

УДК 541.64:539.199

## ХИМИЧЕСКИЕ ИНДИВИДЫ И РАЗНОЗВЕННОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Коршак В. В., Козырева Н. М., Коршак Ю. В.

Рассмотрены понятия о химическом индивиде и разнозвенности полимеров. Показано, что полимеры представляют смеси макромолекул различного размера и состава и поэтому не являются химическими индивидами. Однако каждая такая смесь состоит из большого количества химических индивидов, являющихся полимергомологами и содержащих в своем составе разнозвенные цепи. Разнозвенность полимеров обусловливается наличием побочных реакций и содержанием стабильных изотопов, статистически распределенных по цепи макромолекулы. Процессы синтеза полимеров путем полимеризации, поликонденсации и модификации представляют комплексы разнообразных реакций, определяющих возникновение разнозвенности полимеров. Показано преобладающее количество полимеров по сравнению с низкомолекулярными органическими и неорганическими соединениями. Предложена рациональная номенклатура для гомологически-однородных полимеров (макромеров).

Существенное отличие полимерной науки от всей остальной химии заключается в том, что ряд принципиальных понятий, лежащих в ее основе, значительно отличается от понятий низкомолекулярной химии. К их числу принадлежит прежде всего понятие о химическом индивиде и разнозвенности полимеров.

Под термином химический индивид понимается фаза, состоящая из одного вида вещества (химического элемента или химического соединения) [1]. Обычно под этим понимают химически чистые вещества — элементарные простые тела и химические соединения, состоящие в пределе на 100% из атомов или молекул определенного вида и обладающие индивидуальным комплексом постоянных свойств.

Химические индивиды представляют системы, отличные от механических смесей веществ, так же как и такие однородные фазы, как растворы, которые состоят из смесей различных химических индивидов [2].

В химии высокомолекулярных соединений под химически чистым веществом прежде всего понимают смеси полимергомологов, которые построены из одинаковых повторяющихся звеньев и различаются только степенью (коэффициентом) полимеризации [3]. Таким образом, химически чистый полимер, как мы видим, не является химическим индивидом в соответствии с принятым определением [1]. Дело в том, что полимер представляет смесь макромолекул, хотя и не содержащую примесей иного состава. В соответствии с этим и название полимеров, и весь комплекс характеризующих их свойств в настоящее время относят к такой смеси полимергомологов или к более сложной системе. Более сложными системами являются различные сополимеры, получаемые из двух и более мономеров или из смесей полимеров друг с другом, или смесей полимеров с мономерами. В этих системах мы встречаемся с явлением разнозвенности, которое вносит свой существенный вклад в эту картину. В случае гомополимеров мы имеем дело со смесями однородно построенных соединений (разнозвенных полимеров), а в случае сополимеров эти смеси образуются из разнородно построенных веществ (разнозвенные полимеры) [4].

Разнозвенные полимеры образуются главным образом в результате протекания различных побочных реакций, приводящих к возникновению боковых алкильных групп, двойных связей и других аномальных групп-

Комплекс поликонденсационных реакций	Нормальные поликонденсационные реакции	Начало роста цепи
		Рост цепи
		Остановка роста цепи
Побочные реакции и иные причины, приводящие к образованию разнозвенных полимеров		Разветвление макромолекул
		Частичная изомеризация звеньев
		Совместная поликонденсация
		Неполная циклизация в полигетероариленах
		Нерегулярное структурирование макромолекул
		Различное сочетание несимметричных звеньев
		Пространственная неупорядоченность звеньев
		Дегидрирование, дегидратация, дегидрохлорирование мономеров и полимеров
		Изомеризация мономера
		Присоединение к кратным связям ненасыщенных мономеров и полимеров
		Конкурентные реакции поликонденсации различных функциональных групп полифункциональных мономеров
		Неравномерность введения мономеров в реакцию
		Программированная поликонденсация
		Нарушение природных программированных процессов поликонденсации (информационные ошибки)
		Статистическое распределение атомов стабильных изотопов в макромолекулах полимеров
		Другие побочные реакции

Схема 1

ровок, а также различного пространственного расположения атомов и групп [5, 6].

Все известные в настоящее время полимеры являются разнозвенными, поскольку применяемые для их синтеза реакции сопровождаются побочными превращениями, приводящими к образованию различных аномальных групп разнообразной химической природы. Так, в случае процессов поликонденсации наряду с тремя нормальными реакциями синтеза протекают многочисленные побочные реакции (схема 1).

В случае полимеризации также имеет место комплекс полимеризационных реакций, из которых только три являются нормальными синтетическими, а остальные приводят к образованию аномальных звеньев и возникновению разнозвенности (схема 2).

При синтезе полимеров путем модификации полимеров также возникает комплекс модификационных реакций, в котором часть является нормальными, а большая часть побочными, приводящими к образованию разнозвенных полимеров. Побочными являются главным образом реакции неполного превращения (схема 3).

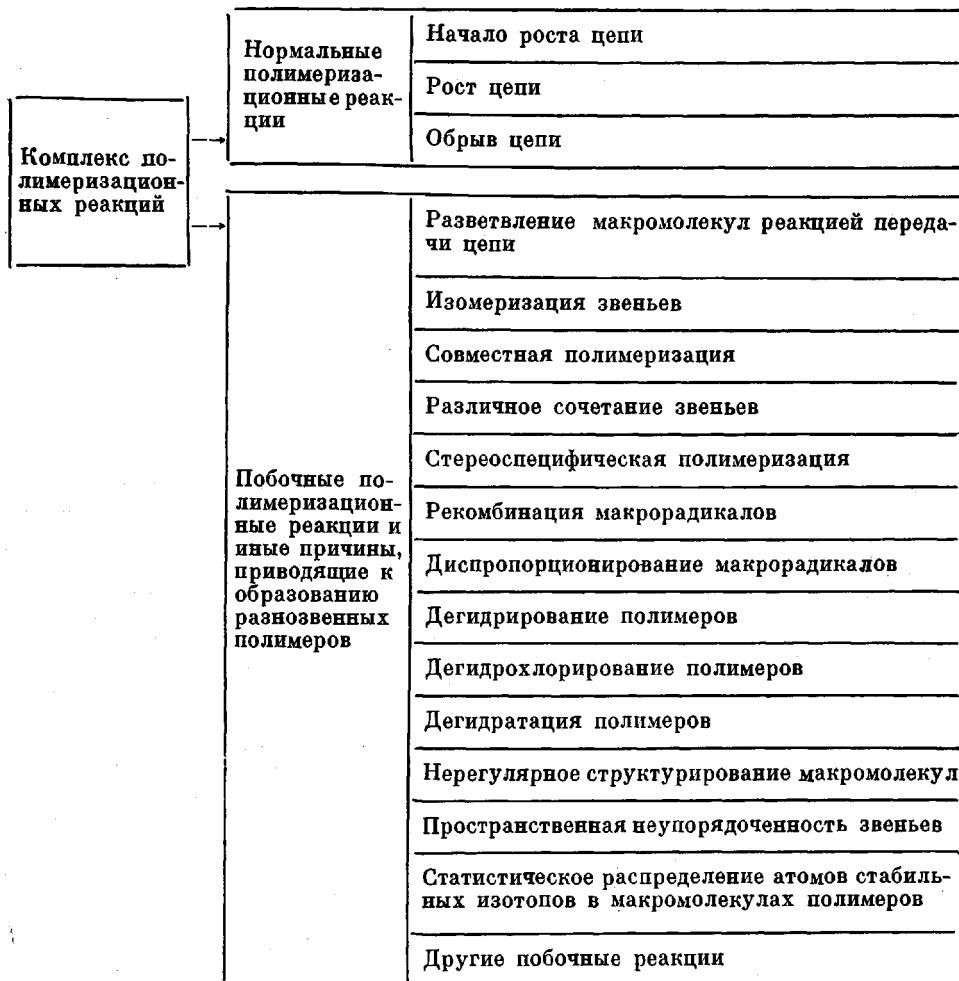
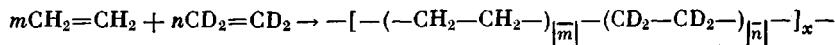


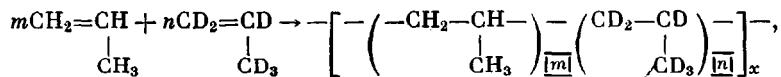
Схема 2

Среди общих причин возникновения разнозвездности весьма существенный фактор — наличие статистически-расположенных атомов изотопов полимерообразующих элементов [4–6]. К их числу принадлежат элементы, приведенные в табл. 1.

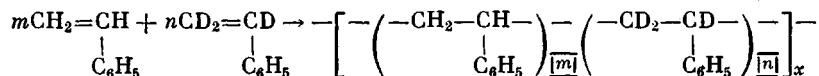
Влияние изотопов особенно отчетливо было показано на примере сополимеров этилена, пропилена и стирола с дейтерированными в различной степени этиленом, пропиленом и стиролом. В случае этилена и дейтероэтилена реакция протекала по уравнению [5–7]



Сополимеры пропилена и дейтеропропилена получали по реакции [7]



стирола и дейтерированных стиролов — по реакции [8–12]



Во всех исследованных случаях у полученных сополимеров наблюдалось отчетливое влияние содержания изотопов водорода на свойства.

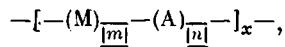
Таким образом, на основании изложенного выше можно сделать вы-



Схема 3

вод о том, что понятие о химическом индивиде в том виде, как оно сформулировано ранее, нельзя отнести к обычным высокомолекулярным соединениям, поскольку они представляют смеси полимергомологов, отличающихся величиной своих макромолекул, и кроме того, являются разнозвennыми и поэтому различаются по своему строению и составу.

По указанным причинам общая формула разнозвенного полимера будет выражаться



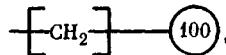
где М — нормальный мономер, А — аномальный мономер, коэффициенты  $\underline{[m]}$  и  $\underline{[n]}$  означают статистическое расположение звеньев.

Однако понятие о химическом индивиде в приложении к полимерам можно относить к каждому отдельному виду макромолекул, содержащихся в данной смеси, т. е. данном полимере. В таком случае каждый образец того или иного полимера будет содержать не один вид полимерных молекул, а большое их количество. В общем случае это можно видеть на рисунке, где приведена кривая дифференциального распределения по молекулярной массе. Как следует из рисунка, количество химических индивидов высокомолекулярной природы при указанном распределении будет составлять практически удвоенную величину коэффициента полимеризации, т. е.  $2K$  (без учета разнозвездности).

Чтобы изобразить формулу подобных полимерно-однородных высокомолекулярных соединений, воспользуемся следующей номенклатурой.

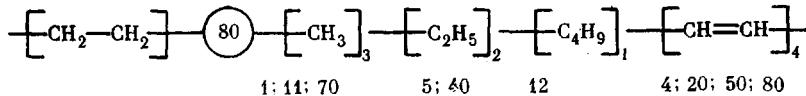
В основе предлагаемой рациональной номенклатуры для индивидуальных однородных высокомолекулярных соединений лежит строение основной цепи макромолекулы. Приставка «макро» указывает на то, что это — высокомолекулярное соединение. После приставки дается квадратная скобка, в ней — формула или название основного, повторяющегося звена, образующего цепь макромолекулы. Затем кружок, в котором будет указан коэффициент полимеризации.

Тогда рациональную формулу такого высокомолекулярного соединения можно построить следующим образом, как это показано на примере макрометилена:



где цифра в кружке обозначает коэффициент полимеризации данного индивидуального однородного высокомолекулярного соединения. Для разнозвездного полимера после обозначения основной цепи индивидуального соединения цифры, стоящие внизу квадратных скобок, будут указывать на расположение заместителей и боковых групп и их количество.

Для разветвленного макроэтилена, получаемого при высоком давлении, формула имеет вид

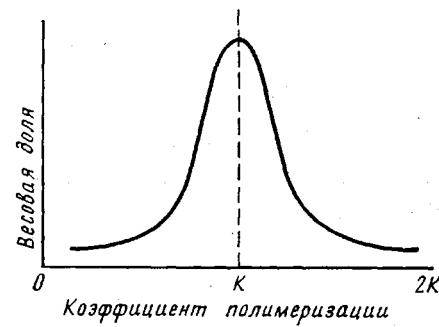


а название будет такое: триметил(1,11,70)диэтил(5,40)бутил(12)тетрави-

Таблица 1

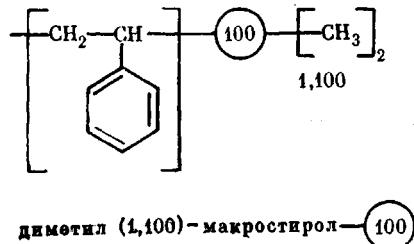
Стабильные изотопы полимерообразующих элементов

Элемент	Известные стабильные изотопы	Относительное распространение, %
Водород	H, D	H — 99,984; D — 0,016
Бор	B <sup>10</sup> , B <sup>11</sup>	B <sup>10</sup> — 18,8; B <sup>11</sup> — 81,2
Углерод	C <sup>12</sup> , C <sup>13</sup>	C <sup>12</sup> — 98,9; C <sup>13</sup> — 1,1
Азот	N <sup>14</sup> , N <sup>15</sup>	N <sup>14</sup> — 99,6; N <sup>15</sup> — 0,4
Кислород	O <sup>16</sup> , O <sup>17</sup> , O <sup>18</sup>	O <sup>16</sup> — 99,76; O <sup>17</sup> — 0,04; O <sup>18</sup> — 0,20
Кремний	Si <sup>28</sup> , Si <sup>29</sup> , Si <sup>30</sup>	Si <sup>28</sup> — 92,6; Si <sup>29</sup> — 4,7; Si <sup>30</sup> — 3,1
Хлор	Cl <sup>35</sup> , Cl <sup>37</sup>	Cl <sup>35</sup> — 75,4; Cl <sup>37</sup> — 24,6



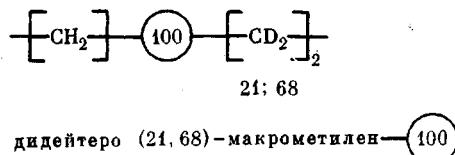
Дифференциальная кривая распределения по коэффициентам полимеризации

нилен(4,20,50,80)-макроэтилен-(80). В случае разнозвездного макростирила формула такова:



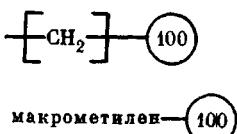
Следует оговориться, что такие полимергомологические индивидуальные макромеры еще неизвестны, и мы не знаем, какими свойствами они обладают и чем отличаются от соответствующих разнозвездных полимеров. Выяснение этого вопроса и является одной из задач будущих исследований.

В случае макрометилена, содержащего изотопы водорода, формула будет



Если распространить на полимерную химию предлагаемый принцип изображения индивидуальных химических соединений, то необходимо сделать принципиальный вывод о возможности существования однородных однозвездных высокомолекулярных соединений и отойти от принципа существования их только в виде полидисперсных, полимолекулярных систем.

Представив себе такую возможность, кажется своевременным сделать вытекающие из этого некоторые выводы о количестве возможных однородных высокомолекулярных индивидуальных соединений. Основываясь на принципе полимергомологического строения макромолекул, каждый из полимергомологов нужно рассматривать как химический индивид. Тогда строение высокомолекулярного соединения на примере однородного макрометилена будет выражаться следующей формулой:



Макрометилен с коэффициентом полимеризации 100 следует рассматривать как смесь, составленную по меньшей мере из 200 химических индивидов при условии симметричного распределения по молекулярной массе.

Таблица 2

Количество различных химических индивидов [12, 13]

Класс соединений	Количество химических индивидов	
	в абсолютных единицах	в процентах
Неорганические соединения	164 250	0,04
Органические соединения	5 310 750	1,31
Высокомолекулярные соединения (химические высокомолекулярные индивиды)	400 000 000	98,65

Исходя из указанных соображений, попытаемся представить себе то количество однородных макромолекулярных индивидов, которое знает современная химическая наука.

Если принять общее число синтезированных и идентифицированных в настоящее время полимеромологических высокомолекулярных соединений равным 200 000 и среднюю молекулярную массу их за 100 000, то при весе звена, в среднем равном 100, каждый такой полимер будет содержать 2000 полимерных химических индивидов (макромеров). Следовательно, всего таких полимеромологических индивидов будет насчитываться более 400 миллионов. Если сравнить эту цифру с количеством известных в настоящее время неорганических и органических индивидов, как это показано в табл. 2, то станет ясно колоссальное количественное превосходство по числу представителей однородных высокомолекулярных соединений над остальными классами низкомолекулярных химических соединений [13, 14].

Легко подсчитать, что только один сверхвысокомолекулярный полиэтилен, имеющий  $M=1 \cdot 10^7$ , нужно рассматривать как смесь из более чем  $2 \cdot 10^6$  индивидуальных полимеромологов. Поэтому, сравнивая относительные количества различных видов химических соединений, известных в настоящее время, получим поразительные данные, приведенные в табл. 2, из которых следует, что полимеров указанного типа может быть больше на три порядка, чем низкомолекулярных неорганических и органических веществ.

Приведенные в табл. 2 данные о полимерах учитывают лишь полимеромологическое разделение на индивидуальные однородные гомополимеры, и в этом случае, как видно, получается разительная картина. Если же учитывать влияние разнозвенности, которая во много раз увеличивает данные, относящиеся к полимерам, то картина будет еще более впечатляющая [5].

Как известно, разнозвенность во много раз увеличивает количество изомерных структур, образующихся вследствие протекания побочных реакций, приводящих к возникновению различных аномальных группировок, среди которых особенно много пространственных изомеров.

Побочные реакции, приводящие к образованию аномальных звеньев, занимают достаточно заметный удельный вес во всех случаях синтеза полимеров, и, как следствие этого, происходит образование значительного количества разнозвенных полимеров разнообразного строения [5].

Указанными примерами не исчерпывается все количество возможных полимерных структур, образующихся в процессах синтеза, так как следует учитывать влияние других факторов, примеры которых будут приведены ниже.

Так, большое влияние на свойства полимеров оказывает пространственное расположение различных звеньев, из которых построена макро-

Таблица 3

Элементы периодической системы, входящие в состав полимерных структур

Ряд	Группа							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	H							
2	Li	Be	B	C	N	O	F	
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
4	K	Ca	—	Ti	V	Cr	Mn	Fe Co Ni
5	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
6	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	Ru Rh Pd
7	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
—	—	Ba	La	Hf	Ta	W	—	Os Ir Pt
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ce	Pr	Sm	Eu	Gd	Tb			Ho Er Tu
Th	U							Yb In

молекула. Поэтому из 20 аминокислот, входящих в состав протеинов, может быть построено  $10^{1300}$  различных полипептидов с коэффициентом полимеризации, равным 1000 [15]. Чтобы понять, насколько велика эта цифра, укажем, что общее количество атомов, составляющих земной шар, равно  $10^{50}$ . Еще одним примером разнообразия в строении макромолекул, которого добилась природа, являются нуклеиновые кислоты. Так, в случае нуклеиновых кислот из 1000 исходных нуклеотидов может быть построено  $10^{500}$  различных комбинаций макромолекул [15]. Это обеспечивает возможность построения живых организмов со всем их многообразием. Разнообразие в построении биополимеров особенно облегчается тем обстоятельством, что макромолекулы нуклеиновых кислот отличаются огромными размерами. Так, ДНК вируса табачной мозаики имеет  $M = (5 \cdot 10^7)$ , а ДНК кишечной палочки  $M = (2,8 \cdot 10^9)$ . Исходя из приведенных данных, можно сделать вполне обоснованный вывод, что вообще макромолекулы различных высокомолекулярных соединений представляют основной тип химических индивидов, которыми располагает в настоящее время химическая наука. Несомненно, в будущем это преобладание полимерных структур над низкомолекулярными станет еще более значительным.

Рассматривая сегодняшнее состояние полимерной науки, мы должны отметить не только быстрый темп ее развития, выражющийся как в количественных характеристиках, так и в качественном обогащении новыми структурами. Совершенно очевидно можно ожидать большого расширения полимерных структур за счет вовлечения в орбиту ее влияния всего богатства элементов периодической системы [5, 15, 16]. Уже синтезированные в настоящее время полимеры включают в различных сочетаниях 75 элементов периодической системы (таблица).

Таким образом, химия полимеров, основывающаяся главным образом на углероде, со временем получит в свое распоряжение и все остальные элементы периодической системы. Поэтому в будущем можно ожидать еще большего развития области неорганических и элементоорганических полимеров [16–18].

Полимерная наука началась как ветвь органической химии, но нет сомнений в том, что в дальнейшем она еще шире охватит все отрасли химических наук, включая неорганическую химию [18], и при этом особенно большое развитие получит архитектура молекул, позволяющая раскрыть неограниченные горизонты химического строительства макромолекул.

Завершая рассмотрение вопроса о химической индивидуальности высокомолекулярных соединений, приходим к выводу о том, что полимерные структуры являются преобладающими в настоящее время, и в будущем их количественное превосходство будет весьма сильно возрастать.

#### Литература

1. Краткая химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1963, т. 2, с. 241.
2. Резолюция совещания по определению понятия химического соединения. Журн. неорган. хим., 1956, т. 1, № 7, с. 1597.
3. Краткая химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1965, т. 4, с. 161.
4. Korshak V. V. J. Macromolec. Sci. C, 1980, v. 19, № 2, p. 319.
5. Коршак В. В. Разновненность полимеров. М.: Наука, 1977, с. 18.
6. Коршак В. В., Козырева Н. М. Успехи химии, 1979, т. 48, № 1, с. 14.
7. Коршак В. В., Козырева Н. М., Менчикова Г. Н., Горшкова А. В., Григорян Э. А., Дьячковский Ф. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 144.
8. Козырева Н. М., Коршак В. В., Григорян Э. А., Дьячковский Ф. С., Красикова Т. С., Менчикова Г. Н., Тугов И. И. В кн.: Сб. тр. ИХФ АН СССР. Сер. хим., 1980, выш. 1.
9. Коршак В. В., Козырева Н. М., Менчикова Г. Н., Горшкова А. В., Григорян Э. А., Дьячковский Ф. С. Докл. АН СССР, 1979, т. 246, № 2, с. 372.
10. Коршак В. В., Козырева Н. М., Скубина С. Б., Дьячковский Ф. С., Цветкова В. И., Недорезова П. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 12, с. 2788.
11. Лебедев Б. В., Смирнова Н. Н., Лебедев Н. К., Козырева Н. М., Кирилин А. И., Коршак В. В. Докл. АН СССР, 1983, т. 270, с. 129.
12. Козырева Н. М., Кирилин А. И., Горшкова А. В., Аскадский А. А. Рефераты докл. на XII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии. Вып. 2. Наука, 1981, с. 217.

13. *Science*, 1983, v. 220, № 4594, p. 293.
14. *Наука и жизнь*, 1984, № 4, с. 59.
15. *Несмеянов А. Н. В кн.: Химия больших молекул. М.: Изд-во АН СССР, 1958, с. 17.*
16. *Дамаева А. Д. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 4, с. 884.*
17. *Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров/Под ред. Коршака В. В. М.: Наука, 1980, с. 5.*
18. *Коршак В. В., Мозгова К. К. Успехи химии, 1959, т. 28, № 7, с. 783.*

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмеянова  
АН СССР

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию  
25.IX.1984

## CHEMICAL INDIVIDUALS AND DIFFERENT UNIT STRUCTURE OF POLYMERS

Korshak V. V., Kozyreva N. M., Korshak Yu. V.

### Summary

The concepts of chemical individual and different unit structure of polymers are discussed. Polymers being mixtures of macromolecules of various length and composition are not the chemical individuals. However each such mixture consists of many chemical individuals being polymer-homologues and containing the chains of different unit structure. The different unit structure of polymers is related with existence of side reactions and content of stable isotopes distributed along the macromolecular chain at random. The processes of synthesis of polymers by polymerization, polycondensation and modification include various reactions resulting in the appearance of different unit structure of polymers. The predominant amount of polymers comparing with low-molecular organic and inorganic compounds is shown. The rational nomenclature for homologically homogeneous polymers (macromers) is proposed.