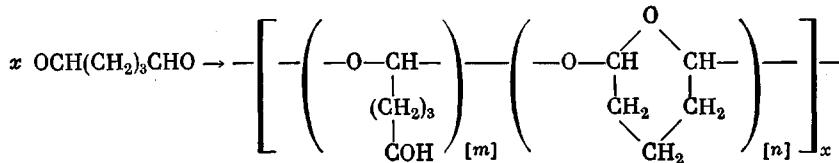
Во многих процессах полимеризации наблюдается изомеризация образующихся звеньев. В результате этого получаются разнозвенные полимеры, содержащие звенья двух и более типов. Изомеризация происходит чаще всего в результате гидридного перехода, однако известны случаи перехода хлора (полимеризация 3,3,3-трихлорпропена-1) или перестройки электронной структуры мономера без перехода водорода, как это имеет место в случае акрилонитрила, диметилкетена, глутарового и других диальдегидов. Так, при полимеризации 4-метилфенилдиазометана Коршак, Сергеев и др. [20] показали, что, наряду с образованием нормальных 4-метилбензилиденовых звеньев, имеет место изомеризация, приводящая к появлению заметного количества *n*-ксилиленовых звеньев. Вследствие этого строение образующегося полимера соответствует следующей формуле:



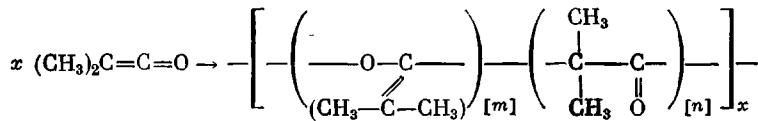
Супрун и др. [21] нашли, что полимеризация 3,3,3-трихлорпропена-1 вследствие изомеризации, сопровождающейся переходом атома хлора, приводит к образованию разнозвенного полимера строения



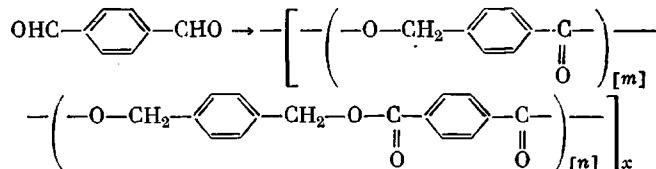
Полимеризация глутарового альдегида протекает двояким образом, приводя к образованию разнозвенного полимера [22]



По данным Натта и сотр. [23], диметилкетен полимеризуется в присутствии триэтилалюминия, образуя поликетонполиацеталь



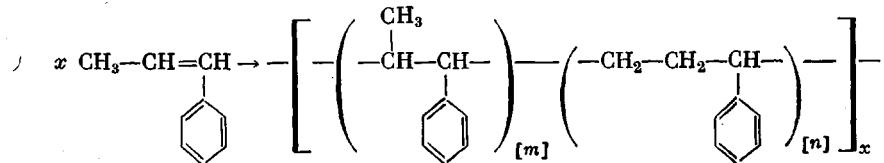
Как показали Котон и сотр., также необычно протекает полимеризация терефталевого альдегида в присутствии металлоорганических соединений алюминия или цинка, приводя к образованию разнозвенных полиэфиров [24]



Ионная полимеризация некоторых винильных соединений, замещенных стиролов и винилпиридинов часто протекает как миграционная полимеризация с переходом водорода и образованием разнозвенных полимеров, со-

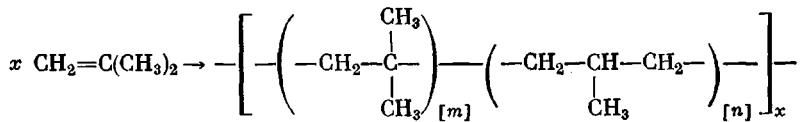
держащих карбо-, гетероциклы и другие аномальные звенья в основной цепи [25, 26].

По-видимому, первым случаем такого рода изомеризационной полимеризации с гидридным переходом является изучавшаяся Штаудингером [27] полимеризация β -метилстирола [28], в результате которой был получен разнозвездный полимер вероятного строения

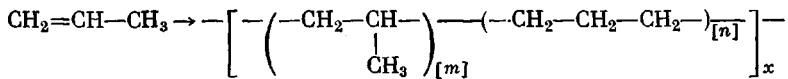


Кеннеди [28] показал, что аналогичный полимер образуется и при катионной полимеризации аллилбензола.

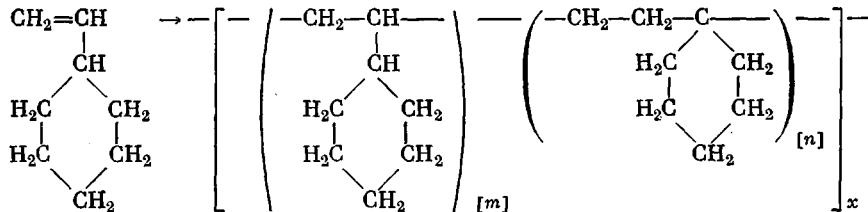
Изомеризационная полимеризация изобутилена, как показали Топчиев, Кренцель и др. [29], приводила к образованию следующего разнозвездного полимера:



Изомеризационную полимеризацию с гидридным переходом наблюдали также на большом числе других олефинов [25]. Так, в случае пропилена происходит образование разнозвездного полимера, соответствующего сополимеру этилена и пропилена [30]

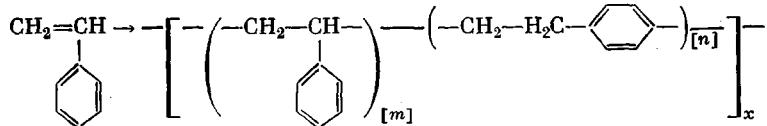


Винилциклогексан в результате ионной полимеризации образует разнозвездный полимер, содержащий наряду с нормальными аномальные звенья, в которых циклогексановый цикл входит в полимерную цепь [31]

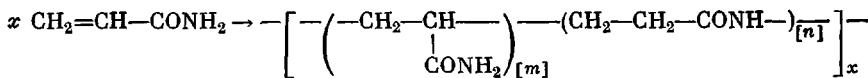


Аномальные звенья такого типа характерны для кардовых полимеров (см. стр. 1206).

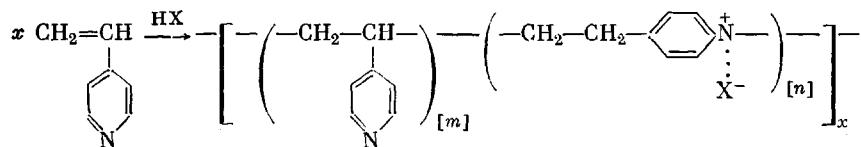
Стирол в результате изомеризационной полимеризации образует полимер, содержащий наряду со стирольными n -ксилиленовые звенья [32]



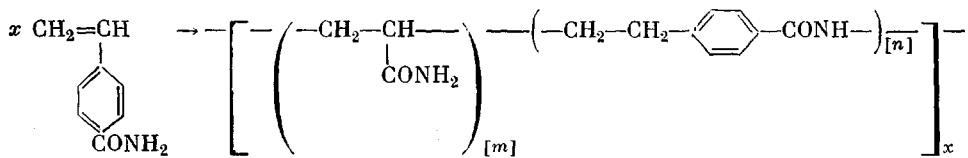
Акриламид в присутствии основных катализаторов претерпевает изомеризацию и образует разнозвездный полимер следующего строения [26]:



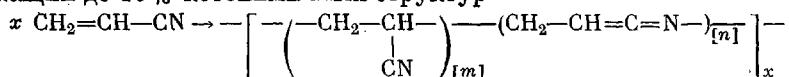
Полимеризация 4-винилпиридина в присутствии кислот, как показали Соломон, Кабанов и др., протекает с миграцией водорода и образованием полимера, содержащего пиридинийэтильные звенья [33, 34]



Винилбензамид в условиях анионной полимеризации образует разнозвездный полимер, содержащий нормальные и аномальные звенья в различных соотношениях, которые образуются по реакции [26]



Акрилонитрил при полимеризации под действием рентгеновых лучей [35] или быстрых электронов [36] образует разнозвездный полимер, содержащий до 10% кетениминных структур

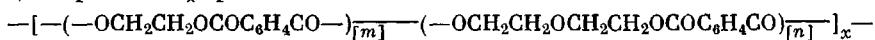


Разнозвездность полимеров, образующихся при поликонденсации

Изучение закономерностей поликонденсационных реакций привело к выявлению двух групп поликонденсационных процессов, которые существенно отличаются по механизму и получили название «равновесная» и «неравновесная» поликонденсация [37–39].

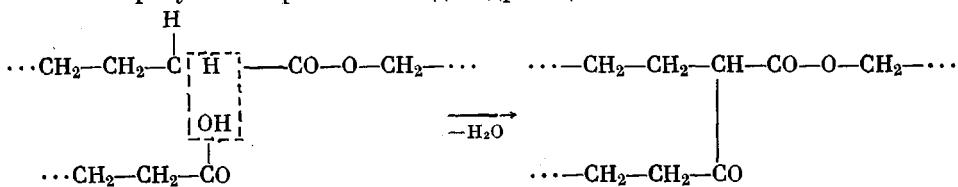
При поликонденсации возможны также превращения, приводящие к образованию различных аномальных звеньев и разнозвездных полимеров, содержащих боковые группы и разветвления, спивки, аномальные группы в основной цепи, а также всевозможные стереохимически различающиеся звенья; в результате образуются макромолекулы, имеющие структуры, подобные тем, которые имеются в атактических, изотактических и синдиотактических полимерах. Понятие «тактичности» в приложении к поликонденсационным полимерам, как считает Шульц, имеет свою специфику [40]. Это понятие применяют к звеньям, содержащим углеродные атомы с двумя различными заместителями, к *цис*- и *транс*-изомерам с кратными связями и дважды замещенным циклом, а также к группировкам с центральной аксиальной и планарной асимметрией. Причем в сложных полимерных структурах образование стереорегулярных структур возможно также и в результате возникновения устойчивых конформаций [41]. Другой важной причиной возникновения аномалий является остаток незациклизованных звеньев в результате полициклизации и полициклоконденсации [79].

Равновесная поликонденсация этиленгликоля с терефталевой кислотой или ее диметиловым эфиром в присутствии большинства катализаторов приводит к образованию полиэтилентерефталата, который плавится при 256° [42]. Однако в присутствии серной кислоты образуется более низкоплавкий полиэфир, представляющий собой разнозвездный полимер, содержащий простые эфирные связи

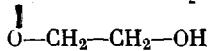
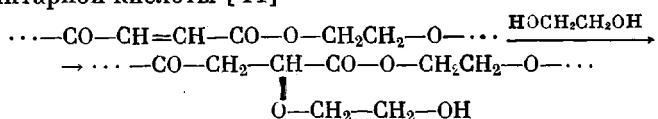


Образование разветвленных полиэфиров при длительном нагревании реакционной массы наблюдали Штаудингер и Шмидт [43], которые объяс-

няют этот результат протеканием дегидратации по схеме

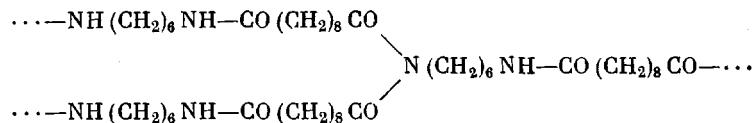


При полиэтерификации таких ненасыщенных мономеров, как малеиновая или фумаровую кислоты, как показал Орделт, происходит побочная реакция присоединения гликоля к двойной связи с образованием эфиров оксиэтоксиянтарной кислоты [44]



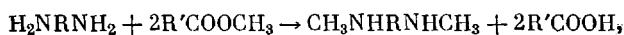
Малеиновая кислота в процессе поликонденсации с гликолями изомеризуется в фумаровую кислоту, в результате чего получаются полизифыры, представляющие собой разнозвенные полимеры, которые можно рассматривать как сополимеры малеиновой и фумаровой кислот [45].

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

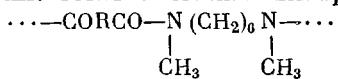


Такие наблюдения были сделаны Шампетье и другими авторами как в случае алифатических, так и ароматических полиамидов [46, 47].

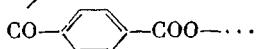
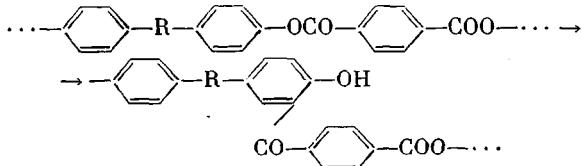
При получении полиамидов из диаминов и эфиров дикарбоновых кислот при высоких температурах возможно алкилирование диамина [48]



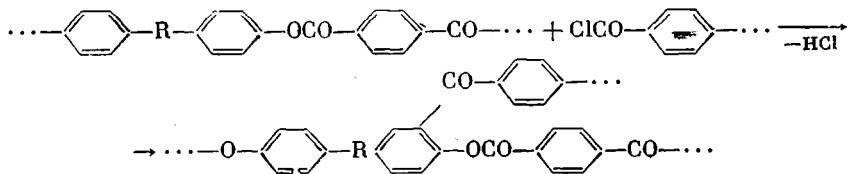
приводящее к образованию боковых метильных групп у полиамида



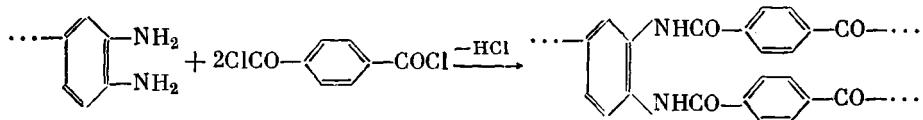
Образование разветвленных полимеров при неравновесной поликонденсации может происходить в результате прямого ацилирования или перегруппировки, аналогичной перегруппировке Фриса. Так, при синтезе полигирилатов образование разветвлений может осуществляться по уравнению [49]



Возникший таким образом фенольный гидроксил способен вступать далее в реакцию с хлорангидридом, образуя разветвление. Разветвление вследствие ацилирования может быть обусловлено и следующей реакцией:

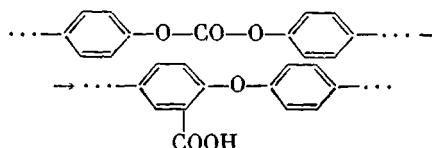
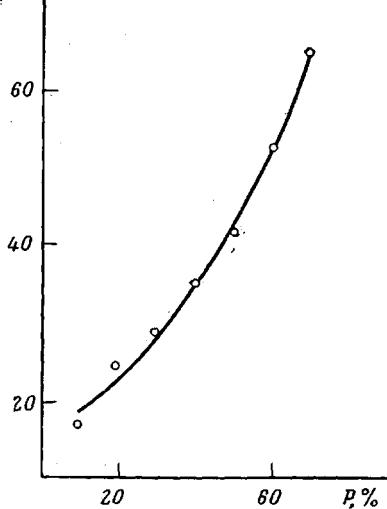


В реакциях дихлорангидридов дикарбоновых кислот с тетраминами, бис-(*o*-оксиаминами), бис-(*o*-тиоаминами) образование разветвлений может происходить в результате следующей реакции [3]:



При образовании поликарбонатов из дифенилкарбоната Шнелл [50] считает возможной побочную реакцию по типу Кольбе, приводящую к образованию разветвленных и спищих структур

Джкал/моль



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

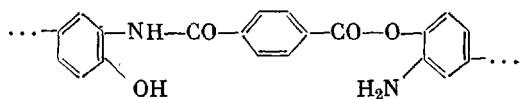
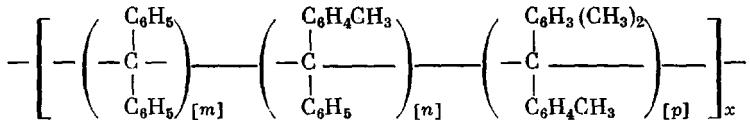


Рис. 1. Изменение энергии активации циклодегидратации полигидразида в зависимости от полноты превращения (*P*)

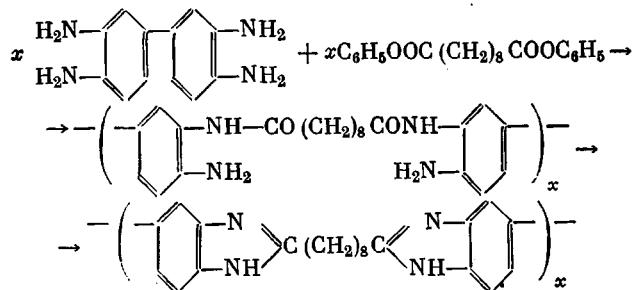
При действием метильных радикалов, вследствие чего полученный полимер содержит толильные и ксилильные группы [51]



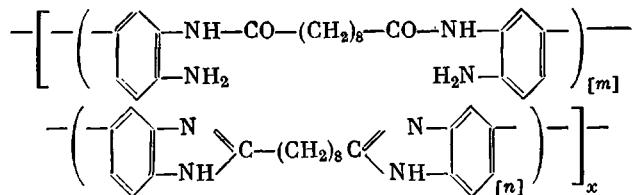
Полициклизация является одним из важнейших типов неравновесной поликонденсации. Она представляет собой двухстадийный процесс: первая стадия состоит в образовании линейного полимера, который на второй стадии претерпевает реакцию циклизации, превращаясь в циклоцепной полимер. Однако вторая стадия практически никогда не протекает полностью [2, 3]. Одной из причин этого является возрастание жесткости цепи, создающее пространственные препятствия для циклизации. Это выражается в том, что энергия активации возрастает по мере протекания циклизации, как это показано на рис. 1 [52]. Причиной этого является сохранение в циклоцепном полимере какой-то части незациклизовавшихся структур, представляющих собой аномальные звенья в составе образовавшегося разнозвенного полимера.

Так, поликонденсация ароматических бис-(*o*-диаминов) с дифениловыми эфирами ароматических дикарбоновых кислот приводит к образова-

нию полибензимидазолов [53]

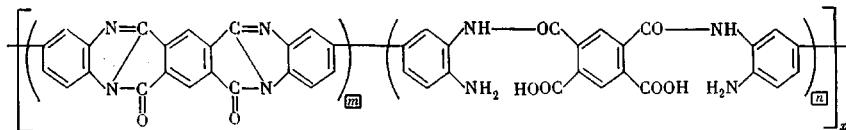


Однако получаемый по этой реакции полимер на любой ее стадии является разнозвенным, содержащим как аминоамидные, так и бензимидазольные звенья, и поэтому его строение правильнее выражать формулой [54]

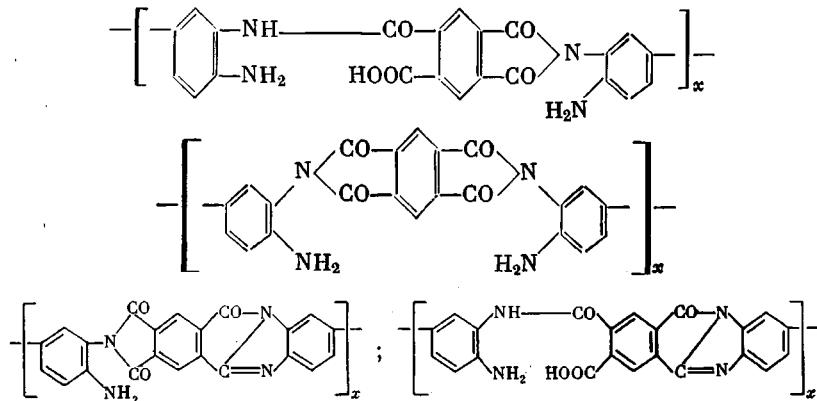


Исследование полибензимидазолов, подвергшихся дегидратации при температуре 270°, показало, что они содержат 69% бензимидазольных и 31% аминоамидных звеньев [3].

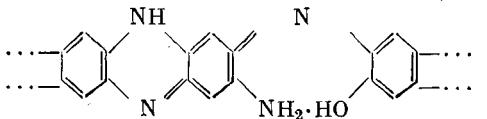
Применение термодинамического метода [55] позволило установить, что в макромолекуле пиррона содержится 66% бензоилбензимидазольных и 34% аминоамидных звеньев, представляющих собой остаток незавершенного процесса циклизации. В результате этого строение пирронов более верно выражается формулой



Конечно, следует иметь в виду, что эта формула содержит лишь две крайние структуры звена. Кроме них, могут существовать несколько промежуточных структур, образующихся по мере перехода от амидоаминокислоты к бензоилиденбензимидазолу, формулы которых приведены ниже:

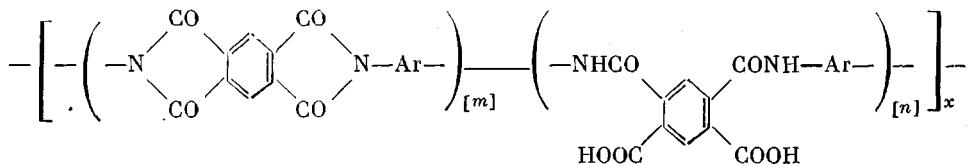


В случае лестничных полихиноксалинов, полученных Стиллом и Майнером [56] из 2,5-диокси-*n*-бензохинона и 1,2,4,5-тетрааминобензола, также было высказано предположение о неполной их циклизации, вследствие чего в цепи должны быть звенья двух типов

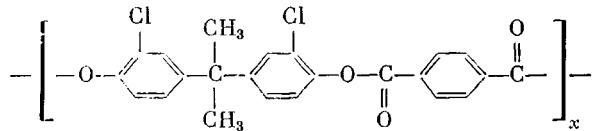


Аналогичное предположение высказали Окада и Марвел для полихиноксазинов [57] и полихиноксалинотиазинов [58].

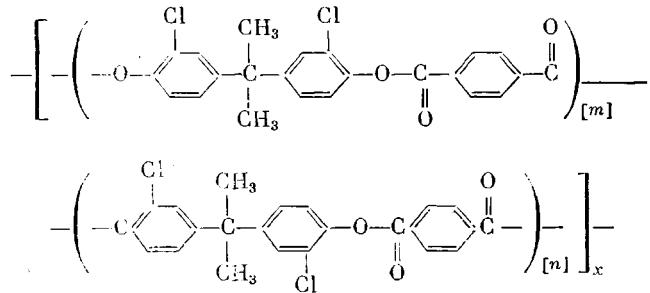
Брук [59] нашел, что полипиромеллитимид, полученный из 4,4'-диминодифенилоксида, содержал только 78% имидных звеньев, а 22% амидокислотных звеньев остались незациклизованными, поэтому правильной формулой для этого разнозвенного полимера будет следующая:



Полиарилат *bis*-(4-окси-3-хлорфенил)-2,2-пропана и терефталевой кислоты, полученный в присутствии пиридина, является кристаллическим и стереорегулярным веществом [41]. Строение этого полимера следующее:



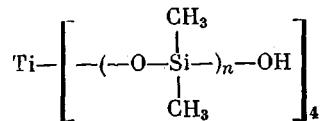
Проведение же этой реакции в присутствии триэтиламина приводит к образованию разнозвенного полимера, содержащего обе кристаллические конформации



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

В случае пространственных полимеров очень важным является обеспечение максимальной регулярности сетчатой структуры, что приводит к уменьшению разнозвенности полимеров. Это достигается применением три- и тетрафункциональных олигомеров с одннаковыми ответвлениями. Так, применение Андриановым олигомеров типа

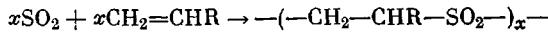




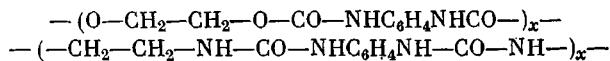
и более сложных позволило получить регулярно построенные сетчатые полимеры [60].

Разнозвенность полимеров, образующихся при совместной полимеризации и поликонденсации

При сополимеризации образуются сополимеры, содержащие различное количество чужих звеньев. Следует оговориться, что в этом случае особенно важное значение имеет не только их количество, но и расположение. При правильном чередовании различных звеньев образуется, собственно, не сополимер, а гомополимер с большой длиной звена, как например, при сополимеризации двуокиси серы с ненасыщенными соединениями

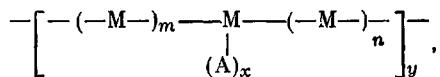


или при миграционной сополимеризации диолов или диаминов с дизоцинатами, приводящей к образованию полиуретанов или полимочевин строения



Из числа указанных выше видов сополимеров сополимеры с регулярным чередованием звеньев следует рассматривать как гомополимеры. Их строение можно выразить общей формулой $-(-\text{M}-\text{A}-)_x-$, в то время как для статистических сополимеров, являющихся разнозвенными, общей формулой, выражающей их строение, будет $-(-(M)_{[n]}-(A)_{[m]}-)_x-$, где $n=1, 2, 3$ и т. д., $m=1, 2, 3$ и т. д. и $n \neq m$. Строение блок-сополимера будет выражаться той же общей формулой при $n \neq m$ и $n > 10, m > 10$ (без квадратных скобок).

В случае привитого сополимера общая формула будет



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

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

Совместная поликонденсация, как и совместная полимеризация, приводит к образованию разнозвенных полимеров, содержащих звенья различного строения. При этом в зависимости от природы и количества взятых мономеров образуются полимеры с различной степенью дефектности макромолекул. Применение три- и более высокофункциональных мономеров позволяет получать полимеры, содержащие боковые группы и разветвления, а также спиральные трехмерные структуры.

Разнозвенность полимеров, образующихся в реакциях замещения, окисления и других превращений макромолекул

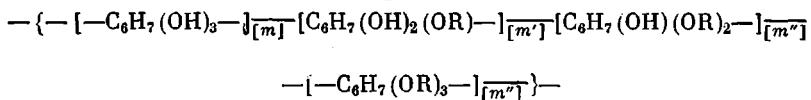
Разнозвенные полимеры могут быть получены и в результате замещения в макромолекуле гидроксильных групп, атомов водорода, галогена и других атомов или групп при реакциях галогенирования, окисления, металлизации и других. Поскольку подобные превращения никогда не про-

текают полностью, то получается разнозвенный полимер, содержащий исходные звенья наряду с конечными и промежуточными продуктами реакции замещения.

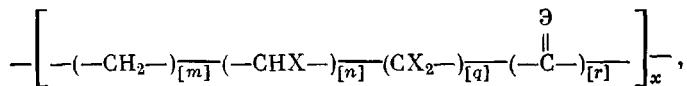
Весьма ярким примером такого рода реакций является полимеризационное замещение в гидроксильных группах целлюлозы, поливинилового спирта, крахмала и других полимеров, содержащих легко замещаемые атомы водорода, которые обычно лишь частично заменяются на разнообразные группы. В случае поливинилового спирта образуется разнозвенный полимер следующего строения [61]:



Еще более сложная картина наблюдается в случае эфиров целлюлозы где могут содержаться звенья четырех типов [62]

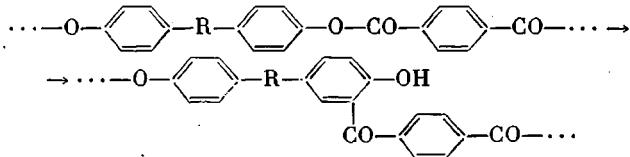


В результате замещения образуются разнозвенные полимеры, содержащие наряду с исходными звеньями моно- и дизамещенные звенья, расположенные беспорядочным образом, что можно изобразить для замещенного полиэтилена следующим образом:

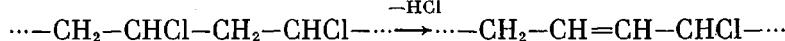


где $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{F}; \text{E}=\text{O}, \text{S}$.

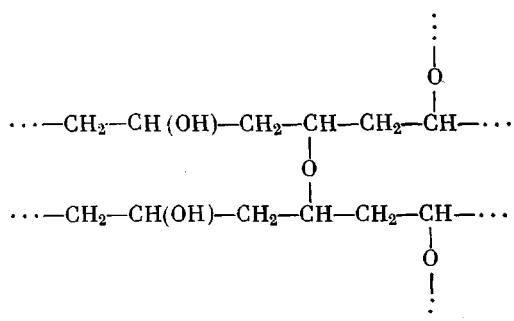
Перегруппировка Фриса протекает при освещении полиарилатов ультрафиолетовым светом или при действии аprotонных кислот [63]



Отщепление хлористого водорода от поливинилхлорида и других галогенсодержащих полимеров приводит к появлению двойных связей [64]

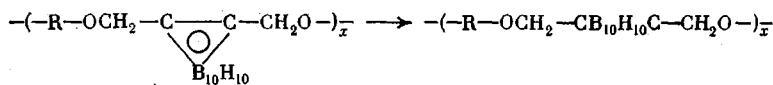


В поливиниловом спирте при дегидратации возникают спшивки за счет простых эфирных связей, и он становится нерастворимым [65]



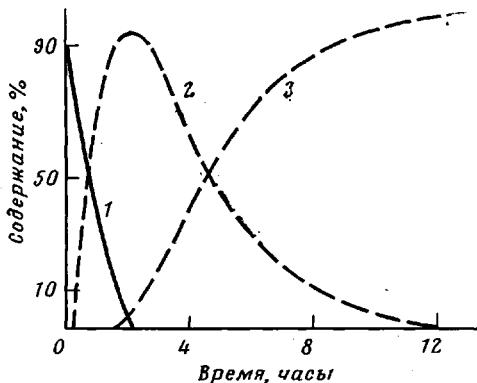
Интересным и весьма своеобразным случаем образования разнозвенного полимера, как показала Замятина, является изомеризация полиэфиров, содержащих остатки бис-оксиметил-*o*-карбона в полиэфиры бис-окси-

метил-*m*-карборана, происходящая при длительном нагревании первых в инертной атмосфере [66]

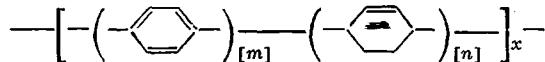


Синтез полифенилена по Марвелу [18] протекает через стадию полимеризации циклогексадиена-1,3 и последующего дегидрирования образовавшегося полициклогексена. Последняя реакция протекает неполностью

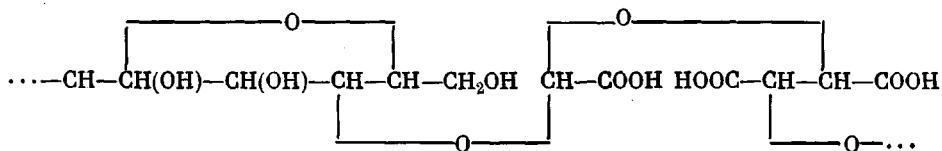
Рис. 2. Изменение состава смеси двух полимеров в процессе нагревания: 1 – гомополимеры, 2 – блок-сополимеры, 3 – статистический сополимер



и, таким образом, получается фактически не полифенилен-1,4, а разнозвенный полимер, содержащий фениленовые и циклогексеновые звенья

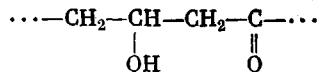


Окисление полимеров приводит к образованию разнозвенных полимеров, макромолекулы которых содержат карбоксильные, кетонные, спиртовые и другие группы, образующиеся в результате окисления звена. В окисленной целлюлозе [67]

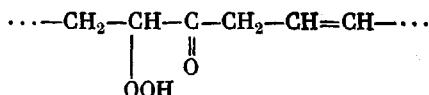


присутствуют звенья, содержащие карбоксильные группы, образовавшиеся как за счет окисления концевых первичных спиртовых групп, так и путем разрыва пиранового цикла.

Окисленный поливиниловый спирт, как показали Марвел и др. [68], содержит кетогруппы



Окисленный полиэтилен содержит гидроперекисные, кетонные группы и двойные связи [69]

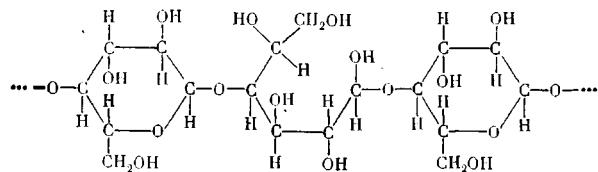


Обменные реакции двух гетероцепных полимеров интересны тем, что, наряду с образованием статистического сополимера, на первых этапах этого взаимодействия возникают блок-сополимеры [47]. В зависимости от того, на каком этапе реакции она будет остановлена, получают смесь различных сополимеров с аномальными звеньями, как показано на рис. 2.

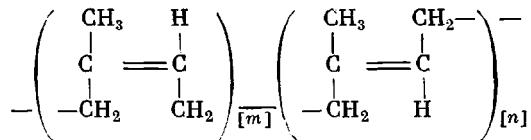
Сетка, возникающая в процессах вулканизации и им подобных реакциях спшивания полимеров, в большинстве случаев является нерегулярной, и ее возникновение обычно приводит к образованию пространственно-сплитых разнозвенных полимеров.

Образование разнозвенных полимеров в природе

В заключение остановимся на примерах разнозвенности макромолекул у природных полимеров. Паксу [70] и Стрепихеев [71] показали, что целлюлоза имеет в своем составе, наряду с циклическими, аномальные развернутые звенья



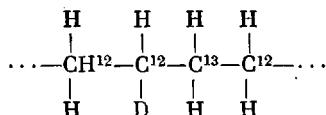
Натуральный каучук содержит 97–98% *цис*-1,4-звеньев и небольшое количество (2–3%) *транс*-звеньев иной структуры [14], что выражается формулой



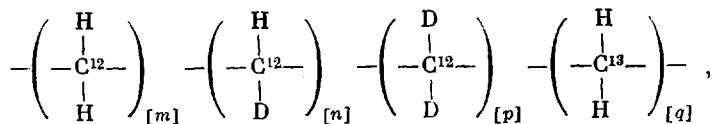
Таким образом, даже полимеры, образующиеся в живой клетке, содержат аномальные звенья и являются разнозвеными.

Разнозвенность полимеров, вызванная наличием изотопов

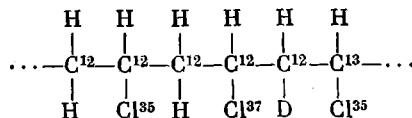
Среди рассмотренных нами различных причин, вызывающих появление аномальных звеньев и возникновение разнозвенных полимеров, некоторое значение может иметь, вероятно, и изотопный эффект. Изотопный эффект возникает вследствие того, что многие элементы, входящие в состав полимерных макромолекул, представляют собой смеси двух и более стабильных изотопов [97]. В качестве примера укажем на водород (H и D), бор (B¹⁰, B¹¹), углерод (C¹², C¹³), азот (N¹⁴, N¹⁵), кислород (O¹⁶, O¹⁷, O¹⁸), кремний (Si²⁸, Si²⁹, Si³⁰), хлор (Cl³⁵, Cl³⁷). Различные изотопы распределяются в макромолекулах статистически, и поэтому каждая макромолекула может оказаться построенной несколько иначе, чем другие [98]. Так, в случае полиэтилена возможны следующие звенья:



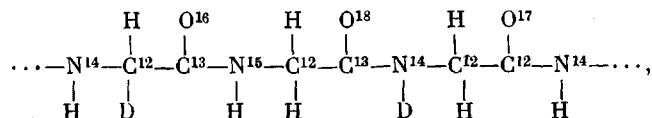
или в более общем виде



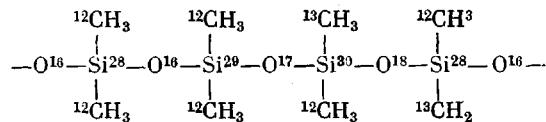
причем $m \gg n, p, q$. В поливинилхлориде возможны следующие структуры:



В полипептидах могут быть представлены такие звенья:



а в полидиметилсилоксане такие структуры:



На ряде примеров мы показали, что все известные реакции синтеза полимеров приводят к получению разнозвенных полимеров. В связи с этим интересно выяснить, как оказывается на их химических и физических свойствах присутствие аномальных звеньев. Поэтому рассмотрим, насколько существенно изменяются свойства разнозвенных полимеров в результате влияния тех нарушений регулярности цепи, которые вызывает присутствие аномальных звеньев.

Влияние разнозвенности на химические свойства полимеров

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

Уже упоминавшееся образование разветвления при радикальной полимеризации винильных соединений приводит к тому, что в макромолекуле возникают аномальные для этой структуры звенья, содержащие третичные атомы водорода и боковые ответвления. Следствием этого является понижение устойчивости к окислению, поскольку третичные атомы водорода окисляются очень легко и становятся теми точками, с которых начинаются окислительные превращения и деструкция полимера [72]. Термическая деструкция разветвленных полиэтиленов протекает значительно быстрее, чем линейных, как это видно из рис. 3 [73]. Скорость деструкции разветвленных полиэтиленов возрастает также по мере увеличения разветвленности, т. е. содержания боковых групп (рис. 4) [74]. Точно так же разветвление полимеров, содержащих ароматические циклы, понижает их термостойкость, поскольку бензольные кольца, имеющие три заместителя, легко окисляются, будучи более слабыми местами в макромолекуле.

Наличие в винильных полимерах звеньев типа «голова к голове» приводит к тому, что возникают аномальные группировки, содержащие со-

седние замещающие атомы. В случае поливинилхлорида или поливинилового спирта [68]



Влияние подобных аномальных звеньев особенно отчетливо было показано на примере исследования термостойкости полимеров винилхлорида и винилиденхлорида, которые имели расположение звеньев «голова к голове» и «голова к хвосту» [75].

Оказалось, что в первом случае распад происходил с меньшей скоростью, чем во втором (рис. 5). Хотя первый этап реакции для полимера,

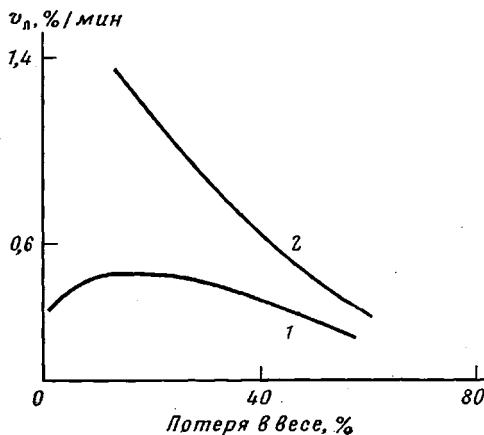


Рис. 3

Рис. 3. Скорость выделения летучих продуктов v_n при нагревании до 400° линейного (1) и разветвленного (2) полиэтилена

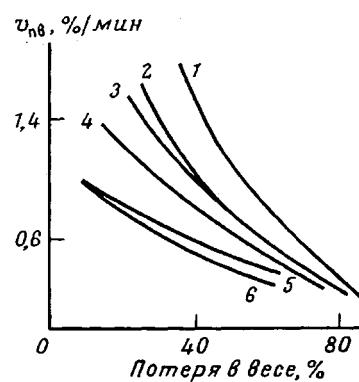
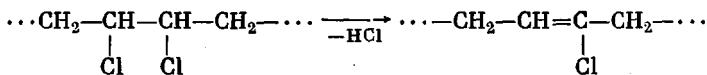


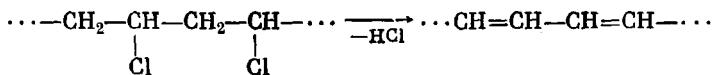
Рис. 4

Рис. 4. Скорость потери веса $v_{n\theta}$ при нагревании разветвленного полиэтилена с различным содержанием боковых групп: 1 - 8,7; 2 - 6,9; 3 - 6,0; 4 - 5,6; 5 - 3,9; 6 - 3,7%

построенного по типу «голова к голове», протекает быстрее, однако он приводит к образованию устойчивой, подобной хлоропрену, структуры



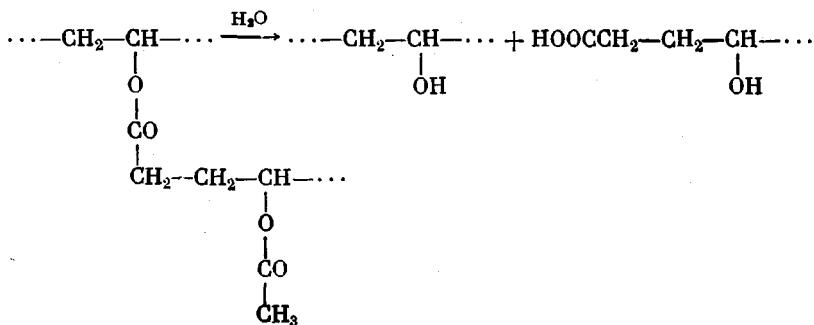
Поэтому в дальнейшем отсутствует возможность развития цепной реакции дегидрохлорирования вдоль макромолекулы. В случае же структур «голова к хвосту» процесс протекает вдоль всей цепи, приводя к полному дегидрохлорированию



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

Из-за наличия в поливинилацетате аномальных звеньев при его гидролизе происходит понижение молекулярной массы вследствие омыления

сложноэфирных связей [7]



Наличие в макромолекуле целлюлозы аномальных, более легко (по сравнению с основными) гидролизующихся группировок, облегчает ее

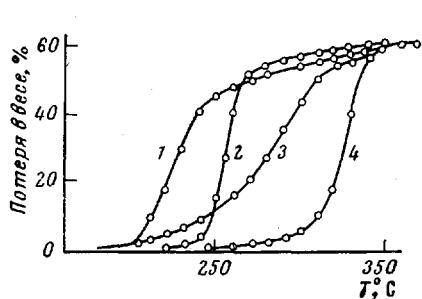


Рис. 5

Рис. 5. Термический распад поливинилиденхлорида (1, 2) и ПВХ (3, 4). Построение цепи: 1, 3 — «голова к хвосту»; 2, 4 — «голова к голове»

Рис. 6. ДТА полиамидоаминокислоты (1, 2) и пиррона (3, 4), на воздухе (1, 3), в атмосфере гелия (2, 4)

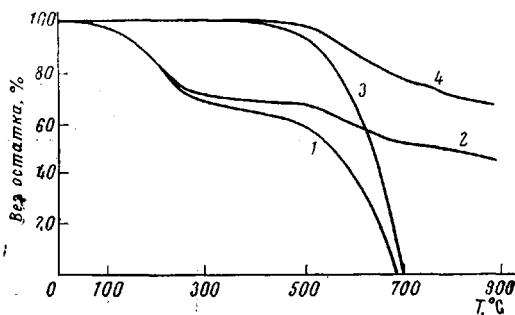
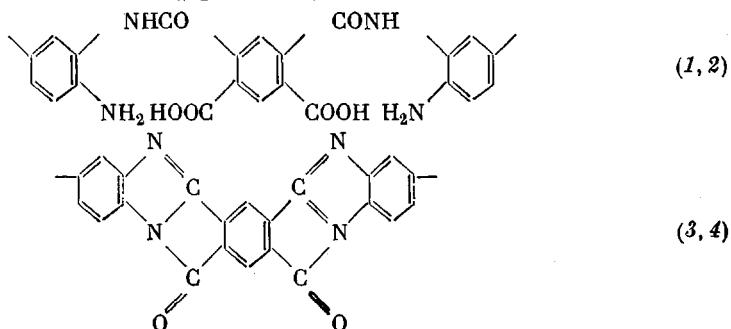


Рис. 6



деструкцию при омылении, как это показали Паксу [70] и Стрепихеев [71] (см. стр. 1198).

Повышенная скорость гидролиза целлюлозы на первой стадии обусловлена тем, что аномальные звенья представляют собой «открытые» структуры (см. стр. 1198), которые, в отличие от циклических, менее устойчивы к кислотному гидролизу.

Химическая дефектность макромолекул атактических полимеров находит свое выражение и в том, что скорости протекания химических превращений у стереорегулярных и атактических полимеров, по данным Мадорского и др., сильно отличаются [76].

Температура, при которой полимер теряет половину своего веса при нагревании в течение 35 мин. (включая нагревание до этой температуры в течение 15 мин.), составляет: для атактического полипропиленоксида 295°, для изотактического полипропиленоксида 312°, а энергия активации

этого процесса для первого составляет 20 и для второго — 45 ккал/моль [76].

Точно так же для атактического полистирола энергия активации пиролиза составляет 24,5, а для изотактического — 42 ккал/моль [77].

Наличие дефектных звеньев в макромолекуле разнозвенного полимера из-за незавершенного процесса циклизации приводит к понижению термостойкости полимера [1–3]. На рис. 6 приведены результаты ДТА пиррона и соответствующей полиаминоаминокислоты [78]. Как видно из этого

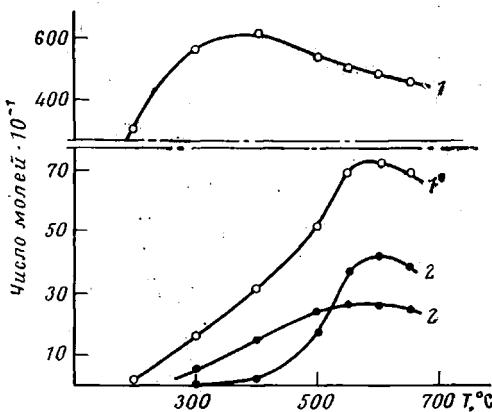


Рис. 7

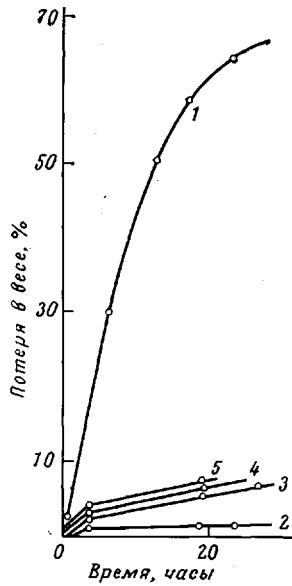


Рис. 8

Рис. 7. Выделение воды (1, 2) и углекислоты (1', 2') при пиролизе полиаминоамидокислоты (1, 1') и пиррона (2, 2'). Формулы полимеров даны в подписи к рис. 6

Рис. 8. Кинетика деструкции сополимеров метилметакрилата:
1 — ПММА; 2—5 — сополимеры с цитраконамидом (2), с метилметакриламидом (3), с метилолметакриламидом (4) и с метакриловой кислотой (5)

рисунка, полиаминоаминокислота является менее термостойким полимером, чем пиррон. Однако наблюдаемое различие может зависеть от преобладающей в первом случае реакции дегидратации. Из рис. 7, на котором показано количество выделяющейся воды и углекислоты при разных температурах, видно, что различие наблюдается как для выхода воды, так и для двуокиси углерода. Выделение двуокиси углерода из полиаминоаминокислоты не только начинается при более низкой температуре (200°), чем у пиррона (300°), но и количественно отличается, так как в первом случае количество воды гораздо больше.

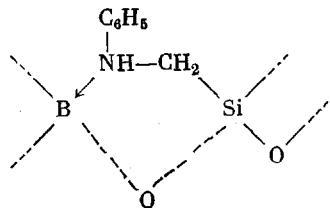
Таким образом, дефектность полимерной структуры, состоящая в наличии аномальных звеньев, является одной из причин понижения термостойкости полимеров [3, 78, 79].

Полифенилен, полученный по Марвелу [18] путем дегидрирования полициклогексена-1,4, имеет низкую термостойкость, что обусловлено наличием неполностью ароматизированных циклогексеновых звеньев.

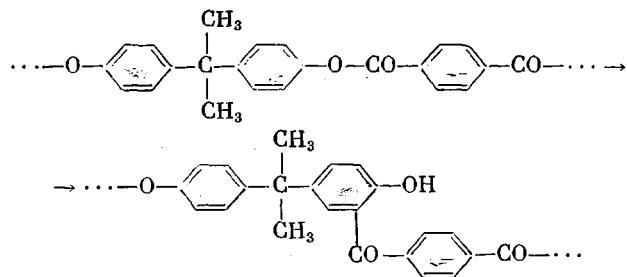
Наличие аномальных группировок весьма существенно влияет на скорость термической деполимеризации винильных полимеров, как показали на ряде полимеров Долгоцлоск и другие исследователи [80]. Их присутствие в большинстве случаев существенно замедляет скорость деполимеризации (рис. 8).

В силу этого сополимеры формальдегида также являются более термостойкими, чем гомополимеры [81], а полисульфениленсилоксаны термически устойчивее, чем полисилоксаны [82]. В этих случаях присутствие чужих звеньев играет положительную роль, повышая термическую устойчивость полимеров.

Большое значение для понимания роли аномальных звеньев имеют работы Андрианова, показавшего существенное изменение свойств полимеров при введении в их состав небольших количеств «легирующих» добавок [83]. Так, на примере полибороргансилоксанов Андрианов показал [84], что наличие фениламинометильных групп, связанных с кремнием, весьма сильно увеличивает гидролитическую стойкость сополимера вследствие образования донорно-акцепторной связи между бором и азотом



Аналогичная картина наблюдается в случае «самозащищающихся» полимеров [63]. Самозащищающиеся полиарилаты под влиянием облучения или при действии катализаторов претерпевают перегруппировку Фрица, в результате которой, как показали Виноградова и др. [49, 63], возникают оксибензофеноновые звенья



Влияние разнозвездности на физические свойства полимеров

Физические свойства полимеров также весьма чувствительны к присутствию аномальных звеньев, которые обычно нарушают упаковку полимерных цепей, чем мешают их кристаллизации и созданию наиболее плотных структур. Это очень существенно, поскольку структура полимеров является фактором, определяющим физические и, особенно, механические свойства полимеров [85]. Присутствие аномальных звеньев понижает механическую прочность волокон, пленок и других изделий из данного полимера, повышает растворимость, понижает температуры плавления и размягчения, т. е. понижает теплостойкость полимеров. Ниже будут приведены примеры, иллюстрирующие эти зависимости.

В противоположность этому, бездефектные полимеры, не содержащие аномальных звеньев, должны, очевидно, обеспечивать более плотную упаковку цепей, легкую кристаллизацию полимера, большую прочность волокон, пленок и других изделий, высокую теплостойкость и плохую растворимость. Престон [86] показал, что волокна из сополимеров регулярного строения имеют более высокую механическую прочность, чем волокна из статистических сополимеров с более дефектными разнозвездными макромолекулами. Об этом же свидетельствует влияние боковых групп на

свойства полимеров. На рис. 9 показано, как зависит температура плавления полиметиленов от количества боковых метильных и этильных групп. С повышением содержания боковых групп температура плавления понижается [87]. Причем этильные группы более эффективны в этом отношении, чем метильные.

Физические свойства полиэтилена различной разветвленности заметно отличаются, так как разветвленность полиэтилена вызывает понижение температуры плавления, плотности и кристалличности полимера.

Влияние аномальных звеньев особенно ярко проявляется для полимеров бутадиена и изопрена. *Цис*-1,4-полимеры обладают наиболее высокой

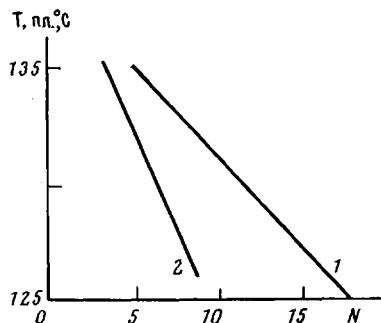


Рис. 9

Рис. 9. Температура плавления полиметиленов с различным содержанием метильных (1) и этильных (2) групп. N — число боковых групп на 1000 атомов С

Рис. 10. Зависимость температуры стеклования от состава сополимеров

1 — метилметакрилат со стиролом; 2 — акрилонитрила с метилметакрилатом; 3 — стирола с метилметакрилатом; 4 — метилметакрилата с акрилонитрилом; 5 — винилхлорида с акрилонитрилом; 6 — винилхлорида с винилацетатом; 7 — метилметакрилата с бутилакрилатом; 8 — этилметакрилата с бутилакрилатом; 9 — бутилакрилата с этилметакрилатом; 10 — бутилметакрилата с метилакрилатом; 11 — метилакрилата с бутилметакрилатом. m — содержание первого мономера в сополимере (вес. %)

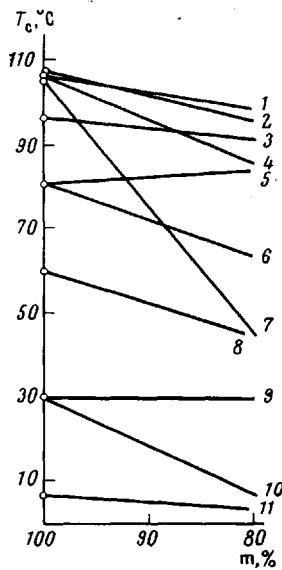


Рис. 10

эластичностью. Наличие *транс*-1,4-, а также 1,2-звеньев отрицательно влияет на эти свойства.

В пользу сказанного могут свидетельствовать и данные по зависимости температурных характеристик полимера, т. е. теплостойкости от степени разнозвенности его структуры. Так, температура стеклования и плавления у сополимеров существенным образом зависит от количества второго мономера, введенного в состав сополимера [88—90]. Если ограничиться рассмотрением только тех сополимеров, которые содержат лишь небольшие количества второго мономера, то наблюдается достаточно ясная закономерность, представленная на рис. 10 [88] и 11 [89, 90].

В большинстве случаев наблюдается понижение температур стеклования и плавления по мере увеличения содержания второго мономера, т. е. по мере повышения количества аномальных звеньев в полимерной цепи.

На рис. 12 приведена схема, показывающая, как влияет аномальное звено, содержащее боковую группу или разветвление, на упорядочение макромолекул. Естественно, что пространственное влияние заместителя

будет пропорционально его величине, однако конечный эффект будет зависеть также и от количества и расположения аномальных звеньев [3].

Ярким примером огромного влияния стереохимии звеньев на свойства полимера могут служить полиамиды, полученные из *цис*- и *транс*-изомерных *n*-циклогексилендиаминов и дикарбоновых кислот. На рис. 13 приведено изменение температур плавления смешанных полиамидов себациновой и адипиновой кислот, содержащих различные количества *цис*- и *транс*-изомерных диаминов [91].

Разнозвенность макромолекул является также важным фактором, определяющим способность полимеров к кристаллизации. Чем большей

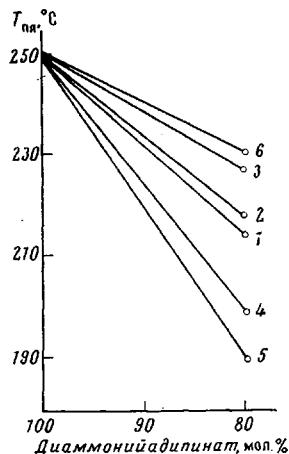


Рис. 11

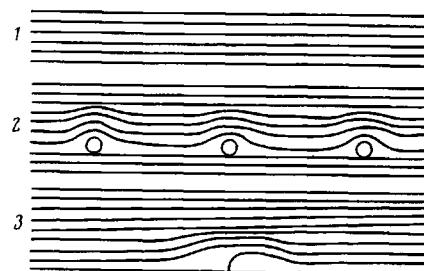


Рис. 12

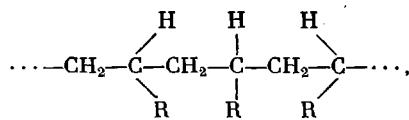
Рис. 11. Зависимость температуры плавления сополиамидов, полученных из гексаметилендиаммонийадипината и следующего мономера:

1 — гексаметилендиаммонийазелайнат, 2 — гексаметилендиаммонийсебацинат, 3 — гексаметилендиаммонийпимелинат, 4 — *m*-фенилендиаммонийадипинат, 5 — *m*-толуилендиаммонийадипинат, 6 — ω -аминоэнантовая кислота

Рис. 12. Схема, показывающая влияние разнозвенности макромолекул на их упорядочение: 1 — бездефектные; 2 — макромолекулы с боковыми группами; 3 — с разветвлениями

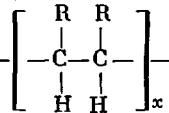
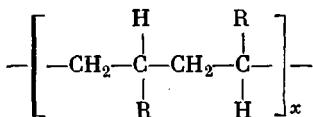
разнозвенностью характеризуется данный разнозвенный полимер, т. е. чем больше в нем аномальных звеньев и чем беспорядочнее они расположены, тем менее выражена его способность кристаллизоваться при прочих равных условиях.

Имеется ряд полимеров, которые до сих пор не удалось превратить в кристаллическое состояние. Среди них в первую очередь следует назвать атактические полимеры стирола, метилметакрилата, пропилена, поливинилхлорида и др. Они являются аморфными веществами, вследствие беспорядочного расположения *d*- и *l*-звеньев в макромолекулах. В этом смысле они также являются статистическими сополимерами стереоизомерных *d*- и *l*-форм звеньев. Однако эти же звенья, будучи расположены в порядке того или иного правильного чередования, дают хорошо кристаллизующиеся изотактические гомополимеры

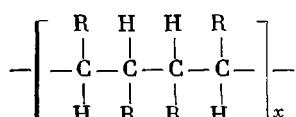


а также регулярный синдиотактический сополимер *d*- и *l*-форм, который, однако, можно рассматривать также и как гомополимер с более длинным

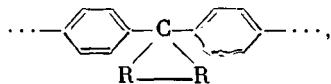
звеном



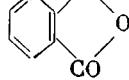
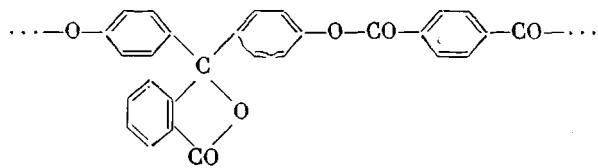
Точно так же *трео*-дизотактический $\left[\begin{array}{c} \text{H} & \text{R} \\ | & | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | & | \\ \text{P} & \text{H} \end{array} \right]_x$ и *эритро*-дизотактический $\left[\begin{array}{c} \text{R} & \text{R} \\ | & | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | & | \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_x$ полимеры являются гомополимерами, в то время как дисиндиотактический полимер можно рассматривать либо как сополимер двух различных звеньев, либо как гомополимер с одним, но более длинным звеном



Влияние строения звена на способность к кристаллизации проявляется и в ряде поликонденсационных полимеров. Так, полиарилаты, являющиеся полиэфирами бисфенолов и дикарбоновых кислот, содержащих циклы, включающие центральный атом углерода типа

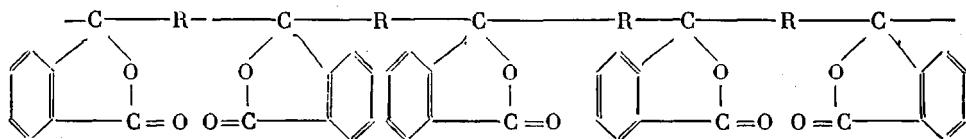


относятся к наиболее интересным «кардовым» полимерам [92]. Они построены по принципу монисто, т. е. в каждом звене содержится атом углерода, одновременно входящий в состав полимерной цепи и бокового цикла. В зависимости от строения, эти полиарилаты являются кристаллическими или аморфными. Полиарилаты фенолфталеина следующего строения:



являются аморфными, не кристаллизующимися полимерами [93]. Для объяснения этой особенности выдвинуто предположение о том, что их строение подобно строению атактических полимеров, т. е. подобно атактическим полимерам они имеют статистическое расположение несимметричного заместителя (фталидной группы) в звене такого полиарилата, являющегося разнозвенным.

Следующая схематическая формула показывает строение «атактического» полиарилата фенолфталеина [3]:



В определенных условиях, вероятно, можно достичнуть стереорегулярного расположения этого заместителя, что приведет к образованию кристаллического полиарилата фенолфталеина. В пользу этого предположения свидетельствует обнаруженная нами [93] способность к кристаллизации у полиарилатов с симметричным циклическим боковым заместителем

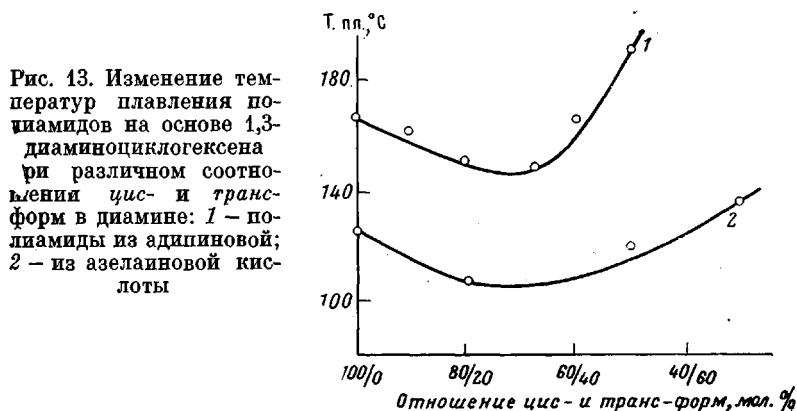
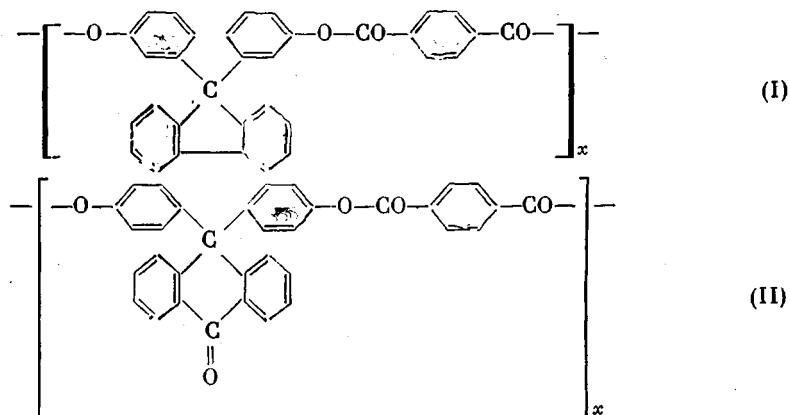
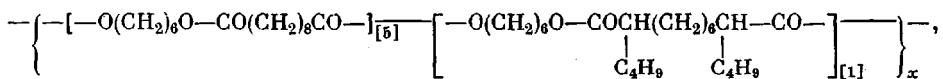


Рис. 13. Изменение температур плавления полиамидов на основе 1,3-диаминоциклогексана при различном соотношении цис- и транс-форм в диамине: 1 — полиамиды из адипиновой; 2 — из азеланиновой кислоты

кардового типа. Примерами подобного рода являются полиарилаты на основе 9,9-бис-(4-оксифенил)флуорена (I) и 9,9-бис(4-оксифенил)антрона-10 (II)



Эти полиарилаты, в отличие от полиарилатов фенолфталеина, являются кристаллическими веществами [94]. Точно так же Батцер [95] показал, что полигексаметилен- α,α' -дибутилсебацинат не кристаллизуется, в отличие от кристаллического полигексаметиленсебацината. Причина этого заключается также в том, что полигексаметилен- α,α' -дибутилсебацинат является разнозвездным атактическим полимером, поскольку исходная кислота взята в рацемической форме, и полимер имеет нерегулярное расположение боковых бутильных групп. Соополимер, полученный из себациновой и α,α' -дибутилсебациновой кислот



начинает кристаллизоваться лишь при соотношении этих кислот 5 : 1, что соответствует содержанию одной бутильной группы на каждые 54 атома цепи полимера. Очевидно, в этом случае наличие аномальных звеньев становится достаточно малым, чтобы не мешать кристаллизации полиэфира.

Плотность полимеров существенно изменяется с увеличением дефектности макромолекул; с повышением содержания аномальных звеньев она обычно уменьшается. Аналогично влияет наличие разветвлений. Так, не имеющий разветвлений полиметилен имеет плотность 0,971, малоразветвленный полиэтилен низкого давления — 0,950—0,960, а сильно разветвленный полиэтилен высокого давления 0,920—0,930 [87].

Растворимость полимеров также весьма чувствительна к наличию аномальных звеньев в макромолекуле. Обычно повышение содержания аномальных звеньев и их беспорядочное расположение повышает растворимость полимера.

Повышение растворимости наблюдается также у многих сополимеров. Обычно гомополиамиды растворяются лишь в кислотах, фенолах и амидах кислот, а их сополимеры — смешанные полиамиды — растворяются даже в водном спирте. На рис. 14 показано, как изменяется растворимость смешанных полиамидов с изменением их состава [96].

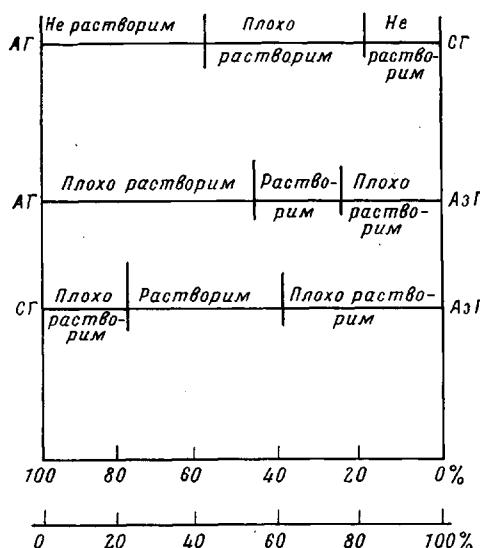


Рис. 14. Влияние состава сополимеров на их растворимость в этаноле. Обозначения — см. рис. 11. На оси абсцисс отложено содержание компонентов, мол. %

Возникновение аномальных звеньев происходит не только в процессах полимеризации и поликонденсации, но и в реакциях совместной полимеризации и поликонденсации, а также в процессе синтеза полимеров в живой клетке. Различные реакции замещения в полимерной цепи также приводят к появлению аномальных звеньев и образованию разнозвездных полимеров.

В связи с этим возможность влиять на количество возникающих при этом аномальных звеньев и их распределение по цепи является одной из важнейших задач синтетической полимерной химии.

Исходя из приведенных данных, можно сделать вывод о том, что практически все реальные полимеры являются разнозвездными, а полимеры однотипнозвездные, т. е. не содержащие аномальных звеньев, являются редким исключением. Отсюда возникает необходимость учитывать это при рассмотрении проблемы связи строения полимеров с их свойствами, так как представление о разнозвездных полимерах как об основном виде полимерных структур приобретает принципиальное значение для химии полимеров. Вместе с тем актуальной является задача синтеза полимеров, не содержащих аномальных звеньев и представляющих данную структуру в наиболее «чистом» виде. Свойства таких полимеров будут характеризовать предельные значения физических и химических свойств и позволят уточнить зависимость свойств данной полимерной структуры от ее строения.

В заключение следует подчеркнуть, что разнозвездность полимеров может играть как положительную, так и отрицательную роль, приводя как

Заключение

В результате рассмотрения многих реакций синтеза полимеров было обнаружено, что каждая из них сопровождается различными побочными превращениями. При этом в макромолекуле образуются аномальные звенья, приводящие к возникновению разнозвездных полимеров.

к понижению, так и к улучшению комплекса свойств полимеров. Поэтому в одних случаях разнозвеные полимеры будут иметь более низкие характеристики, а в других — более высокие. Это обстоятельство лишний раз подчеркивает универсальность явления разнозвенности и необходимость его детального изучения. Это позволит поставить его на службу синтеза полимеров путем сознательного варьирования разнозвенности полимерных структур с целью изменения их свойств в желаемом направлении.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Тезисы доклада Международного микросимпозиума по поликонденсации, Киев, 1971.
2. В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A15, 298, 1973.
3. В. В. Коршак, Успехи химии, 42, 695, 1973.
4. M. J. Roedel, J. Amer. Chem. Soc., 75, 6110, 1953.
5. M. J. Wisotsky, A. E. Kober, I. A. Zlochower, Polymer Preprints, 11, 1035, 1970.
6. D. C. Smith, Industr. and Engng Chem., 48, 1161, 1956.
7. H. W. Melville, P. R. Sewell, Makromolek. Chem., 32, 139, 1959.
8. В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии, «Наука», 1965, стр. 51.
9. G. Natta, J. Polymer Sci., 16, 143, 1955.
10. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, В сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», 1968, стр. 69.
11. Г. П. Белоновская, Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 67.
12. С. В. Лебедев, Избранные труды по органической химии, Изд-во АН СССР, 1958, стр. 347.
13. А. И. Якубчик, А. А. Васильев, В. М. Жабина, Ж. прикл. химии, 17, 107, 1944.
14. I. Kuntz, Chem. Engng Progr., 58, 76, 1962.
15. А. А. Коротков, К. Е. Пиогровский, Д. П. Ферингер, Докл. АН СССР, 110, 89, 1956.
16. Л. М. Варданян, Нго Зуй Кыонг, Ю. В. Коршак, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., B13, 19, 1971.
17. Е. И. Тинякова, Т. Г. Журавлева, Т. Н. Куреньгина, Н. С. Кирикова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 144, 592, 1962.
18. C. S. Marvel, G. E. Hartzell, J. Amer. Chem. Soc., 8, 448, 1959.
19. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, М. Е. Вольпин, И. С. Коломников, Докл. АН СССР, 201, 112, 1971.
20. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, П. Ш. Буренко, Высокомолек. соед., 5, 1597, 1963.
21. А. П. Супрун, А. С. Шашаков, Т. А. Соболева, Г. С. Семин, Т. Т. Васильева, Г. П. Долгатина, Т. А. Бабушкина, Докл. АН СССР, 173, 1356, 1967.
22. C. Aso, Y. Aito, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1426, 1962; Makromolek. Chem., 58, 195, 1962.
23. G. Natta, G. Mazzanti, G. F. Pregaglia, M. Binaghi, M. Cambini, Makromolek. Chem., 51, 148, 1962.
24. Ю. В. Митин, Ю. Н. Сазонов, Г. П. Власов, М. М. Котон, Высокомолек. соед., 2, 716, 1960.
25. Н. С. Ениколопян, В сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», 1968, стр. 224.
26. N. Eda, N. Dokosy, M. Kurichara, T. Asachara, Kobunsi Kagaku, 27, 433, 1970.
27. H. Staudinger, E. Dreher, Liebigs Ann. Chem., 517, 73, 1935.
28. J. P. Kennedy, J. Polymer Sci., A2, 5171, 1964.
29. А. В. Топчев, Б. А. Кренцель, И. Ф. Богомолов, Ю. Я. Гольдфарб, Докл. АН СССР, 111, 121, 1956.
30. S. Yuguchi, M. Imamoto, J. Polymer Sci., B2, 1035, 1964.
31. J. P. Kennedy, J. J. Elliott, W. Naegele, J. Polymer Sci., A2, 5029, 1964.
32. N. Grassie, W. W. Kern, Trans. Faraday Soc., 55, 1050, 1959.
33. J. C. Salamone, B. Snider, W. L. Fritch, Polymer Preprints, 11, 652, 1970.
34. В. А. Кабанов, Д. А. Топчев, Полимеризация ионизующихся мономеров, «Наука», 1975, стр. 187.
35. C. S. H. Chen, N. Colthup, W. Deichert, R. L. Webb, J. Polymer Sci., 45, 247, 1960.
36. H. Beck, F. Plümer, Plaste und Kautschuk, 17, 80, 1970.
37. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Равновесная поликонденсация, «Наука», 1968.
38. В. В. Коршак, Pure Appl. Chem., 12, 101, 1966.
39. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Неравновесная поликонденсация, «Наука», 1972.
40. R. C. Schulz, Faserforsch. und Textiltechn., 22, 245, 1971.
41. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, А. В. Васильев, А. А. Аскадский, Т. А. Бабушкина, Г. Л. Слонимский, Г. К. Семин, Ю. К. Годовский, Е. С. Оболонькова, Высокомолек. соед., A16, 291, 1974.

42. J. R. Winfield, J. T. Dickson, Англ. пат. 578079, 1946; Chem. Zbl., 118, 1813, 1947.
 43. H. Staudinger, H. Schmidt, J. prakt. Chem., 155, 129, 1940.
 44. З. Ордельт, Высокомолек. соед., 4, 1110, 1962.
 45. Y. Tsuzuki, Bull. Chem. Soc. Japan, 10, 17, 1935.
 46. G. Champetier, Chem. Ind., 88, 599, 1962.
 47. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Лу И-нань, Высокомолек. соед., 2, 984, 1960.
 48. P. R. Thomas, Kurzmitteilungen, Symposium über Makromoleküle in Wiesbaden, Bundesrepublik Deutschland, 1959, Sektion IV, Vortrag IV, Verlag Chemie, 1959.
 49. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. А. Силинг, Высокомолек. соед., 8, 1608, 1966.
 50. H. Schnell, Angew. Chemie, 68, 633, 1956.
 51. Д. Г. Вальковский, С. Л. Сосин, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 1319.
 52. В. В. Коршак, Г. Л. Берестенева, И. П. Брагина, Высокомолек. соед., A14, 1036, 1972.
 53. H. Vogel, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., 50, 511, 1961.
 54. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, А. А. Изынцев, Т. Н. Шишкова, Высокомолек. соед., 6, 901, 1964.
 55. И. Ю. Рабинович, А. П. Мочалов, Л. И. Павлинов, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, Докл. АН СССР, 198, 597, 1971.
 56. J. K. Stille, E. Matzen, J. Polymer Sci., B4, 39, 1966.
 57. R. Wolf, M. Okada, C. S. Marvel, Там же, 6, A-1, 1503, 1968.
 58. M. Okada, C. S. Marvel, Там же, стр. 1259.
 59. S. D. Bruck, Polymer, 6, 49, 1965.
 60. К. А. Андрианов, Докл. АН СССР, 140, 1310, 1961.
 61. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, Изд-во АН СССР, 1960, стр. 272.
 62. З. А. Роговин, Химия целлюлозы, «Химия», 1972, стр. 248.
 63. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. А. Силинг, С. Р. Рафиков, З. Я. Фомина, В. В. Родз, J. Polymer Sci., 7, A-1, 157, 1969.
 64. В. В. Коршак, В. А. Замятин, Ж. прикл. химии, 14, 809, 1941.
 65. В. В. Коршак, В. А. Замятин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1946, 106.
 66. В. А. Замятин, Диссертация, 1970, стр. 121.
 67. З. А. Роговин, Химия целлюлозы, «Химия», 1972, стр. 202.
 68. C. S. Marvel, C. E. Denon, J. Amer. Chem. Soc., 60, 1045, 1938.
 69. F. M. Rugg, J. J. Smidt, R. G. Bacon, J. Polymer Sci., 13, 535, 1954.
 70. E. Pacsu, J. Polymer Sci., 2, 565, 1947.
 71. А. А. Стрепихеев, Докл. АН СССР, 67, 471, 1949.
 72. H. C. Beachell, G. W. Tarbet, J. Polymer Sci., 45, 451, 1960.
 73. L. A. Wall, S. Straus, J. Polymer Sci., 44, 313, 1960.
 74. Л. Уолл, С. Страус, В сб. Полиэтилен и другие полиолефины, «Мир», 1964, стр. 392.
 75. N. Murayama, Y. Amagi, J. Polymer Sci., B4, 115, 1966.
 76. S. L. Madorsky, S. Straus, J. Polymer Sci., 36, 183, 1959.
 77. H. H. G. Jellinek, The Stereochemistry of Macromolecules, New York, 1968, p. 389.
 78. В. В. Коршак, Ю. Е. Дорошенко, В. А. Хомутов, Высокомолек. соед., A15, 2020, 1973.
 79. В. В. Коршак, Химическое строение и температурные характеристики полимеров, «Наука», 1970, стр. 376.
 80. Г. П. Белоновская, С. Е. Бреслер, Б. А. Долгоплоск, А. Т. Осьминская, А. Г. Попов, Докл. АН СССР, 128, 1179, 1959.
 81. V. Jaacks, Makromolek. Chem., 84, 250, 1965.
 82. T. Wada, M. Ishizaka, I. Iwamatsu, K. Kawazumi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 66, 631, 1963.
 83. К. А. Андрианов, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 123.
 84. К. А. Андрианов, В. С. Тихонов, А. М. Хананашили, Ханъ Энъ-цзе, Ханъ Шу-юй, Пласт. массы, 1962, № 12, 25; Итоги науки, Химич. науки, 8. Химия и технол. синтетич. высокомол. соед. Гетероцепные полимеры, «Наука», 1966, стр. 51.
 85. K. E. Perepelkin, Faserforsch. und Textiltechn., 22, 171, 1971.
 86. J. Preston, Там же, 22, 153, 1971.
 87. B. Ke, J. Polymer Sci., 61, 47, 1962.
 88. Karl-Heinz Illers, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 70, 353, 1966.
 89. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 163, 550.
 90. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 100.
 91. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, З. В. Романова, Высокомолек. соед., 1, 521, 1959.
 92. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Успехи химии, 42, 1225, 1973.
 93. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 4, 339, 1962.
 94. С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе, А. И. Мжельский, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A11, 27, 1969.
 95. H. Batzer, Makromolek. Chem., 10, 13, 1953.
 96. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 344.
 97. К. Неницеску, Общая химия, «Мир», 1968, стр. 755.
 98. В. В. Коршак, Разновидность полимеров, «Наука», 1977.