

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

В. В. КОРШАК и С. Р. РАФИКОВ

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

В. В. КОРШАК
С. Р. РАФИКОВ

СИНТЕЗ
И
ИССЛЕДОВАНИЕ
ВЫСОКО-
МОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В. В. КОРШАК и С. Р. РАФИКОВ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА . ЛЕНИНГРАД
1949

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР
доктор технических наук
В. И. Иванов

ПРЕДИСЛОВИЕ

Область высокомолекулярных соединений представляет сравнительно молодую ветвь органической химии, отличительной чертой которой является ее быстрое развитие. В последние два десятилетия она оформилась как самостоятельная наука, представляющая сочетание органической, физической и коллоидной химии.

Литература, посвященная химии высокомолекулярных соединений, еще весьма немногочисленна и поэтому авторы сочли целесообразным взять на себя труд составления этой монографии.

В ней наряду с изложением теоретических представлений о высокомолекулярных соединениях приводятся важнейшие наиболее типичные методы синтеза, а также изложены экспериментальные методы качественного анализа и способы определения строения макромолекул. Поскольку данная книга не представляет исчерпывающего обзора этой области, авторы не ставили своей задачей дать подробное изложение всех работ по этим вопросам. Поэтому те или иные работы, приведенные в книге, использованы лишь как иллюстрации различных теоретических и экспериментальных вопросов, затронутых в тексте.

Авторы надеются, что данная книга окажется полезной научным работникам и в первую очередь специалистам по высокомолекулярным соединениям.

Материал распределялся между авторами следующим образом: Введение и главы I, II, III и V (кроме п. 8) — написаны В. В. Коршаком; глава IV, п. 8 гл. V и гл. VI — написаны С. Р. Рафиковым.

В. В. Коршак и С. Р. Рафиков

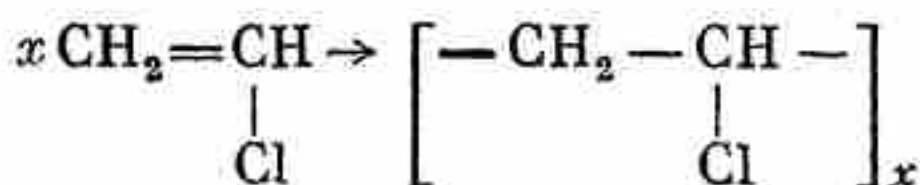
ВВЕДЕНИЕ

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

Вследствие большого размера молекул высокомолекулярных веществ их часто называют макромолекулами. Все это огромное количество атомов, входящих в состав каждой отдельной молекулы, распределяется чаще всего в виде одной длинной цепи, образуя линейную, или цепную, молекулу. Так, макромолекулы каучука и целлюлозы достигают длины в 4000—8000 Å при поперечнике, равном от 3 до 7.5 Å, следовательно, их можно сравнить с тонкими шнурами, которые имеют длину от 5 до 20 м при поперечнике в 1 см. В некоторых случаях ответвления связывают друг с другом ряд молекул, расположенных в различных плоскостях, образуя частицы, имеющие трехмерную структуру. Особенности всех типов высокомолекулярных соединений мы рассмотрим подробнее в следующем разделе.

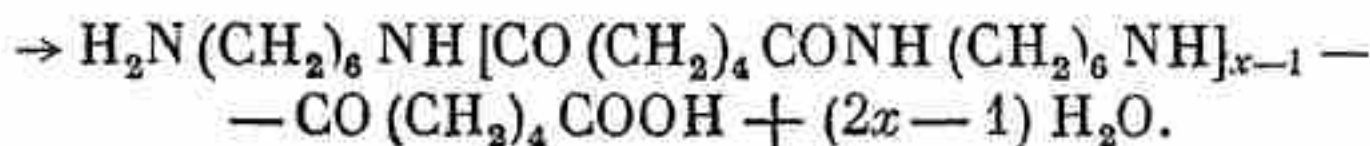
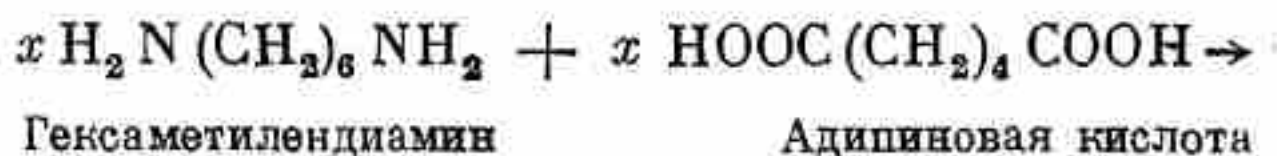
Общим принципом построения высокомолекулярных веществ является наличие в их молекуле многократно повторяющегося звена, что является следствием способов образования макромолекул. Поэтому такие соединения часто для краткости называют высокополимерами. Основными реакциями образования высокополимеров являются полимеризация и поликонденсация, в результате которых возникает длинная цепь макромолекулы. Примером реакции полимеризации может служить

образование поливинилхлорида из низкомолекулярного винилхлорида:



Винилхлорид. Поливинилхлорид: $x=15-300$ и более.
Мол. вес 62.5. Мол. вес от 1000 до 200 000 и более.

Примером реакции поликонденсации может служить получение полиамидов из гексаметилендиамина и адипиновой кислоты:



Полиамид: $x=5-125$ и более.
Мол. вес от 1000 до 30 000 и более.

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

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

$$K = \frac{M}{Z},$$

где K — коэффициент полимеризации;
 M — молекулярный вес полимера;
 Z — вес звена основной молекулы.

В процессах полимеризации и поликонденсации всегда образуется смесь соединений с различной длиной цепи, отличающихся друг от друга на целое число звеньев. Такие смеси молекул, отличающихся степенью полимеризации, принято называть смесями полимергомологов. Эти смеси могут быть разделены на более однородные по длине цепи части при помощи фракционирования; однако выделение совершенно однородного продукта практически невозможно, так как с уменьшением

разницы в длине цепи различие в физических свойствах (в частности, в растворимости) становится слишком незначительным.

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

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



но имеющих различную длину и различный молекулярный вес, мы все же назовем химически чистым соединением. Точно так же многие привычные понятия органической химии, как, например, температура плавления, молекулярный вес и другие физические константы, должны употребляться и применяться с учетом специфики этой области. Так, лишь полимеры окиси этилена, полиамиды и полиэтилен имеют резкую температуру плавления, что объясняется наличием внутренней организации (кристалличности) цепей, в отличие от большинства высокомолекулярных соединений, как, например, полистиролов, полиакрилатов, эфиров целлюлозы и др., которые постепенно размягчаются при повышении температуры и не имеют такой резкой точки плавления.

Глава I

КЛАССИФИКАЦИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Вопросами классификации высокомолекулярных соединений занимались многие ученые. Так, Карозерс¹ разделил их на два класса:

1. Полимеры аддитивного типа, или А-полимеры. В этот класс входят вещества, у которых формула мономера тождественна с формулой структурной единицы полимера. Сюда относятся полиолефины, полиоксиметилены, полистиролы и т. п.

2. Полимеры конденсационного типа, или С-полимеры. В этом классе состав мономера и структурной единицы полимера неодинаков. Сюда относятся сложные эфиры многоатомных спиртов и многоосновных кислот, фенолальдегидные смолы, мочевиноальдегидные смолы и т. п.

Кинле² принял за основу своей классификации поведение синтетических смол при нагревании или под действием реагентов. Он отличает следующие три группы:

1) Термореактивные смолы. Это смолы, которые при нагревании переходят в неплавкое состояние; к ним принадлежат смолы на основе глицерина и многоосновных кислот, производные ацетиленов, полиолефиновые смолы, фенолальдегидные, мочевиноальдегидные и т. п.

2) Термопластичные смолы. Это смолы, которые не изменяются при нагревании и не теряют своих пластических свойств; к ним относятся полистирол, поливинилацетат, политен, продукты конденсации гликолей с дикарбоновыми кислотами и т. п.

3) Элементореактивные смолы. Это смолы, которые переходят в неплавкое состояние под действием таких элементов, как кислород или сера. Эта группа включает в себя смолы, получаемые из глицерина и многоосновных кислот с высыхающими маслами, серно-олефиновые смолы и др.

Морган, Мегсон и Хольмес³ разбивают все соединения на две группы:

1. Конденсационные смолы, которые твердеют, превращаясь в неплавкие и нерастворимые продукты.
2. Полимеризационные смолы, представляющие продукты полимеризации неперелых соединений, не способные переходить в неплавкое состояние.

Петров, Рутовский и Лосев⁴ исходят из химических реакций, применяемых для получения искусственных смол, и делят их на следующие группы:

1. Пластмассы на основе продуктов конденсации (фенолальдегидные, мочевиноальдегидные и полиамидные смолы).
2. Пластмассы на основе продуктов полимеризации (полистирол, полиакрилаты, полихен и т. п.).
3. Пластмассы на основе сложных и простых эфиров целлюлозы.
4. Пластмассы на основе белковых веществ.
5. Пластмассы на основе естественных и искусственных битумов.
6. Пластмассы на основе продуктов окисления глицеридов ненасыщенных жирных кислот.

Ленгтон⁵ предложил классификацию, очень похожую на эту.

Фишер⁶ делит все синтетические полимеры на две группы: эластомеры и пластомеры.

Эластомеры подразделяются на:

- а) эластопрены (полибутадиен, полиизопрен и т. п.);
- б) эластолены (полиизобутилен);
- в) эластотиомеры (тиоколы);
- г) эластопластики (полиакрилаты, поливинилацетат и т. п.).

Пластомеры делятся на:

- а) истинные термопластики (шеллак, полистирол, целлулоид и т. п.);
- б) пластики, твердеющие при нагревании (фенолформальдегидные смолы, глифтали и т. п.).

Мейер⁷ делит все высокомолекулярные соединения на следующие 7 групп:

1. Неорганические высокополимеры (сера, селен, графит, алмаз, кремний, бор, кремнезем, стекло, полифосфонитрилхлорид и т. п.).
2. Высокомолекулярные углеводороды (поливиниловые эфиры и спирты, полистирол, каучук, хлоропрен и т. п.).
3. Полимерные эфиры, сульфиды и т. п. (полиоксиметилены, полиэтиленоксид, глифтали, полисульфиды, полиамиды,

Фенолформальдегидные, мочевиноформальдегидные, альдегидные смолы и т. п.).

4. Целлюлоза и ее производные.

5. Вещества, близкие к целлюлозе (лигнин, камеди и т. п.).

6. Крахмал.

7. Белки.

Штаудингер⁸ распределял органические соединения в зависимости от молекулярного веса и числа атомов углерода в молекуле на ряд групп, которые приведены в табл. 1.

Таблица 1

Классификация органических соединений по Штаудингеру⁹

Вещества	Мол. вес	Число атомов углерода в молекуле
А. Низкомолекулярные органические соединения, вполне однородные вещества	16—5 000	1—500
В. «Мир обойденных молекул», полимерно-или конституционно-гомологические вещества		
1. Полуколлоиды	1 000—10 000	100—1 000
2. Эуколлоиды	10^4 — 10^6	10^3 — 10^5
3. Высокомолекулярные нерастворимые вещества	10^4 — 10^x	10^3 — 10^{x-1}
4. Алмаз, 1 гр.	$6.06 \cdot 10^{23}$	$5 \cdot 10^{22}$

Таким образом, все органические соединения он разбивал на две группы — низкомолекулярные и высокомолекулярные вещества. К первым относятся те, которые можно получить в чистом и однородном виде; ко вторым относятся те, которые построены из макромолекул и могут быть получены только в полимерно-однородном виде, т. е. как смесь полимергомологов. Высокомолекулярные вещества разделяются в свою очередь на группы:

а) полуколлоиды;

б) эуколлоиды;

в) нерастворимые и трехмерные вещества.

В основу этого деления кладется растворимость вещества и свойства раствора.

Полуколлоиды — это порошкообразные продукты, которые растворяются, не набухая; их разбавленные растворы имеют незначительную вязкость и подчиняются закону Гаген-Пуазейля.

Эуколлоиды — это твердые, вязкие вещества, набухающие при растворении; их растворы весьма вязки и обнаруживают ненормальные явления при истечении. Длина молекулы эуколлоидов больше 3000 Å.

Нерастворимые высокомолекулярные вещества имеют еще более длинные цепи (1 000 000 Å и более) и вследствие этого не обладают способностью переходить в раствор.

Трехмерные высокомолекулярные вещества, наиболее типичным представителем которых является алмаз, также не растворимы, но уже по иной причине; их кристаллическая решетка является пространственной вследствие того, что отдельные цепи связаны очень прочно друг с другом большим числом поперечных связей и не могут быть отделены друг от друга без разрыва последних (связей).

Группу растворимых высокомолекулярных веществ Штаудингер¹⁰ подразделял также на три подгруппы: гомеополярные, гетерополярные и координационные соединения. К первым относятся каучук, полистирол, ацetylцеллюлоза и тому подобные нейтральные вещества. Ко второй группе принадлежат фосфониевые соли каучука, содержащие высокомолекулярный катион, а также полиакриловокислый натрий и комплексное соединение целлюлозы с медноаммиачной солью в реактиве Швейцера, содержащие высокомолекулярный анион. К этой же подгруппе принадлежат белки, являющиеся амфотерными высокомолекулярными соединениями. К координационным соединениям относятся — поливиниловый спирт, полиакриловая кислота, целлюлоза, крахмал и другие подобные упомянутым вещества.

Кроме того, было предложено еще большое число классификаций, базирующихся на самых разнообразных признаках.⁹

Этот краткий обзор показывает, что обилие предлагаемых вариантов, несомненно, является выражением большой потребности в правильной классификации и вместе с тем свидетельствует о недостаточной удовлетворительности предлагаемых вариантов. Действительно, большое количество исследований, проводящихся в настоящее время по изысканию новых высокомолекулярных веществ, по выяснению их строения и изучению их свойств, составляет огромный материал, который еще не систематизирован. Литература по высокомолекулярным

соединениям рассматривает и классифицирует эти вещества, как мы видели, по случайным, большей частью произвольным признакам, как-то: по их происхождению, по исходным веществам, по физическим свойствам и т. п.

Попытки обобщения, которые имели место до сих пор, охватывали обычно отдельные узкие разделы, как, например, винильные соединения, целлюлозу, каучук и т. п., и, таким образом, не вносили порядка во всю огромную область высокомолекулярных соединений, представляющую нагромождение большого экспериментального материала.

Нам кажется, что наиболее целесообразной и плодотворной будет классификация, основанная на таком неизменном признаке, как строение самого высокомолекулярного соединения. Только в этом случае может быть создана система, которая правильно осветит взаимоотношения уже известных высокомолекулярных веществ, даст возможность предсказать новые, еще не полученные соединения и, таким образом, явится путеводной нитью в научных исследованиях. Все другие способы объединения высокомолекулярных веществ, основанные на расположении веществ по признаку исходных соединений, по способам получения этих продуктов и т. п., могут иметь лишь вспомогательное, главным образом учебное значение. Исходя из этого, мы попытались составить такую систему химической классификации высокомолекулярных соединений, в которой основным моментом является структура самой цепи, что в случае высокополимеров может быть эквивалентно понятию структуры основного повторяющегося звена, из которого составляется вся цепь макромолекулы.

1. ПРИНЦИПЫ ХИМИЧЕСКОЙ КЛАССИФИКАЦИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПО СТРОЕНИЮ ОСНОВНОГО ЗВЕНА

В основу классификации высокомолекулярных соединений мы кладем структуру основной цепи, а также наличие заместителей, их количество, природу и расположение. Тогда вся область высокомолекулярных веществ разбивается на два больших класса:

1. Вещества, цепь которых построена только из углеродных атомов, — **к а р б о ц е п н ы е с о е д и н е н и я**.

Примером соединений этого класса являются такие продукты полимеризации непредельных соединений, как каучук, поливинилхлорид, полиэтилен и т. п.

2. Вещества, цепь которых, кроме атомов углерода, включает атомы кислорода, азота, серы и других элементов. Этот класс мы называем гетероцепными соединениями.

Примером соединений этого класса являются тиokol, целлюлоза, белок и т. п.

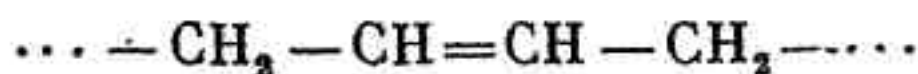
Различие между этими классами резче всего проявляется в их химических свойствах и, прежде всего, в стойкости веществ первого класса к гидролизу и способности веществ второго класса разрушаться под влиянием гидролизующих агентов.

В каждом из этих основных классов устанавливается подразделение на отдельные группы в зависимости от строения цепи, наличия в ней двойных связей, а во втором классе — от наличия, количества и природы гетероатомов. Например, к первому классу относятся следующие группы:

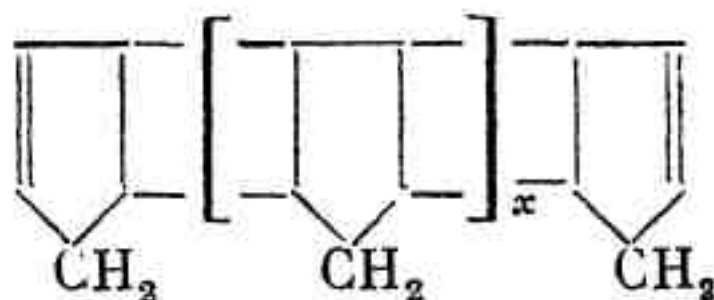
1) Группа полиметилена



2) Группа ненасыщенных цепей

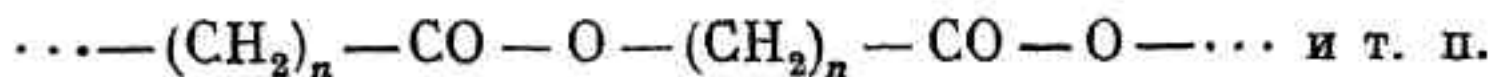
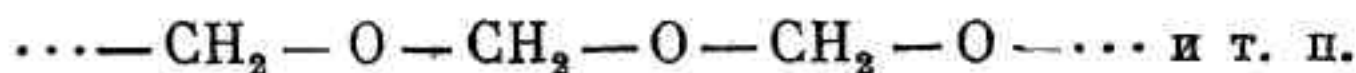


3) Группа циклоцепей



Ко второму классу относятся следующие группы:

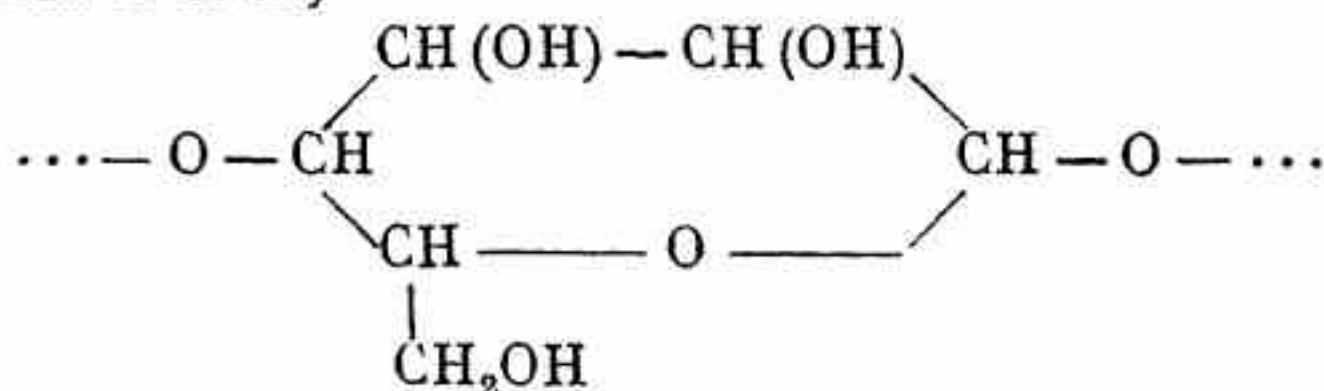
1) Группа кислородсодержащих цепей (полиэфиры)



2) Группа азотсодержащих цепей (построены аналогично предыдущей).

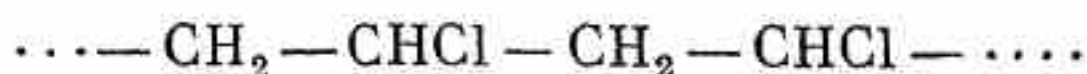
3) Группа серусодержащих цепей (построены аналогично первой).

4) Группа циклосодержащих кислородных цепей (целлюлоза, крахмал и т. п.)



Каждая из вышеуказанных групп в свою очередь делится на подгруппы в зависимости от наличия тех или иных боковых цепей и заместителей, их природы, количества, расположения и т. п.; так, например, первая группа класса карбоцепных соединений будет включать следующие подгруппы:

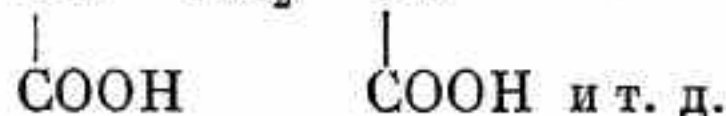
а) галоидные соединения



б) гидроксированные соединения



в) соединения с боковыми цепями



Приведенные примеры достаточно отчетливо иллюстрируют основные элементы предлагаемой системы классификации высокомолекулярных соединений.

Необходимым элементом в этой системе должна являться количественная характеристика — «степень замещенности», указывающая относительное количество атомов углерода, имеющих заместителей; ее мы будем обозначать индексом «C₈». Этот индекс может изменяться в очень широких пределах — от 0 в случае полиэтилена до 100 в случае политетрафторэтилена.

Этот индекс применим также и в случае сополимеров.

Для гетероцепных соединений наряду с этим целесообразно ввести понятие «гетероцепная характеристика», обозначаемое индексом «Г_х» и показывающее число гетероатомов, приходящееся на каждые 100 атомов, входящих в цепь. Этот индекс будет равен 50 в случае тиокола и полимеров формальдегида, 33 в случае полимера окиси этилена и т. п.

Ниже мы даем принципиальную схему химической классификации высокомолекулярных соединений.

2. СХЕМА ХИМИЧЕСКОЙ КЛАССИФИКАЦИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А. Карбоцепные соединения

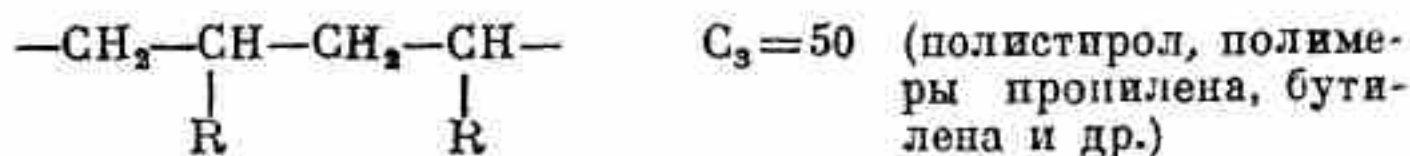
Карбоцепные соединения (вещества, имеющие цепь, состоящую только из атомов углерода) получают путем полимеризации олефинов, диолефинов и тому подобных соединений. Углеродная цепь не разрушается при гидролизе. При пиролизе очень часто образуется исходный мономер.

1) Полиметилен (предельная цепь)

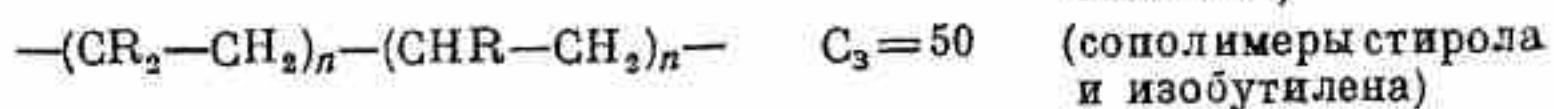
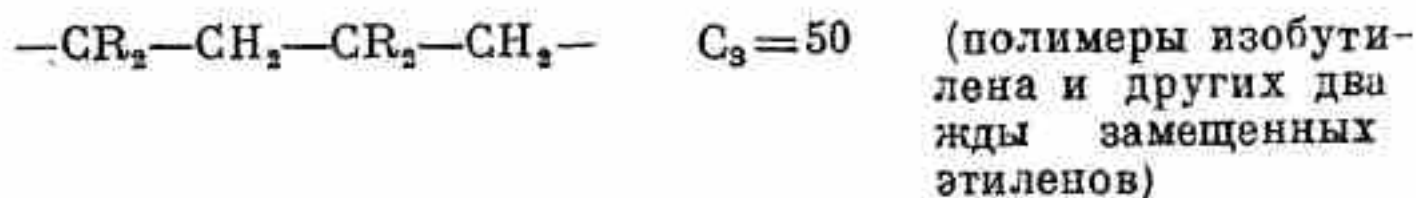
Полиметилен: $\dots -\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \dots$ $\text{C}_3=0$. Получается полимеризацией этилена (политэн). Может быть получен полимеризацией радикала метилена. Представляет простейшее высокомолекулярное цепное соединение насыщенного ряда.

Гомологи полиметилена

а) моноалкилзамещенные

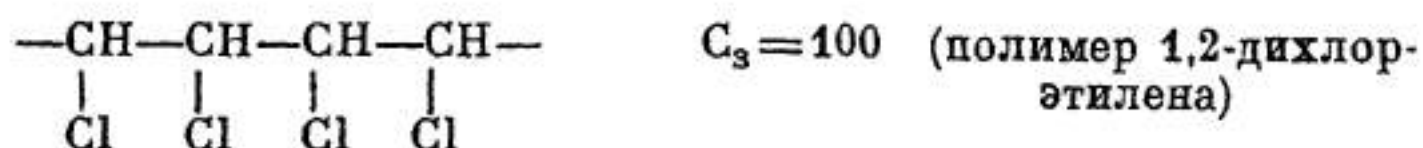
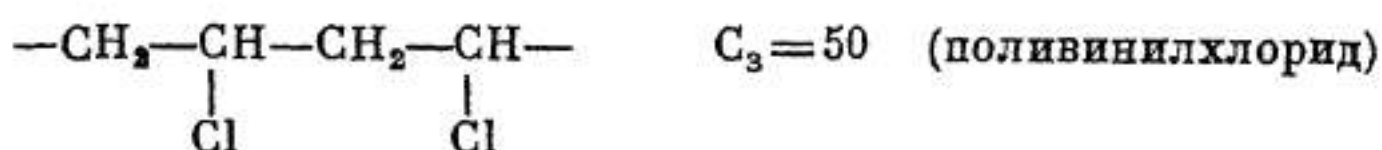


б) диалкилзамещенные

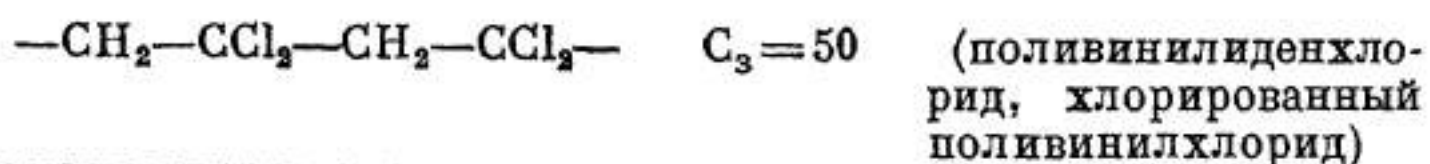


Галогидопроизводные полиметилена

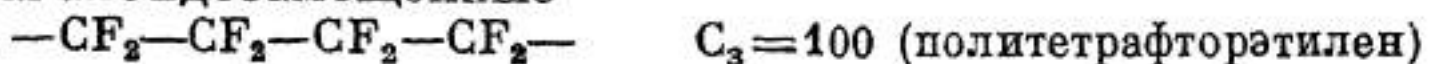
а) моногалогидозамещенные



б) дигалогидозамещенные

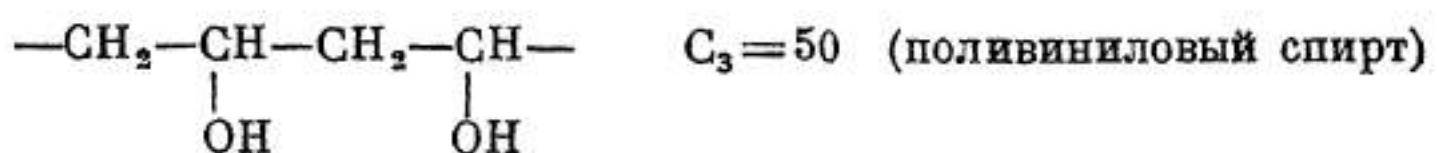


в) тетрагалогидозамещенные

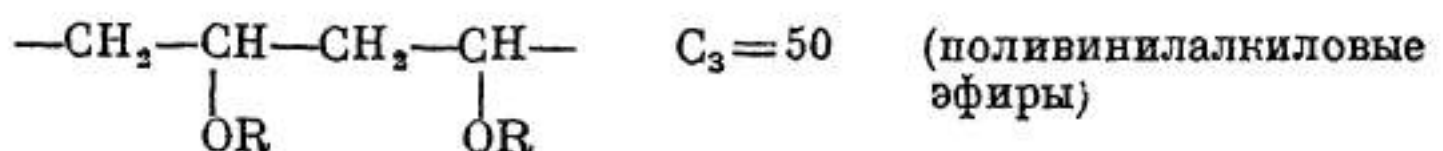


Оксипроизводные полиметилена

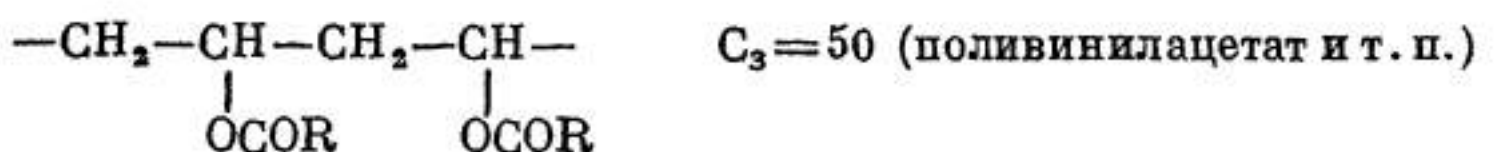
а) спирты



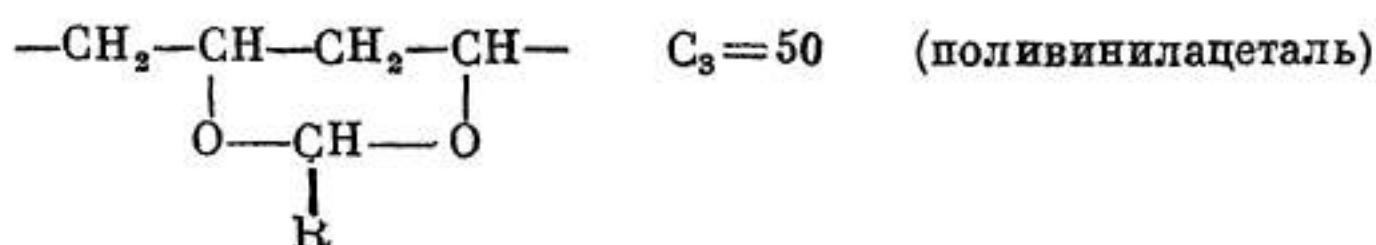
б) простые эфиры



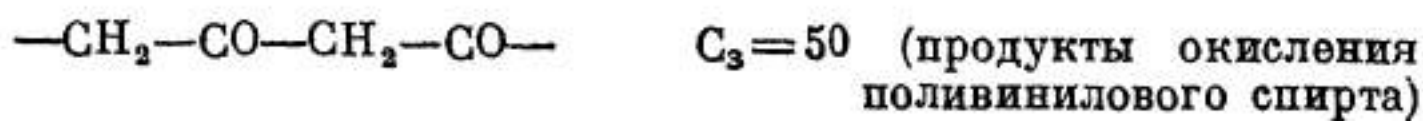
в) сложные эфиры



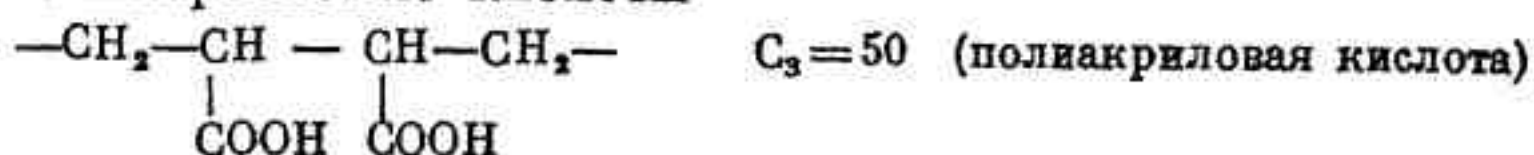
г) ацетали



д) кетоны

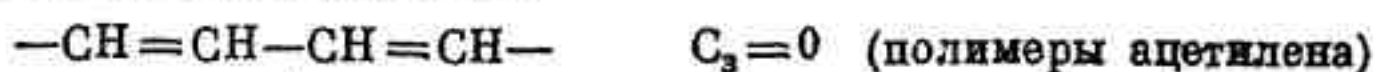


е) поликарбоновые кислоты

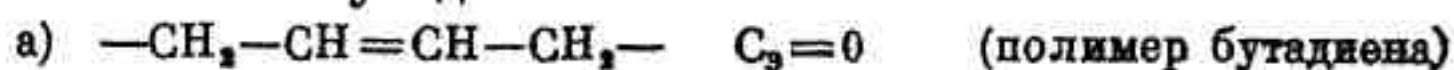


2) Полиметилен (непредельная цепь)

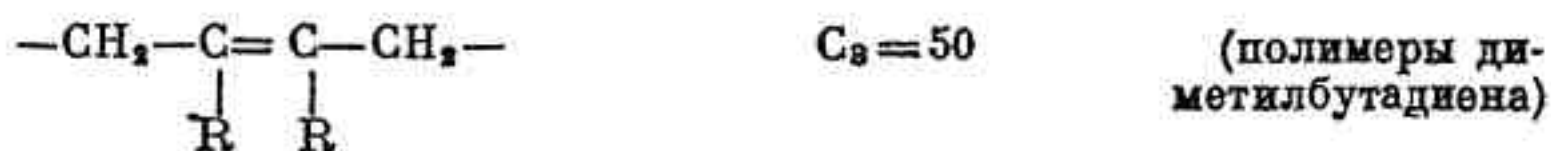
1. Система полиацетиленов



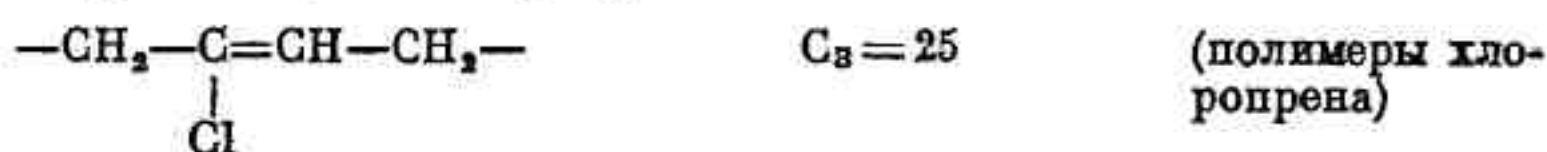
2. Система полибутадиенов



б) гомологи полибутадиенов



в) галоидозамещенные бутадиены



3. Сополимеры вышеперечисленных соединений со стиролом, изобутиленом и другими соединениями.

Б. Гетероцепные соединения

Гетероцепные соединения — это вещества, имеющие цепь, состоящую из атомов углерода и включающую, помимо этого, атомы других элементов.

Гетероцепные соединения получают либо путем поликонденсации оксикарбоновых, аминокарбоновых кислот или гликолей с дикарбоновыми кислотами, а также из гликолей, тиогликолей и т. п., либо путем полимеризации таких соединений, как, например, формальдегид, окись этилена, капролактан, капролактон и т. п. Цепь этих молекул разрушается большей частью довольно легко при гидролизе и тому подобных воздействиях, а также под действием кислорода и других реагентов. В некоторых случаях при пиролизе образуется исходный мономер.

1) Цепи, в состав которых входит кислород, состоящие из прямых углеродных звеньев

- | | | |
|---|----------------------------------|---|
| 1) $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ | $\Gamma_x=50$ | (полимеры формальдегида) |
| 2) $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ | $\Gamma_x=33$ | (полимеры окиси этилена, окиси пропилена и т. п.) |
| 3) $-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O}-$ | $\Gamma_x=25$
$\text{C}_3=25$ | (полиглицерин, полипропиленгликоль) |
| 4) $-\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_m-\text{CO}-$ | | (продукты поликонденсации гликолей с дикарбоновыми кислотами) |
| 5) $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-\text{O}-$ | | (продукты поликонденсации оксикислот или полимеризации лактонов оксикислот) |

2) Цепи, содержащие кислород, состоящие из циклических звеньев

- | | |
|---|--|
| 1) $\begin{array}{c} \text{CH (OH)}-\text{CH (OH)} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{O}-\text{CH} \quad \text{CH}-\text{O}- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ | $\Gamma_x=20$ (целлюлоза, крахмал и т. п.) |
|---|--|

3) Цепи, в состав которых входит азот

- | | | |
|--|----------------------------------|---|
| 1) $-\underset{\text{R}}{\text{N}}-\text{CH}_2-\underset{\text{R}}{\text{N}}-\text{CH}_2-$ | $\Gamma_x=50$
$\text{C}_3=50$ | (продукты полимеризации формальдегиданилина и тому подобные соединения) |
| 2) $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$ | $\Gamma_x=33$ | (полимеры этиленимина) |
| 3) $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-$ | $\Gamma_x=14$ | (продукты поликонденсации ϵ -аминокапроновой кислоты, полимеры ϵ -капролактама) |
| 4) $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_m-\text{CO}-$ | | (продукты поликонденсации диаминов с дикарбоновыми кислотами) |
| 5) $-\underset{\text{R}}{\text{NH}}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{CO}-\underset{\text{R}}{\text{NH}}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{CO}-$ | $\Gamma_x=33$
$\text{C}_3=33$ | (белки) |

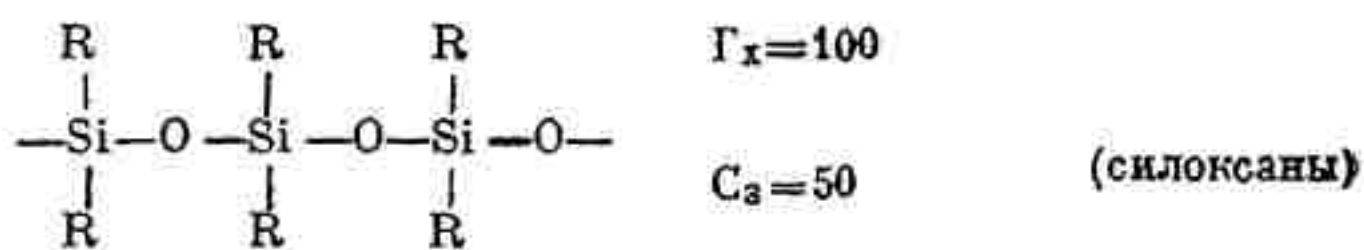
4) Цепи, в состав которых входит сера

- 1) $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-$ $\Gamma_x=50$ (полимеры тиоформальдегида)
- 2) $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ $\Gamma_x=33$ (полимеры этиленсульфида)
- 3) $-\text{S}_n-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}_n-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ $\Gamma_x=50$ (тиоколы)

5) Цепи, в состав которых входит сера и кислород

- 1) $-\text{S}_n-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}_n-$ $\Gamma_x=50$ (тиокол из полисульфидов и хлорэкса)

6) Цепи, в состав которых входит кремний и кислород



Поскольку эта схема является лишь принципиальной, то здесь не нашли отражения такие вопросы, как двух- и трехмерные структуры различных типов, разветвленные цепи и т. п. Однако возможность их включения в эту систему не вызывает сомнений. Необходимо добавить, что, поскольку все свойства высокомолекулярных соединений определяются строением основной цепи макромолекулы, то и весь комплекс химических и физических свойств, присущих данному соединению, может быть выражен как функция строения. Действительно, химические свойства зависят от природы и количества заместителей (хлор, гидроксил, алкоксил, карбоксил, карбоалкоксил, алкил, арил и т. п.) и от строения самой цепи макромолекулы (наличие в цепи атомов кислорода, серы, азота и других веществ, а также различных группировок $\text{C}=\text{C}$, циклов и т. п.). Все эти атомы и группировки являются теми слабыми местами макромолекулы, которые в первую очередь склонны вступать в химические превращения.

Эти же атомы и группировки наряду с общей длиной и структурой макромолекулы определяют и весь тот комплекс свойств, которые называют обычно физическими (растворимость, морозостойкость, термостойкость, пластичность, эластичность,

твердость и т. п.). От них зависят силы взаимодействия между отдельными цепями, т. е. величина того эффекта, который называют попрежнему силами Ван-дер-Ваальса, но уже нередко связывают с особенностями строения и объясняют наличием тех или иных групп, приводящих к образованию той или иной специфической химической связи.

Л и т е р а т у р а

1. W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc. **51**, 2548 (1929).
2. R. H. Kienle, Ind. Eng. Chem. **22**, 590 (1930).
3. G. T. Morgan, N. J. L. Megson, E. L. Holmes, Chem. and Ind. **55**, 319 (1936).
4. Г. С. Петров, Б. Н. Рutowский, И. П. Лосев, Технология синтетических смол и пластических масс, Госхимиздат, 1946, стр. 12.
5. Synthetic Resins and allied Plastics, edited by R. S. Morrel, London, 1943, 2 изд., стр. 9.
6. H. Fischer, Ind. Eng. Chem. **31**, 941 (1939).
7. K. H. Meyer, Natural and Synthetic High Polymers, N. Y., 1942.
8. Г. Штаудингер, Органические высокомолекулярные соединения, ОНТИ, Л., 1935, стр. 17.
9. К. Эллис, Химия синтетических смол (перев. с англ.), ГОНТИ, Москва, 1938, т. I, стр. 33; Jacobs, Le Caoutchouc et la Gut-tapercha, 1938, 36; Stöcklin, India Rubber Ind. Trans. **15**, 51 (1939); Schwarz, Kautschouck **19**, 34 (1940); Trumbull, Sloan, India Rubber World **104**, 33 (1941); Cramer, Ind. Eng. Chem. **34**, 24 (1942); H. Barron, Modern Synthetic Rubbers, London, 1943, II ed., стр. 207—208; Lepsius, Systematik der Kunststoffe **34**, 11—14 (1944).
10. Г. Штаудингер, см. выше 8, стр. 18.

Глава II

ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1. СТРУКТУРА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Многие особенности высокомолекулярных соединений, зависящие от макромолекулярного строения и проявляющиеся в физических свойствах и химическом поведении, резко отличаются их от низкомолекулярных веществ.

В этой главе будут рассмотрены те важнейшие особенности строения высокомолекулярных соединений, которые определяются, в первую очередь, чисто геометрическими отношениями, и показано их влияние на физические и химические свойства.

Как уже отмечалось, с чисто геометрической точки зрения, макромолекулы могут иметь прямую цепь, разветвленную цепь, плоскостную решетку и трехмерную структуру.

На рис. 1 изображены схематически все перечисленные структуры.

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

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

2. ТРЕХМЕРНЫЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

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

высокомолекулярного соединения. Особенности физических свойств этой структуры обусловлены наличием прочных связей между атомами углерода.

Основными характеристиками трехмерной структуры алмаза являются: 1) неспособность растворяться ни в каких растворителях; 2) отсутствие способности плавиться и переходить в жидкое состояние при нагревании; 3) отсутствие эластичности и пластических свойств; 4) большая твердость. Весь кристалл алмаза независимо от размера можно считать одной молекулой, конечно, только по признаку наличия межатомных связей. Другие признаки, типичные для молекулы, у такого кристалла отсутствуют. Это молекула-гигант, потерявшая ряд типичных для молекулы свойств.

У двумерных соединений отсутствуют некоторые свойства трехмерных соединений, например твердость. Примером подобных соединений является графит.

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

3. ЛИНЕЙНЫЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Вещества с линейными молекулами относятся к наиболее многочисленной группе высокомолекулярных соединений и поэтому мы остановимся подробнее на их характеристике.

а) Физические свойства линейных высокополимеров

Наибольший интерес представляет зависимость физических свойств от длины и строения цепи. Хотя эта зависимость выяснена еще не полностью, тем не менее некоторые закономерности могут быть установлены. Прежде чем перейти к изложению этих закономерностей, следует остановиться на общей физической характеристике линейных полимеров.

Эти вещества нелетучи и не перегоняются, но, в отличие от трехмерных соединений, они в большинстве случаев плавятся или размягчаются при нагревании, растворяются, образуя очень вязкие растворы (даже при концентрациях в 1—2%), эластичны и могут вытягиваться в нити и давать пленки.

Большинство этих особенностей зависит от длины цепи. С увеличением длины цепи, т. е. с возрастанием молекулярного

веса, в большинстве случаев повышается температура плавления, уменьшается растворимость, повышается вязкость растворов, увеличивается эластичность и прочность нитей и пленок. Однако все эти зависимости не являются прямыми и сильно меняются в зависимости от природы вещества и других обстоятельств.

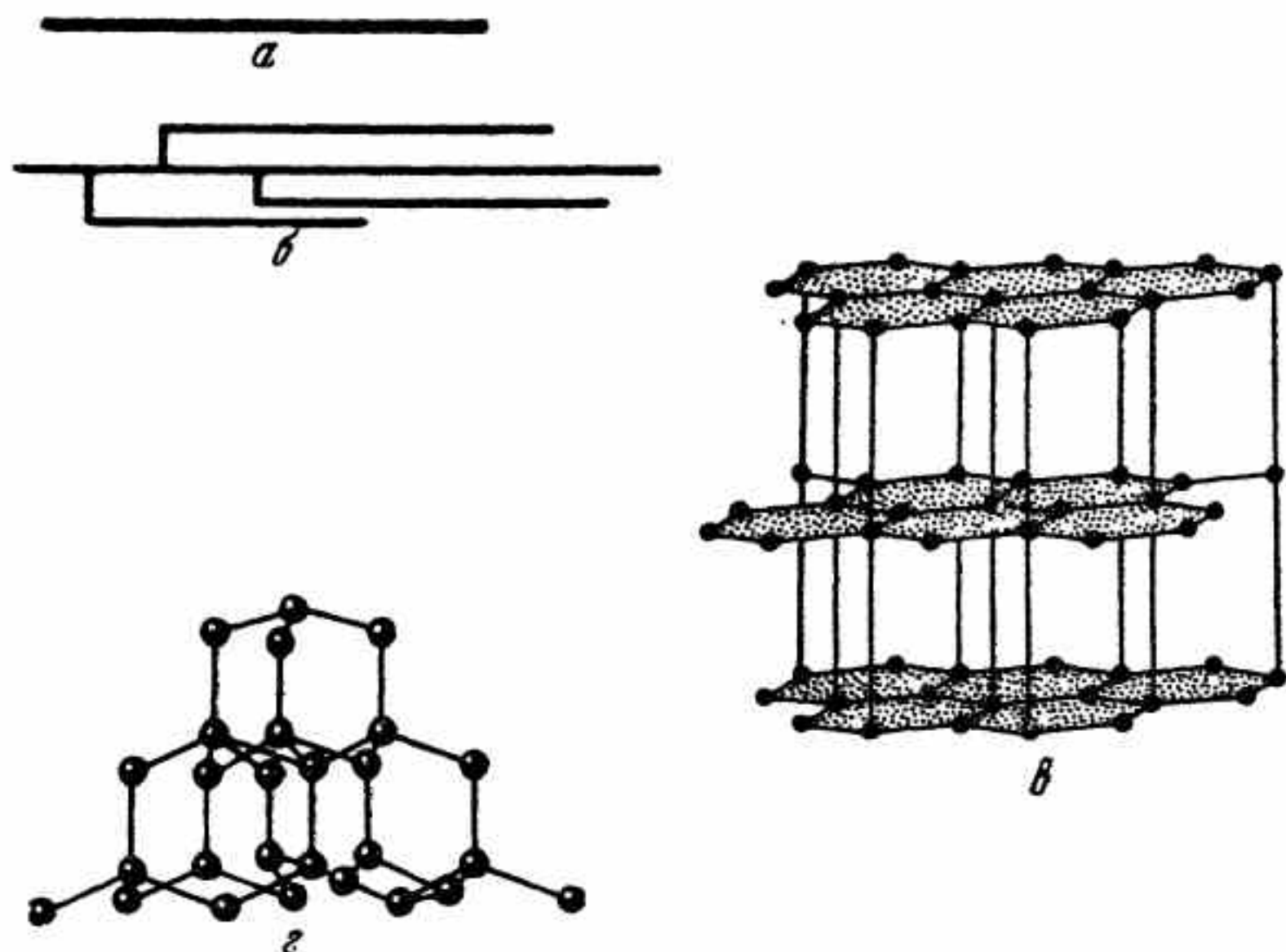


Рис. 1. Схема построения высокомолекулярных соединений:

- а — прямая цепь;
- б — разветвленная цепь;
- в — плоскостная решетка (графит);
- г — объемная решетка (алмаз)

Так, Коршак и Голубев¹ нашли, что температура плавления полиамидов при увеличении молекулярного веса сначала возрастает довольно резко, а затем, достигнув максимального значения, почти не изменяется (см. табл. 2).

Растворимость зависит от длины цепи очень сильно. Обычно при возрастании молекулярного веса полимера его растворимость уменьшается. Некоторой характеристикой растворимости может являться концентрация, при которой происходит переход раствора в гель (см. табл. 3 и рис. 2).

Таблица 2

Зависимость температуры плавления полиамидов от молекулярного веса

Средний мол. вес	Температура плавления в °С
2 000	205—206
2 500	213—214
2 800	223—224
4 000	243—244
5 000	246—247
14 800	247—248
19 500	248—249
23 000	251—252

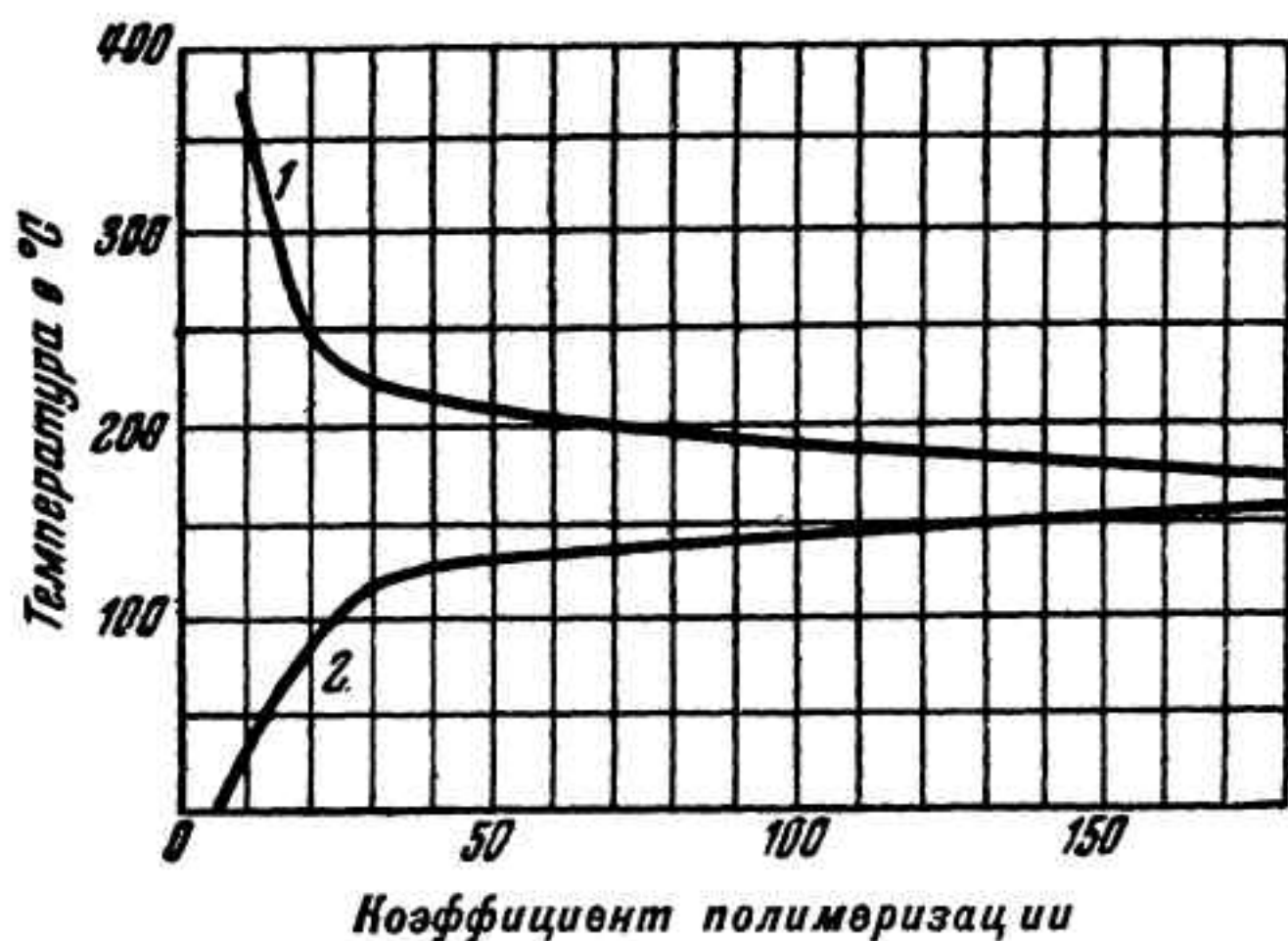


Рис. 2. Температурная граница растворимости (2) и кривая точек разложения полиоксиметиленов (1) в зависимости от коэффициента полимеризации ⁸⁰

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

Таблица 3

Предельные концентрации бензольных растворов каучука в зависимости от молекулярного веса²

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

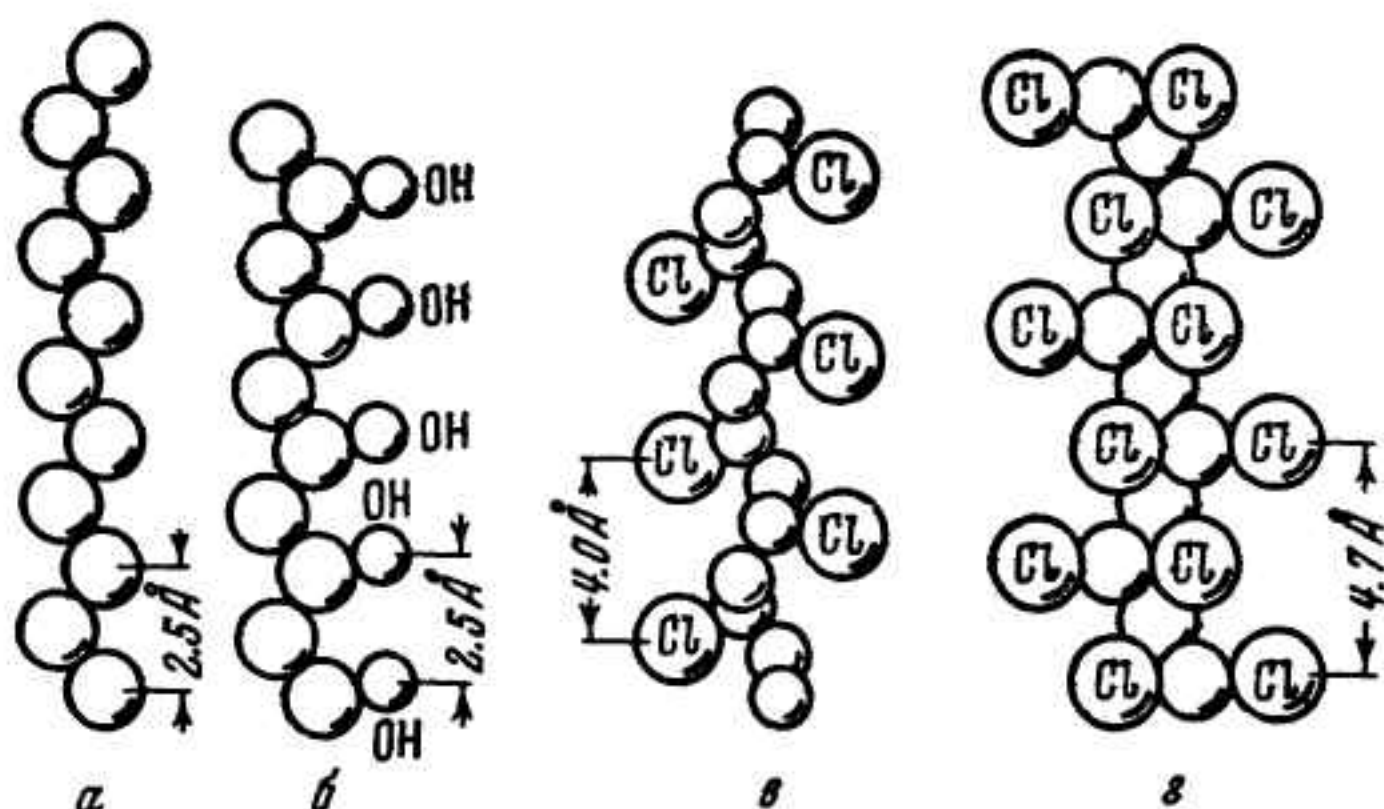


Рис. 3. Пространственная структура высокополимеров:
 а — полиэтилен; б — поливиниловый спирт; в — поливинилхлорид;
 г — поливинилиденхлорид

Большое значение имеет наличие возможности для более плотной упаковки макромолекул, что зависит от присутствия или отсутствия боковых групп (заместителей). Введение их сразу же уменьшает возможность ориентации цепей и увеличивает расстояние между цепями (см. рис. 3). В результате уменьшается

прочность на растяжение, эластичность и увеличивается растворимость. Этот эффект особенно резко проявляется при неравномерном распределении боковых цепей, поэтому сополимеры, а также продукты замещения лучше растворимы, чем более симметрично построенные соответствующие им полимеры. Введение поперечных связей, т. е. сшивание макромолекул, приводит к тому, что подвижность цепей относительно друг друга уменьшается и это вызывает уменьшение эластичности и растворимости, а при наличии большого числа поперечных связей приводит к полному исчезновению этих качеств.

Что механические свойства высокополимеров весьма сильно зависят от молекулярного веса, видно еще на следующих примерах.

Для выявления смолообразных свойств необходимо наличие в цепи не менее 50—100 структурных единиц.³

Карозерс⁴ нашел, что высокополимеры становятся способными образовывать волокна лишь тогда, когда в их молекуле имеется не менее 100 структурных единиц, что соответствует длине цепи не менее 1000 Å.

Коршак и Рафиков нашли, что способность образовывать пленки у полиамидов появляется лишь при величине молекулярного веса не ниже 10 000.²⁸ С возрастанием молекулярного веса происходит увеличение прочности пленок и нитей, однако, не всегда пропорционально увеличению длины цепи.

Следует оговориться, что все эти зависимости сильно варьируют с изменением строения цепи, ее формы и т. п.

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

На рис. 4 схематически показано, что вплоть до значений коэффициента полимеризации между 40 и 80 прочность на разрыв пленки, приготовленной из полимера, незначительна, но затем начинает увеличиваться приблизительно пропорционально увеличению длины цепи.⁵ Левый край заштрихованной площади относится к полиамамидам; правый край — к полиуглеводородам. Кривые для всех остальных цепных полимеров, вроде сложных эфиров целлюлозы, различных поливиниловых производных и т. п., лежат на заштрихованной площади. Пропорциональность между механической прочностью и длиной

молекулы соблюдается до коэффициента полимеризации, равного примерно 250. Затем кривая изгибается и при коэффициенте полимеризации, приблизительно равном 600, дальнейшее ее увеличение уже мало отражается на механических свойствах.

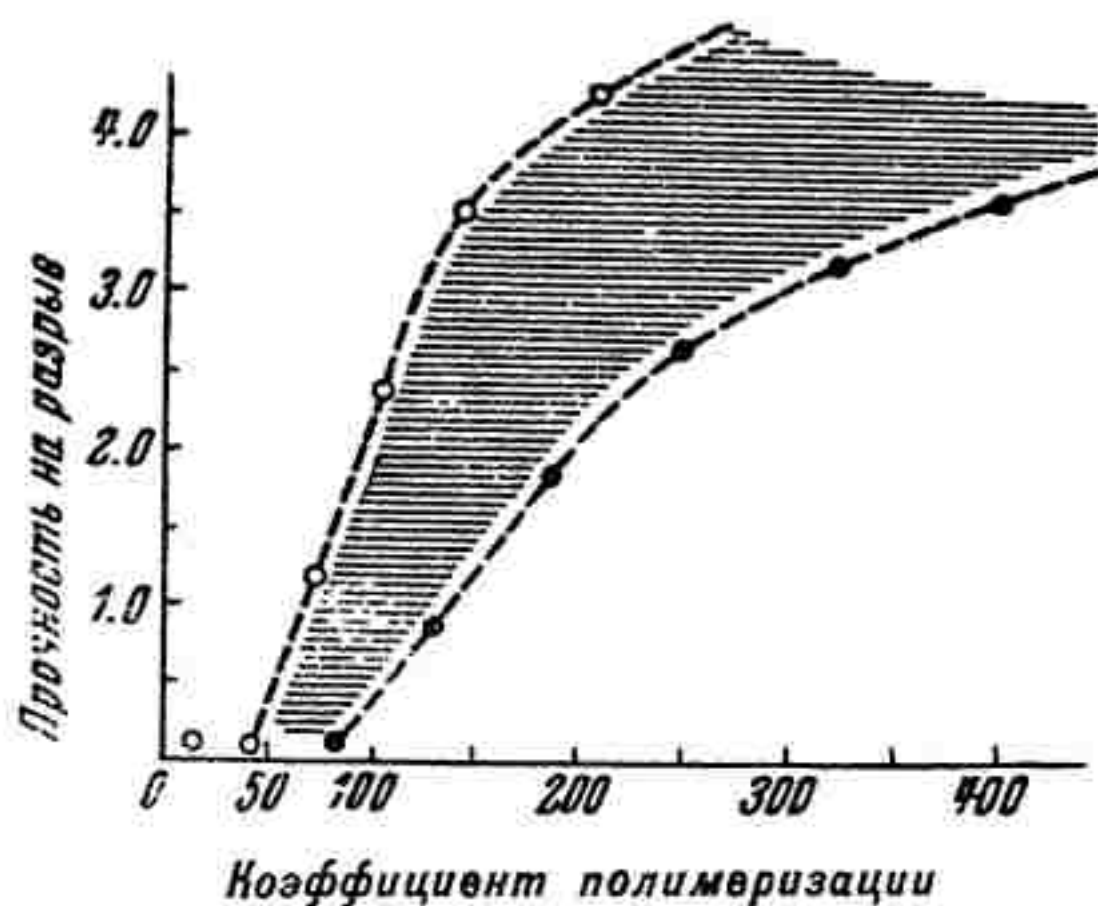


Рис. 4. Прочность высокополимеров на разрыв в зависимости от коэффициента полимеризации⁶

Гибкость отдельных цепей оказывает большое влияние на механическую характеристику полимеров, а именно, на их эластичность, определяя главным образом скорость возвращения их из растянутого состояния и ее зависимость от температуры. Температура, при которой в материале начинают обнаруживаться хрупкие свойства, также, очевидно, связана с гибкостью цепей. Тогда как влияние длины макромолекулы на механическую прочность выяснено довольно детально, значение фракционного состава, т. е. полидисперсности высокополимера, еще мало изучено. Недавно было установлено⁵, что сравнительно небольшое (10—15% по весу) содержание компонента с коэффициентом полимеризации меньше 150 вредно отражается на механических свойствах (прочность на разрыв и на изгиб, способность выдерживать длительное воздействие переменной нагрузки и т. п.). Следовательно, удаление низкомолекулярных фракций является одним из путей улучшения механических свойств полимеров.

По вопросу о форме отдельной цепи макромолекулы в растворе велась длительная дискуссия. Штаудингер предполагал,

что макромолекулы представляют жесткие прямые палочки.³ Однако эта крайняя точка зрения сейчас не подтверждается. Мы знаем, что в зависимости от ряда обстоятельств, среди которых важнейшими являются наличие заместителей в цепи и их природа, степень сольватации цепи, а также концентрация раствора, макромолекулы в большей или меньшей степени изгибаются, закручиваются и даже закрубливаются, принимая различные формы.

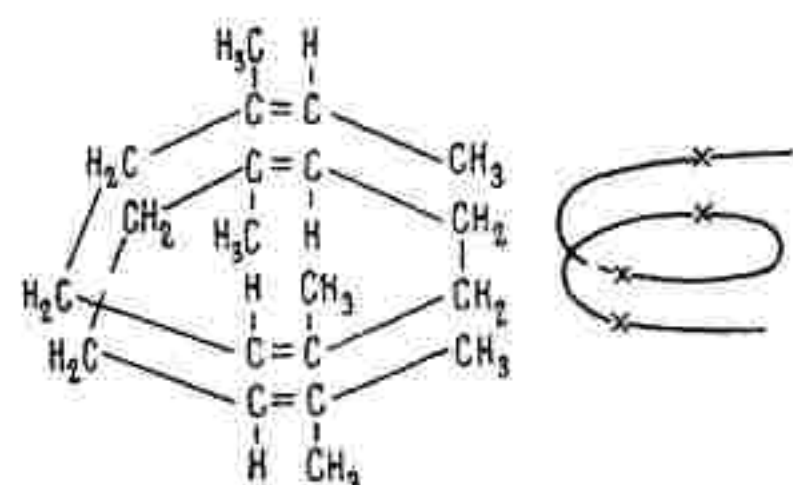


Рис. 5. Строение цепи каучука:
X — двойные связи

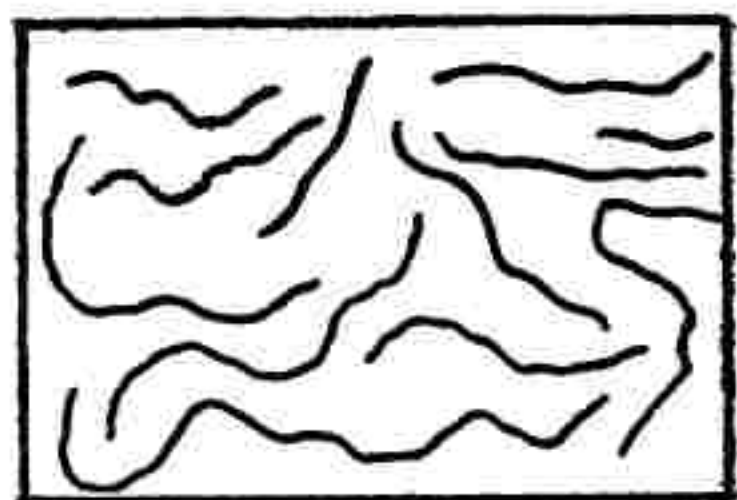


Рис. 6. Строение неориентированного полимера

Бреслер и Френкель,²⁶ а также Александров и Лазуркин²⁷ внесли значительную ясность в вопрос о форме молекул. Они исправили расчеты гибкости цепей Куна и Марка и ввели ограничение гибкости цепей, обусловленное потенциальным барьером, зависящим от характера и количества функциональных групп.

У вещества, находящегося в твердом состоянии, макромолекулы также могут иметь различную форму, например, у каучука рентгеноскопически доказано наличие спиралеобразной структуры⁶ (рис. 5). Такая же (неориентированная) структура имеется и у гуттаперчи, балаты, полиизобутилена и других каучукоподобных веществ, чем объясняется их огромная эластичность.⁵ У других веществ имеется более ориентированная структура, но все же еще далекая от упорядоченной (рис. 6).

При вытягивании такого продукта происходит ориентирование макромолекул относительно друг друга, и картина меняется. Происходит большая или меньшая параллелизация цепей и появляется упорядоченная структура, что проявляется на рентгенограмме (рис. 7 и 8).

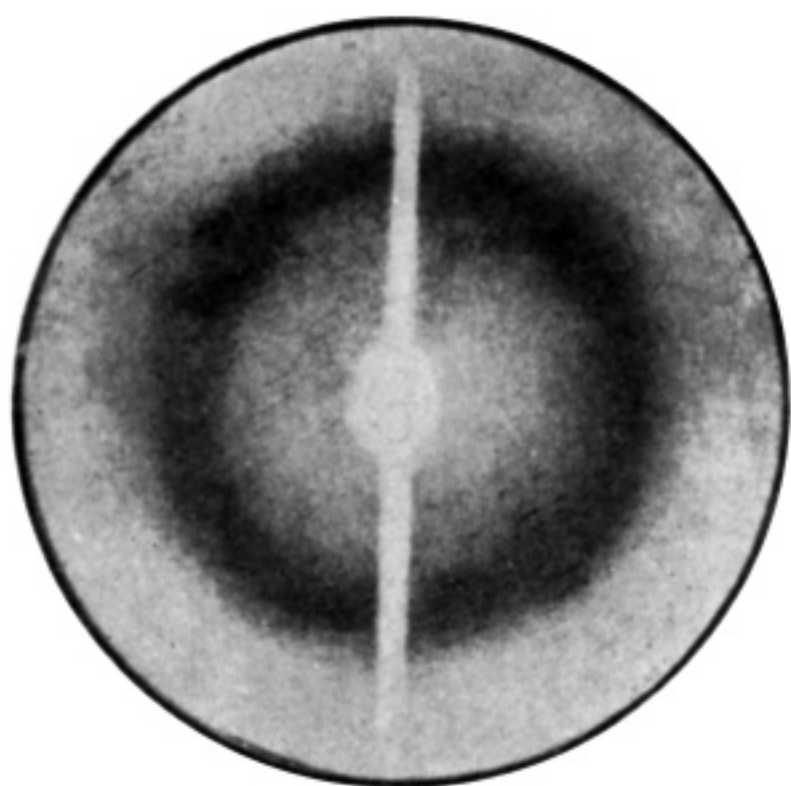


Рис. 7. Рентгенограмма жидкости

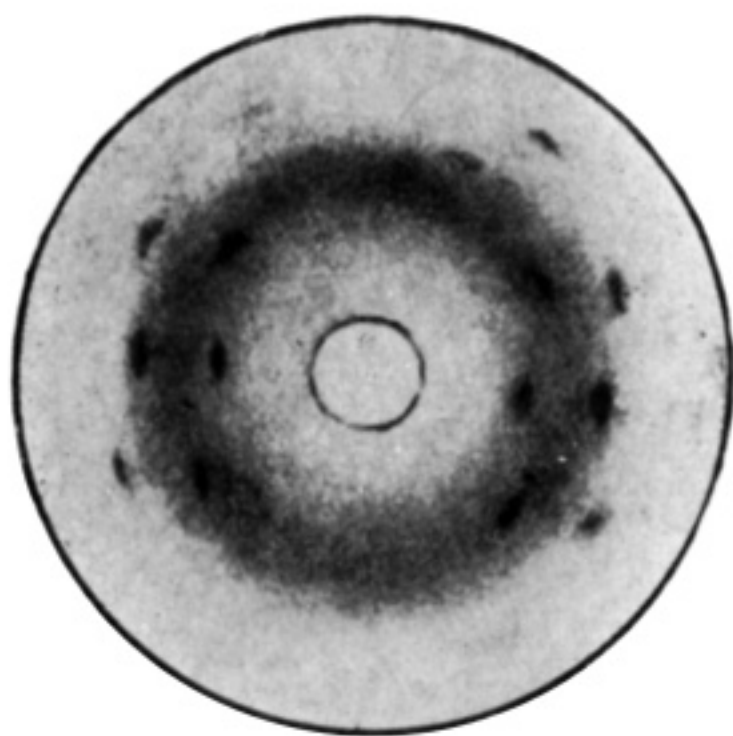


Рис. 8. Рентгенограмма
растянутого каучука

При снятии нагрузки цепи каучука возвращаются к беспорядочному расположению. Другие вещества сохраняют ориентацию длительное время.

Большинство высокомолекулярных соединений в твердом виде — вещества некристаллические. Структура полимера, отвечающая микрокристаллическому состоянию, большей частью относится не к равновесному состоянию этих веществ, а появляется вследствие нарушения равновесного состояния путем принудительной ориентации. При этом, как показал Каргин, время возвращения в равновесное состояние (когда рентгенограммы соответствуют жидкостной структуре) весьма различно для разных видов высокомолекулярных соединений.⁷ Однако имеются такие вещества, макромолекулы которых заметно ориентированы и в равновесном состоянии (поливинилиденхлорид, полиамиды). Это зависит от строения вещества и прежде всего от наличия и количества полярных групп и атомов. Они определяют силы взаимодействия цепей и, следовательно, прочность волокон и пленок, изготовленных из данного продукта.

В твердом состоянии молекулы связаны только силами Ван-дер-Ваальса и прочность связи отдельных цепей сильно зависит от структуры и природы групп, входящих в состав молекулы. В табл. 4 приведены величины, характеризующие силу сцепления отдельных групп.⁶

Таблица 4

Величины сил молекулярной когезии для различных групп

Группа	Сила сцепления в кал/мол	Группа	Сила сцепления в кал/мол
—CH ₃	1 780	—NH ₂	3 530
=CH ₂		—COOH	8 970
—CH ₂ —		—COOCH ₃	5 600
=CH—			
—CH—	380	—Cl	3 400
—O—	1 630	—SH	4 250
—OH	7 250	—CONH ₂	13200
—C=O	4 270	—CONH—	16200
—CHO	4 700		

Менее достоверны

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

В табл. 5 приведена прочность различных волокон.⁵

Таблица 5

Прочность на разрыв некоторых волокон

Наименование волокна	Химический состав	Прочность на разрыв	
		в кг/мм ²	в г/денье
Лен	Целлюлоза $(C_6H_{10}O_5)_x$	6 000—10 000	6—8
Хлопок	То же	2 300—4 500	2.0—4.5
Вискозное во- локно	» »	1 600—3 000	1.5—2.5
Упрочненное вис- козное волок- но	» »	4 000—5 000	3.5—4.5
Натуральный шелк	Белок	3 000—5 000	3.5—5.5
Натуральная шерсть	»	1 300	~ 1.5
Ацетатные во- локна обыкновенные	Ацетилцеллюлоза $[C_6H_7O_2(OCOSCH_3)_2]_x$	1300—2 000	1.5—2.0
специальные	То же	до 6 000	до 6.0
Найлон			
обыкновенный	Полиамид	5 000	5.5
специальный	»	6 300	7.0

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

б) Реакции линейных высокомолекулярных соединений

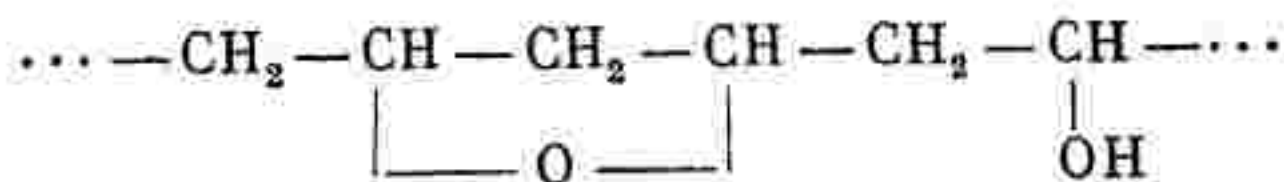
В своих химических превращениях высокомолекулярные соединения ведут себя отлично от низкомолекулярных. Молекула высокомолекулярного вещества содержит большое число реакционноспособных групп, однако, при химических превращениях, в частности при реакции замещения, не все из них участвуют во взаимодействии. Часто получаются продукты неполного замещения.

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

Данилов показал, что различные фракции нитроцеллюлозы имеют различное содержание азота и, следовательно, отдельные молекулы целлюлозы неодинаково полно подвергаются замещению при нитрации.⁸ Особенно трудно реагируют последние остатки реакционноспособных групп. Так например, нитрация целлюлозы легко протекает до продукта, содержащего 12—13% азота, что отвечает замещению до 92% гидроксильных групп. Для получения же полного нитрата целлюлозы с содержанием 14.1% азота необходимо применение длительной обработки целлюлозы смесью безводной азотной кислоты с уксусной кислотой и уксусным ангидридом.⁹ Так же трудно получить полный метиловый эфир целлюлозы — триметилцеллюлозу. Для этого приходится 10 раз обрабатывать целлюлозу диметилсульфатом.¹⁰

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

Нередко бывает, что основной реакции сопутствуют побочные процессы, изменяющие природу реагирующих групп и, таким образом, мешающие основному процессу. Так, при ацетилировании поливинилового спирта реакция не проходит до конца вследствие того, что часть гидроксильных групп расходуется на образование простых эфирных связей¹¹



Как показали Коршак и Замятина,¹² для точной характеристики реакционной способности высокомолекулярных соединений очень важно знать, в каком агрегатном состоянии находится взятое в реакцию высокомолекулярное соединение. Например, поливинилхлорид, если он взят в твердом виде, очень устойчив к действию всевозможных химических реагентов,

но довольно реакционноспособен и легко отщепляет весь хлор, будучи растворен в диоксане.

Поливиниловый спирт в присутствии пиридина обычно ацетируется с трудом, лишь после воздействия, продолжающегося дни и недели. Совсем иначе ведет себя поливиниловый спирт, если он соответствующим образом подготовлен. Коршак и Замятин¹³ нашли, что легко получается полностью ацетилированный поливиниловый спирт, если его предварительно намочить в воде и, после того как он набухнет, отсосать воду, промыть спиртом и затем эфиром и лишь после этого поместить в ацетилирующую смесь. В этом случае поливиниловый спирт сразу же растворяется с разогреванием и после короткого нагревания на водяной бане получается полностью ацетилированный продукт.

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

Эти два типа превращения являются специфическими для высокомолекулярных соединений и мы рассмотрим их подробно.

4. ПРЕВРАЩЕНИЕ ЛИНЕЙНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ В ТРЕХМЕРЫ

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

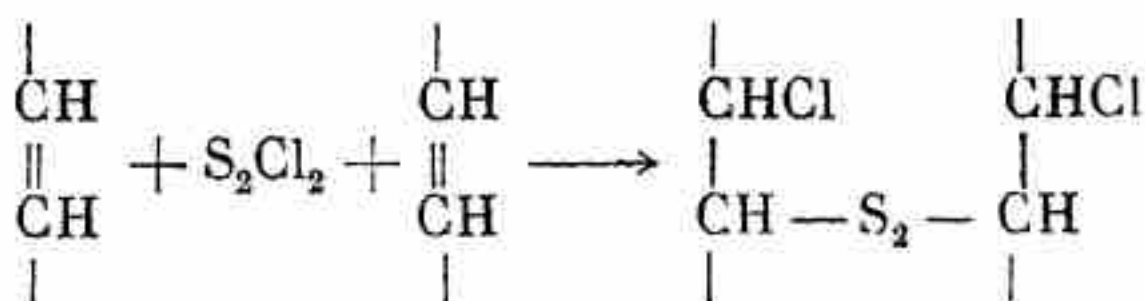
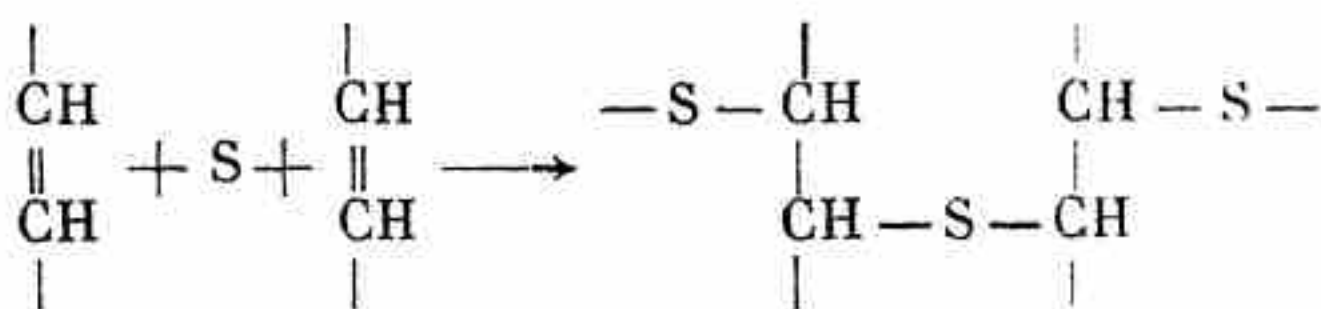
Образование трехмерных структур возможно как уже из готовых макромолекул путем их сшивания, так и в процессе образования полимеров путем добавления бифункциональных «сшивающих» добавок. Второй способ будет нами рассмотрен в разделе «Совместная полимеризация» (стр. 120); здесь же мы остановимся лишь на первом способе.

Превращение высокополимера в трехмер при реакциях присоединения или конденсации осуществляется с различной

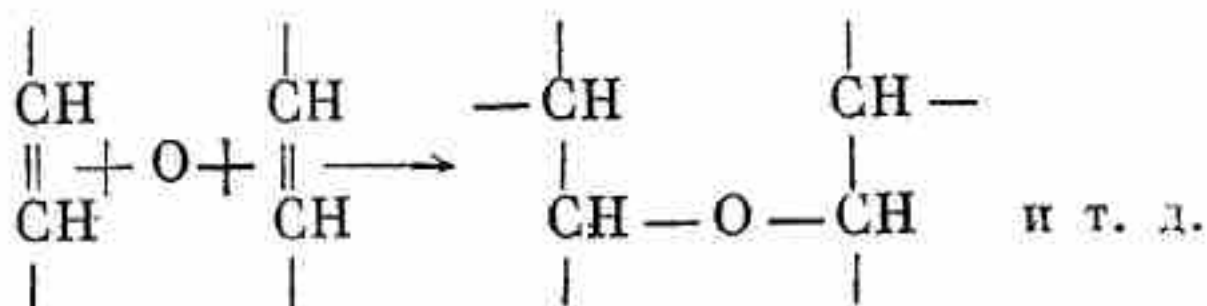
степенью трудности в зависимости от природы вещества. Сшивание макромолекул путем присоединения возможно лишь в случае таких веществ, которые имеют в своей цепи двойные связи. Такими веществами являются всевозможные виды каучуков, представляющие полимеры диолефинов или сополимеры последних с олефинами.

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

Вулканизация¹⁴—процесс образования сетчатой трехмерной структуры путем присоединения элементарной серы (горячая вулканизация) или хлоридов серы (холодная вулканизация). Механизм этой реакции можно изобразить схемой:

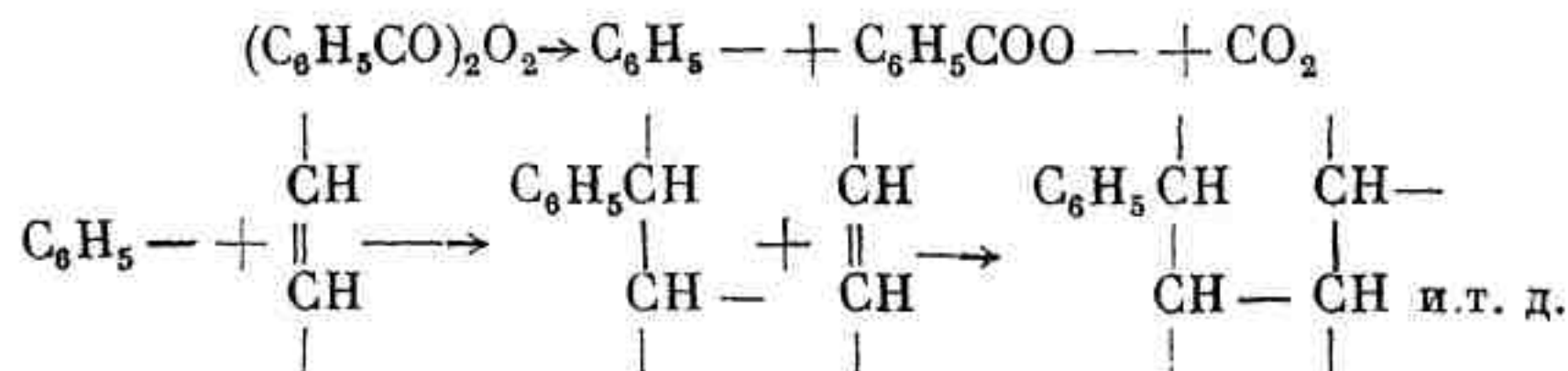


Аналогичный процесс протекает при воздействии кислорода воздуха на каучук. Как показал Догадкин,¹⁵ каучук, окисляясь кислородом воздуха, образует пространственную структуру за счет кислородных мостиков, сшивающих отдельные цепи, причем теряет свою эластичность (стареет)



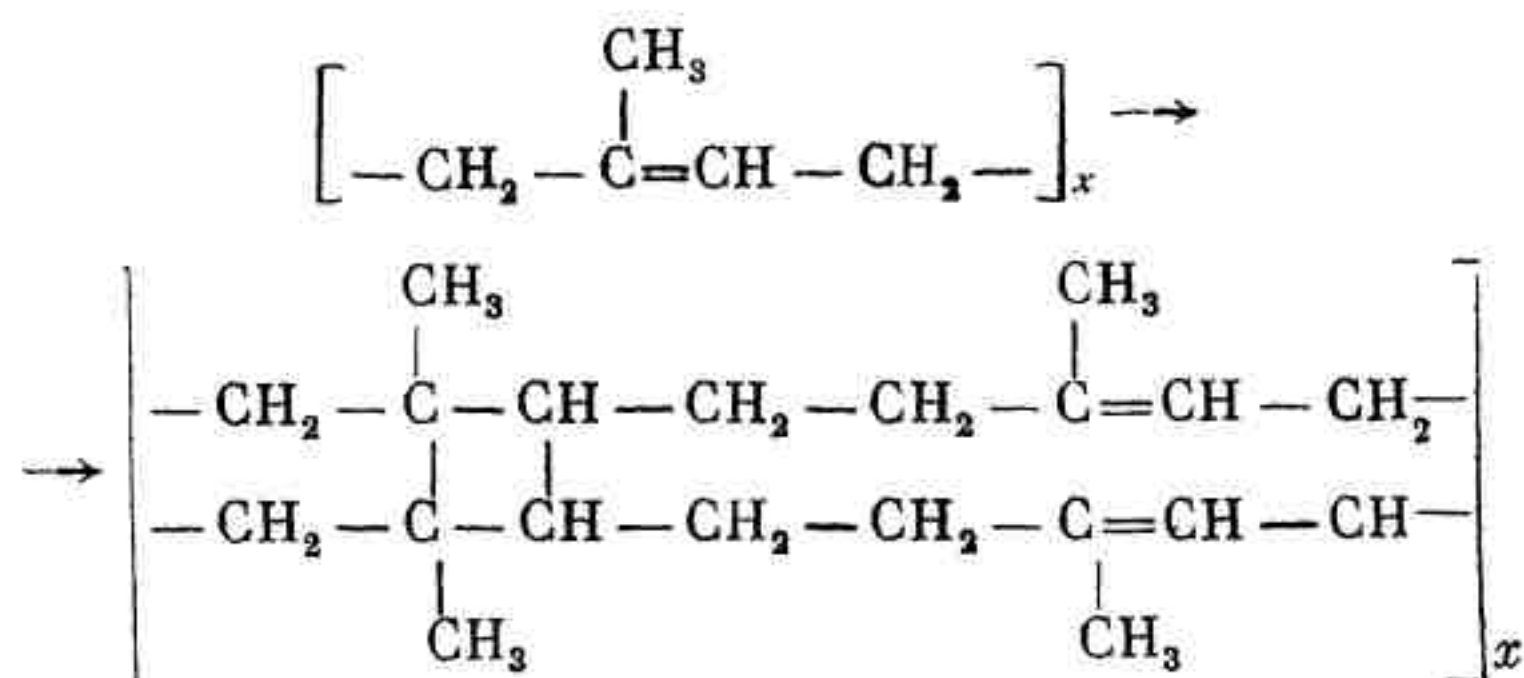
Процесс образования трехмера может протекать также и за счет реакции полимеризации отдельных цепей друг с другом. Это возможно при воздействии различных катализаторов.

Тугов и Зайончковский¹⁶ нашли, что в присутствии перекиси бензоила и других инициаторов натрийбутадиеновый каучук в значительной степени полимеризуется. Вероятный механизм реакции следующий:



Для вулканизации Зайончковским были успешно применены метадинитробензол, хинон, перекись бензоила, хлоранил, диазоаминобензол и др.¹⁷

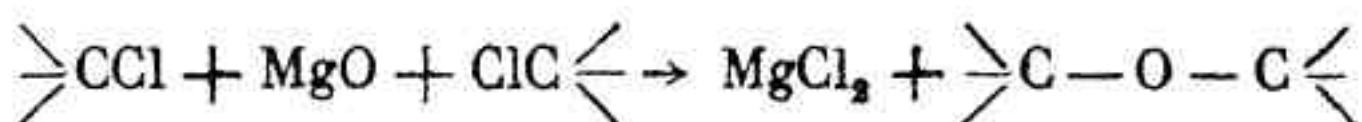
При действии на каучук хлороловянной кислоты, хлористого цинка, серной кислоты, при нагревании и освещении, особенно ультрафиолетовым светом, образуется циклический каучук¹⁸ (плиолит, плиоформ)



Как показал Зайончковский,¹⁹ натрийбутадиеновый каучук полимеризуется и вулканизируется при нагревании и при действии на него перекиси бария, перекиси натрия, хлорной извести, хлористого бора, хлорного железа и др. Подобные же превращения происходят в случае фактисации масел, например при «высыхании» льняного масла с образованием пленки или его окисления при получении линоксина.²⁰

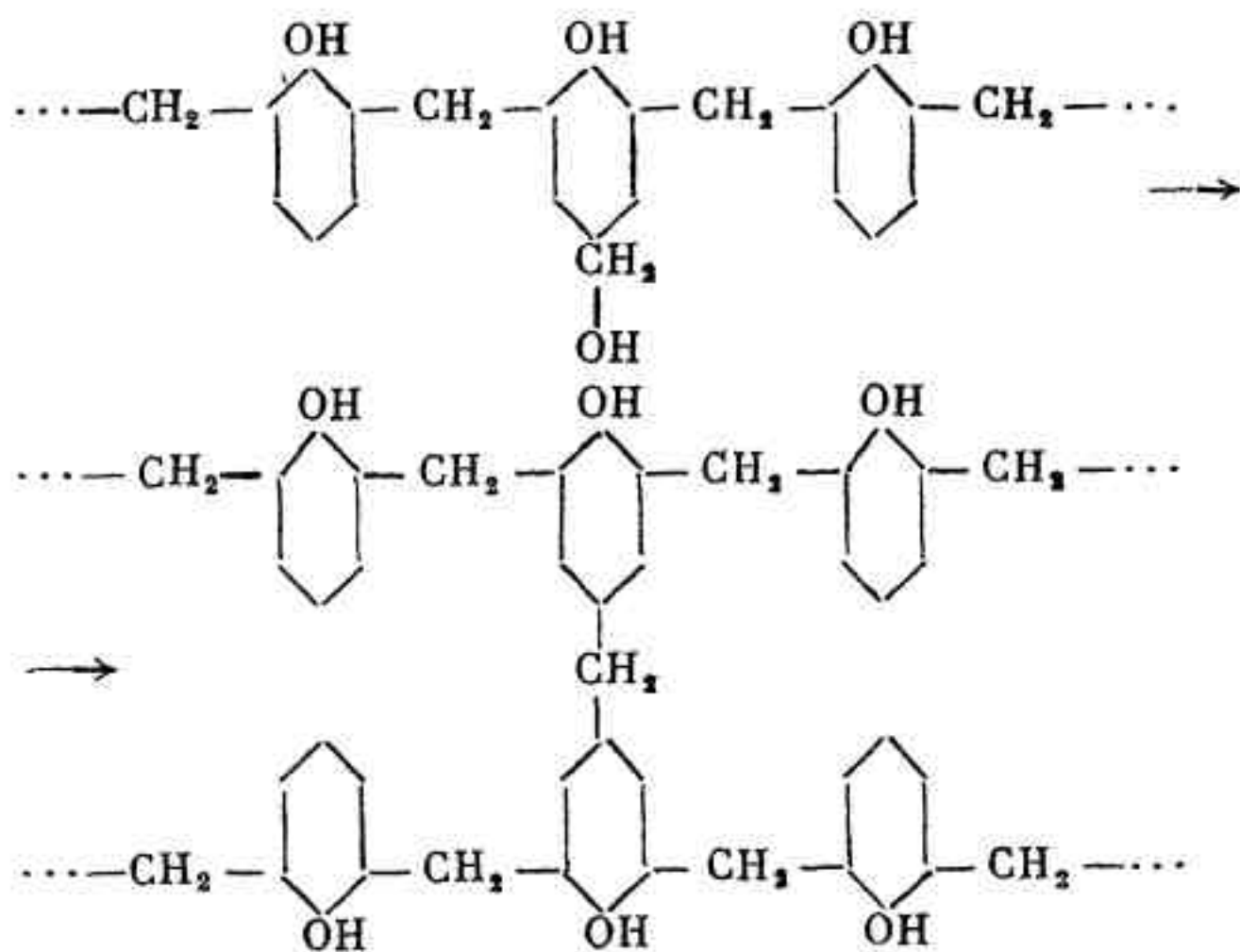
Реакция конденсации является столь же широко употребляемым и весьма эффективным путем для превращения линейных полимеров в трехмерные. В отличие от предыдущих примеров, в этом случае необходимо присутствие в макромолекуле таких групп или атомов, как галоиды, подвижный водород при азоте и т. п., которые под воздействием других низкомолекулярных реагентов могут легко отщепляться, замещаясь каким-либо двухвалентным атомом, образующим мостик между двумя макромолекулами.

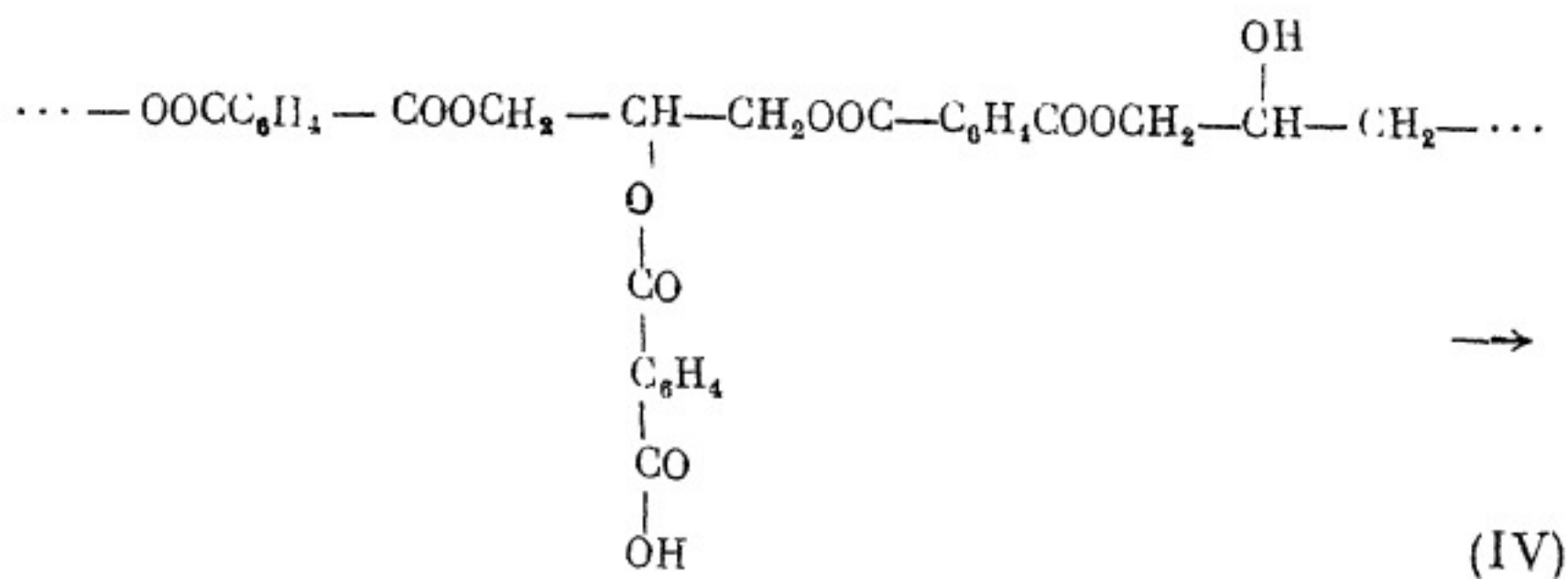
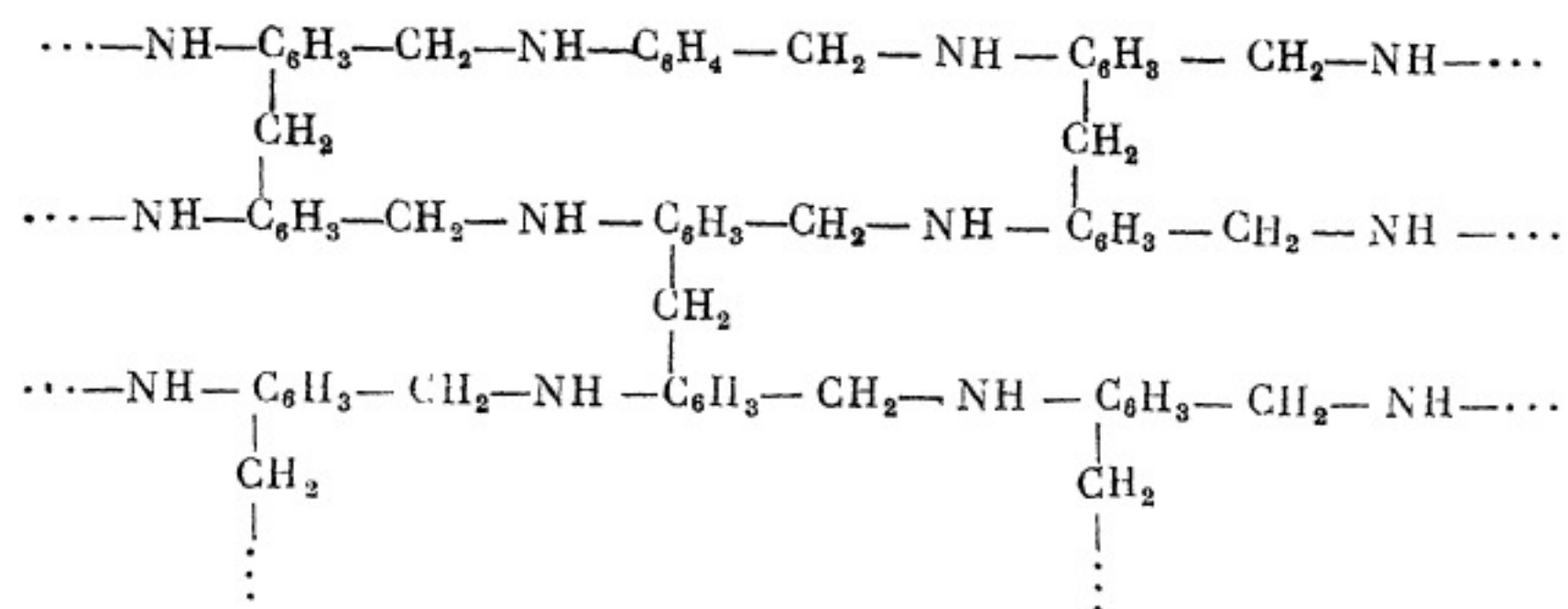
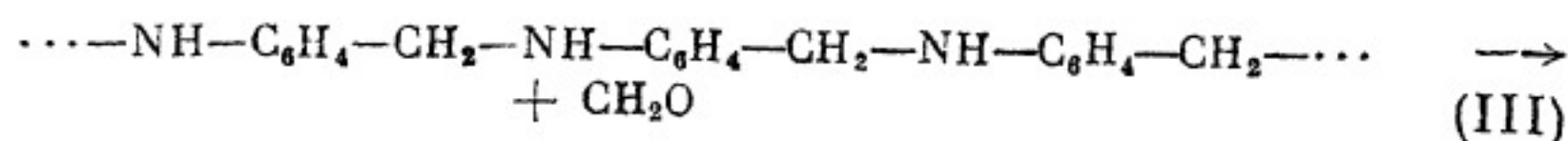
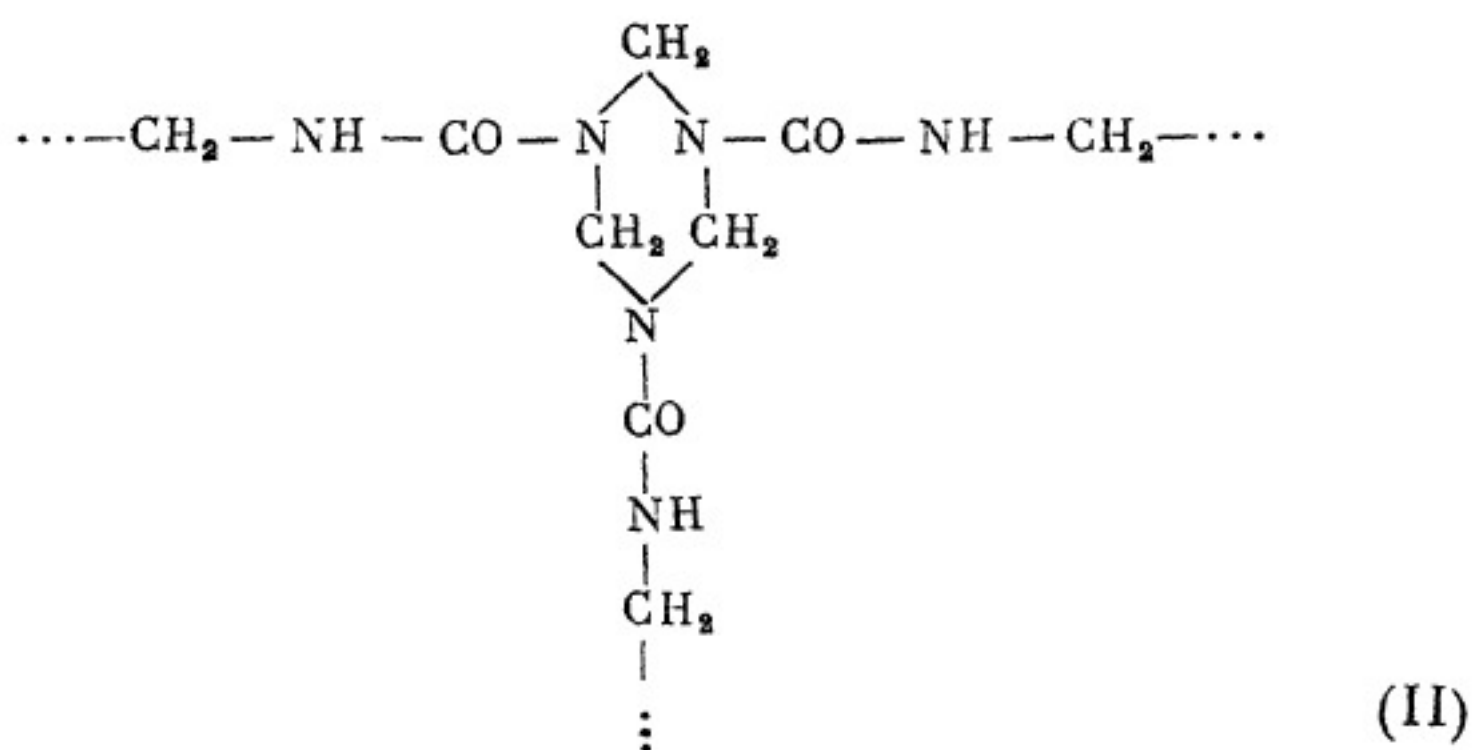
Примером такого типа реакции может служить вулканизация полихлоропрена, осуществляемая при помощи окислов двухвалентных металлов по схеме

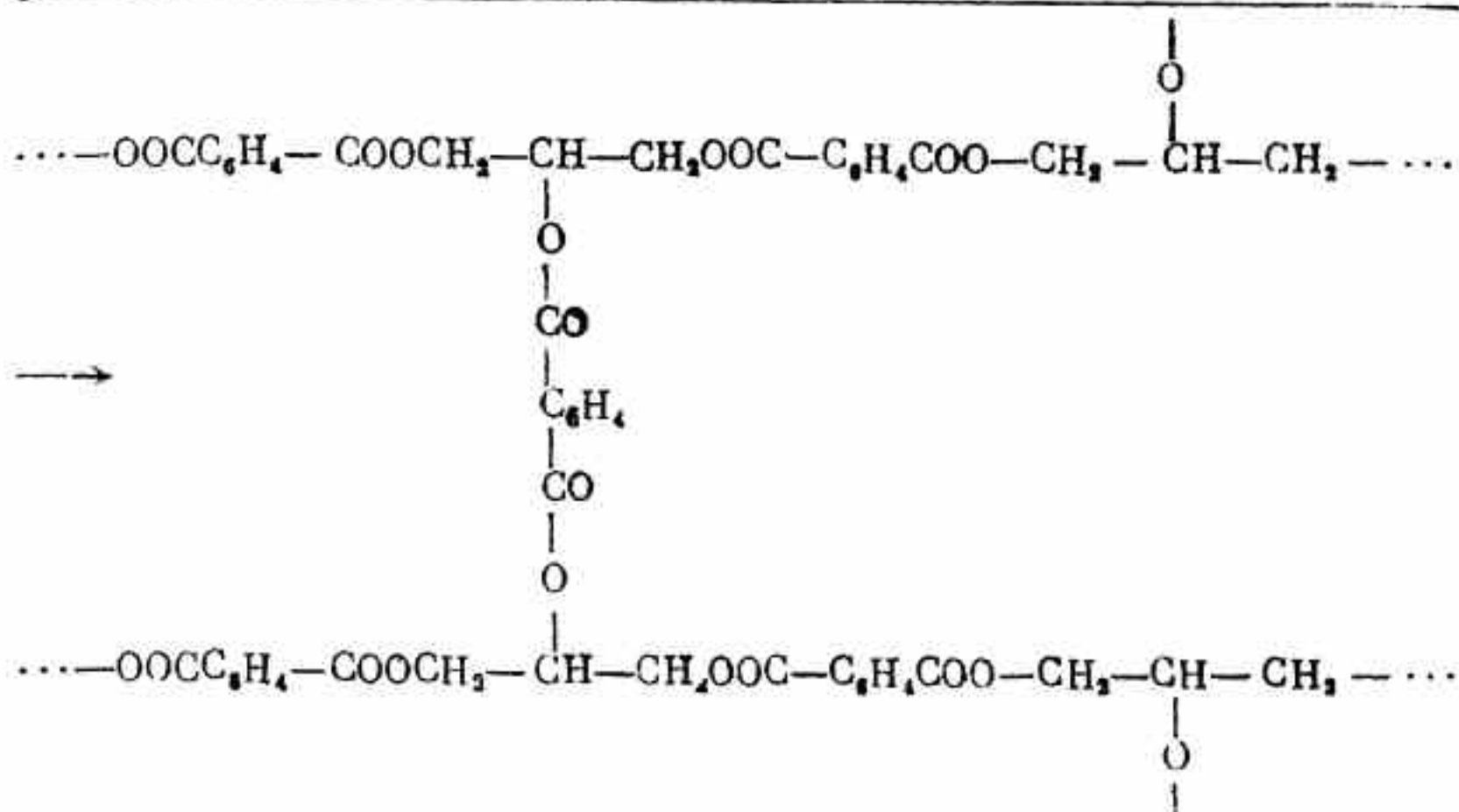


Пиперидин сшивает цепи хлорированного каучука. При большом количестве пиперидина получается нерастворимая форма.

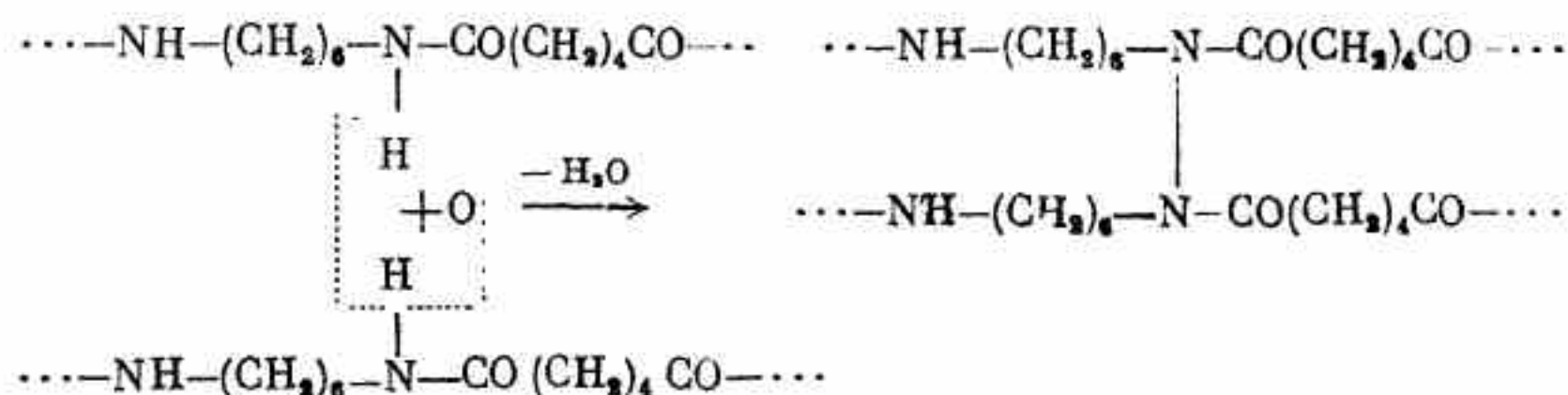
Превращение фенолформальдегидных (I), мочевиноформальдегидных (II), анилиноформальдегидных (III) и глифталевых (IV) смол в неплавкое и нерастворимое состояние происходит вследствие образования трехмерной структуры²¹ за счет отщепления воды по схеме







Особого типа сшивание молекул полиамидов под влиянием кислорода воздуха при нагревании наблюдали Коршак и Рафиков.²² Схема процесса следующая:



Шорыгин и Рымашевская²³ наблюдали образование трехмерных структур у глицериновых и метиленовых эфиров целлюлозы. Эти продукты утрачивали характерную для целлюлозы способность растворяться в медноаммиачном растворе. Подобная «вулканизация» целлюлозы под влиянием ряда бифункциональных соединений изучалась Афанасьевым и Бреслером.²⁴

Подобное же явление наблюдали Коршак и Замятина²⁵ при обработке поливинилового спирта крепкой щелочью. В результате возникали простые эфирные связи между отдельными цепями поливинилового спирта и последний терял способность растворяться вследствие образования трехмерной молекулы.

К этому же разряду относятся явления, происходящие при свертывании белков под влиянием формальдегида, а также при дублении кож и тому подобных процессах.

5. ДЕСТРУКЦИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Характерной особенностью высокомолекулярных соединений является их чувствительность к тепловым, химическим и тому подобным воздействиям, в результате которых происходит уменьшение длины цепей макромолекул. Это явление обозначается термином «деструкция».

Деструкция сопровождается бóльшим или меньшим изменением физических свойств высокополимера. Однако при небольших степенях деструкции наличие ее можно установить лишь при помощи специального исследования. В этом заключается одна из важнейших особенностей высокомолекулярных веществ, резко отличающая их от низкомолекулярных соединений. Так, деструкция полистирола с молекулярным весом 200 000 до продукта с молекулярным весом 100 000 внешне незаметна. Полученный продукт можно применять для всех тех целей, для которых пригоден и исходный полистирол. Ясно, что при расщеплении любого низкомолекулярного соединения получается совершенно иное вещество.

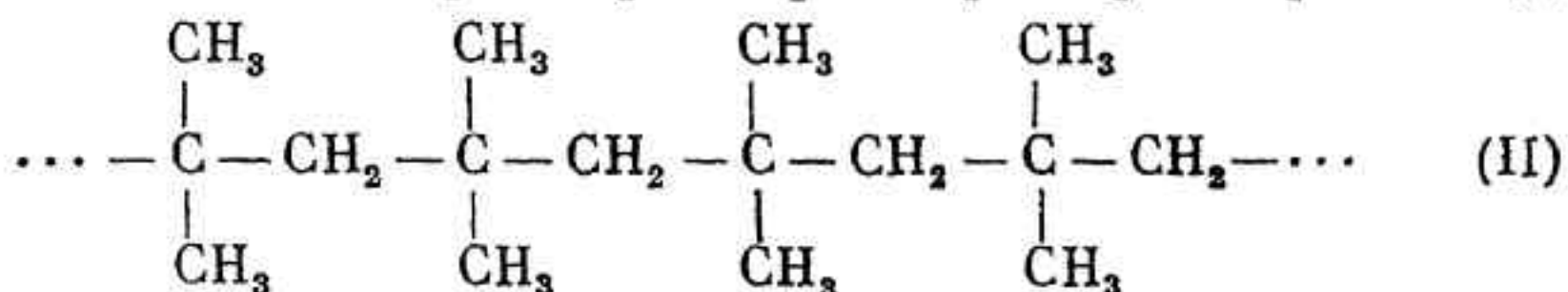
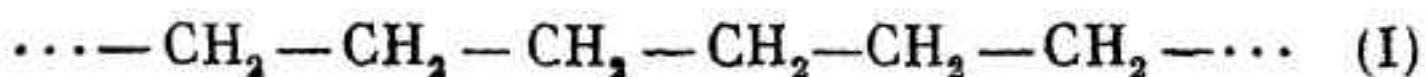
С возможностью деструкции приходится считаться при всех химических процессах, производимых с высокомолекулярными соединениями. Так, в процессе переработки целлюлозы, каучука и тому подобных материалов иногда предумышленно, а большей частью как неизбежное зло, происходит химическая или механическая деструкция. В технике иногда сознательно производят операции, ставящие своей целью частичную деструкцию природных высокомолекулярных соединений. Например, для превращения целлюлозы в производные, употребляемые для приготовления лаков, где очень высокая вязкость растворов нежелательна, целлюлоза подвергается длительной варке.

Многие синтетические высокополимеры при нагревании способны легко расщепляться вплоть до мономера, что приходится учитывать при их обработке. Эта их особенность широко используется также для целей качественного анализа.

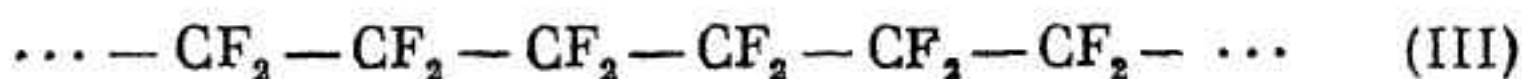
Относительная прочность различных цепей

Различные высокомолекулярные соединения обладают различной прочностью цепи и поддаются деструктирующим влияниям по-разному.

Среди карбоцепных соединений²⁸ наиболее устойчивыми являются те, насыщенная углеродная цепь которых не имеет подвижных заместителей, например полиэтилен (I) и полиизобутилен (II)

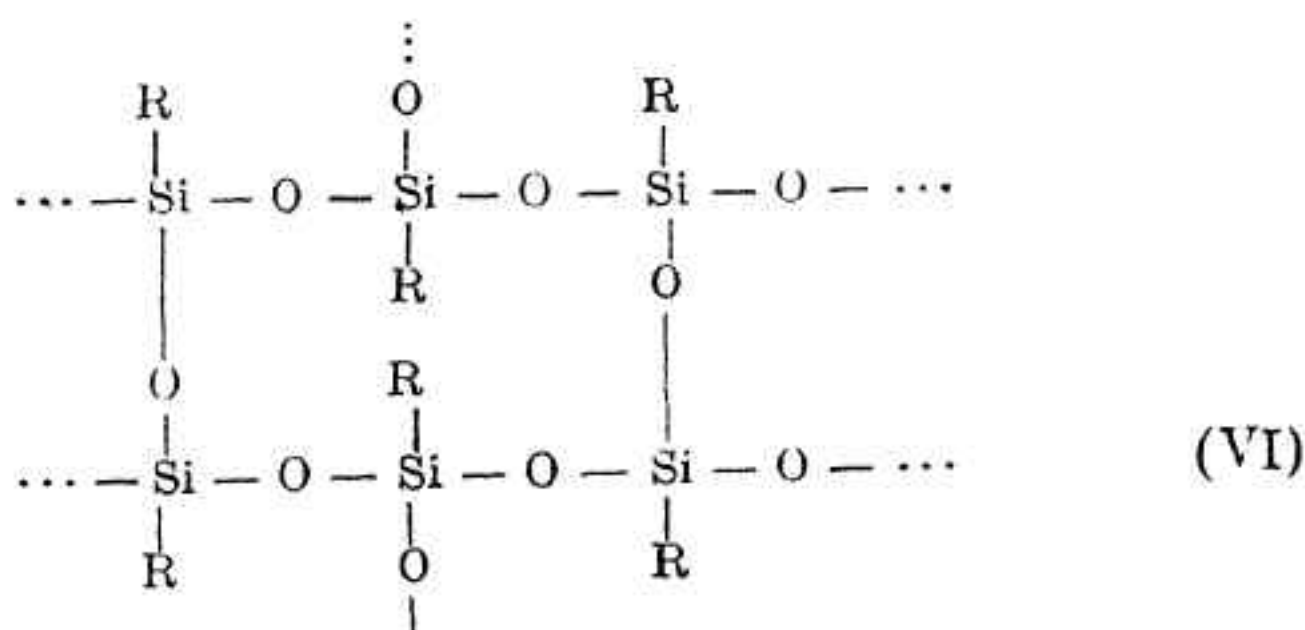
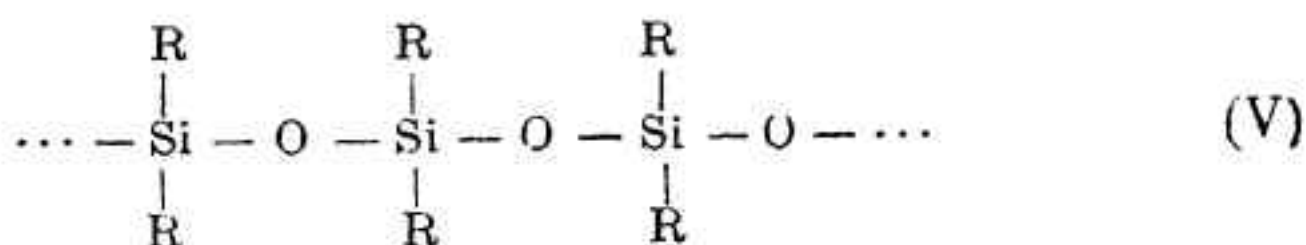


Введение заместителей снижает устойчивость за исключением тех случаев, когда этим заместителем является фтор или фтор и хлор. Примерами подобных соединений являются политетрафторэтилен²⁹ (III) и политрифторхлорэтилен³⁰ (IV)



Эти вещества отличаются исключительной устойчивостью, превосходя в этом отношении все другие вещества, поэтому их можно считать практически совершенно не поддающимися химической деструкции. Единственный вид деструкции, от которого и они не застрахованы, это термическая, хотя и в этом случае температура разложения их лежит очень высоко.

Можно отметить попутно, что к этим соединениям по своей устойчивости приближаются кремнийорганические соединения,³¹ строение которых изображается схемами

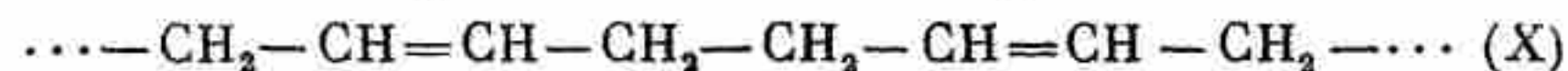
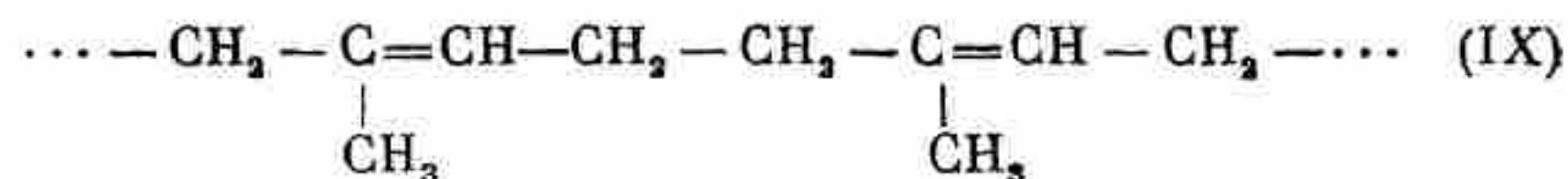


Возвращаясь к полиэтиленовым галоидозамещенным, нужно подчеркнуть, что очень устойчивыми являются лишь полностью галоидированные продукты. Частично галоидированные карбоцепные соединения, как, например, поливинилхлорид (VII) и поливинилиденхлорид (VIII)



отличаясь в твердом виде большой устойчивостью к химическим воздействиям, мало устойчивы к тепловым влияниям, вследствие большой склонности к отщеплению хлористого водорода; они разрушаются ниже 200° и, в противоположность большинству карбоцепных соединений, совершенно не способны деполимеризоваться до мономера.

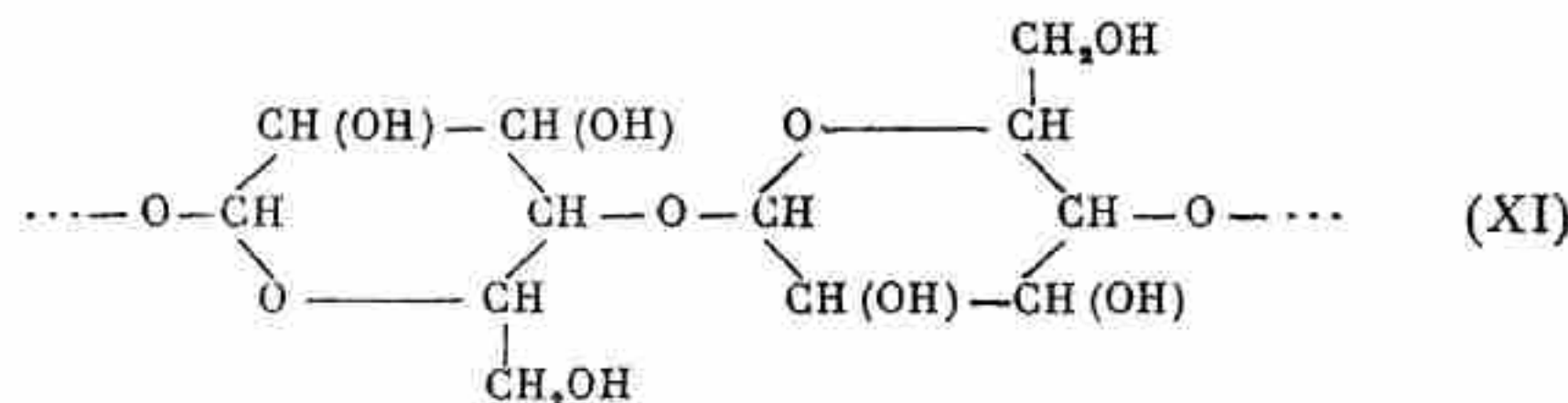
Наличие двойных связей в цепи, как, например, у природного (IX) и синтетического (X) каучуков



делает соединения очень реакционноспособными и потому крайне легко претерпевающими деструкцию, особенно под влиянием окислителей и в том числе даже кислорода воздуха.³¹

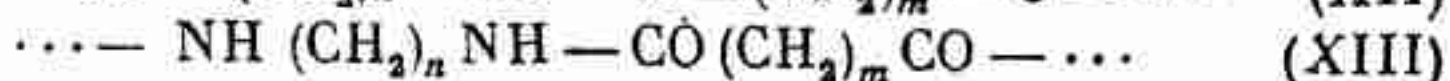
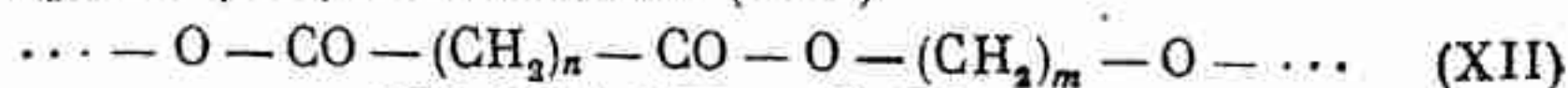
Отличительной особенностью гетероцепных²⁸ соединений является большая склонность к химическим превращениям, чем у карбоцепных соединений. В соответствии с этим у гетероцепных соединений мы встречаем ярко выраженную способность к химической деструкции, причем эта склонность довольно специфична и определяется не только наличием и природой заместителей, как это было у карбоцепных соединений, но в первую очередь природой гетеросвязей.

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



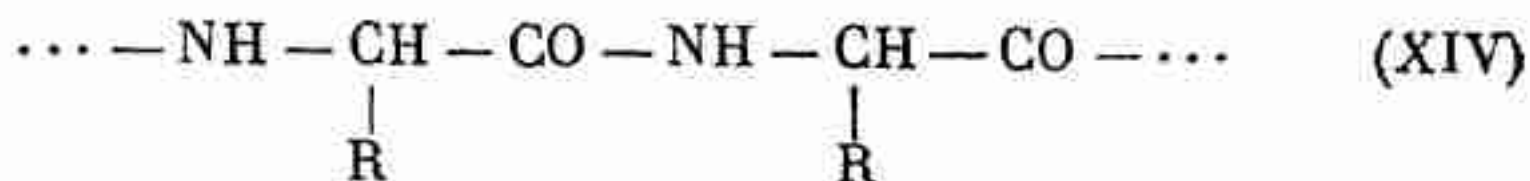
Как известно, ацетали, будучи устойчивыми к действию щелочей, легко омыляются кислотами; подобное же поведение мы встречаем и у целлюлозы.

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



Эти соединения оказываются способными также и к обменным реакциям с кислотами — ацидолиз, с аминами — аминализ и с гликолями — гликолиз, в результате которых также происходит деструкция этих соединений.

Для белков (XIV) характерна амидная связь:



В соответствии с этим находятся и важнейшие их свойства и, в первую очередь, легкая способность к деструкции при омылении.

Деструктирующие агенты

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

1. Физические. 2. Химические.

К первой группе принадлежат:

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

Ко второй группе относятся такие главнейшие химические превращения, как:

- 1) действие окислителей (окислительная деструкция);
- 2) действие воды, кислот, щелочей и т. п. (деструкция под влиянием омыляющих агентов);
- 3) действие остальных агентов (деструкция под влиянием остальных агентов).

Каждый из этих способов деструкции имеет свои специфические особенности, поэтому мы вкратце остановимся на каждом из них в отдельности.

А. Деструкция под влиянием физических агентов

1. Механическая деструкция

Механическая деструкция полистирола наблюдалась после стократного пропускания 0.05%-ного тетралинового раствора его (мол. вес 6 млн.) через платиновую насадку с тонким отверстием.³³ В результате этого удельная вязкость раствора упала с 0.67 до 0.41, т. е. на 39%.

Как установили Жуков, Комаров, Грибова и Селиванова,³⁴ значительное понижение вязкости каучуков после длительного вальцевания в таких условиях, когда процессы окисления устранены, также обязано механической деструкции молекул каучука.

2. Деструкция ультразвуком

Ультракороткие звуковые волны оказались довольно активным агентом, под влиянием которого может происходить значительная деструкция макромолекул. Отмечается деполимеризация растворов нитроцеллюлозы, полистирола и каучука при действии ультракоротких волн с частотой 284 000 цикл/сек.³⁵ Подробный обзор исследований в области ультразвука опубликовали Уразовский и Полоцкий.³⁶

3. Термическая деструкция

Влияние температурных воздействий на высокомолекулярные соединения исследовано на большом числе объектов и в широком интервале температур. Общим правилом является увеличение степени деструкции с повышением температуры. При этом большое значение имеет природа самого вещества, так как у разных веществ влияние температуры проявляется по-разному. В табл. 6 приведена температура деполимеризации различных веществ.

Следует отметить, что приведенные цифры являются сугубо ориентировочными, так как температура разложения вещества зависит также от степени полимеризации и с увеличением последней уменьшается. На рис. 9 приведена кривая зависимости температуры начала разложения полиоксиметиленов от степени полимеризации.⁸⁰

Таблица 6

Температура деполимеризации различных веществ

Наименование вещества	Температура деполимеризации в °С	Ссылка на литературу	Наименование вещества	Температура деполимеризации в °С	Ссылка на литературу
Политетрафторэтилен	500	29	Поликапролактан	302	39
Политрифторхлорэтилен	400	30	Полибутадиен . .	220	40
Полиэтилен	300	32	Естественный каучук	198	41
Полистирол	300	78	Буна S	254	41
Полиметилметакрилат	300	87	Буна N	248	41
Полиоксиметилен	170	79	Полихлоропрен . .	244	41
Полиэтиленоксид	330	79			

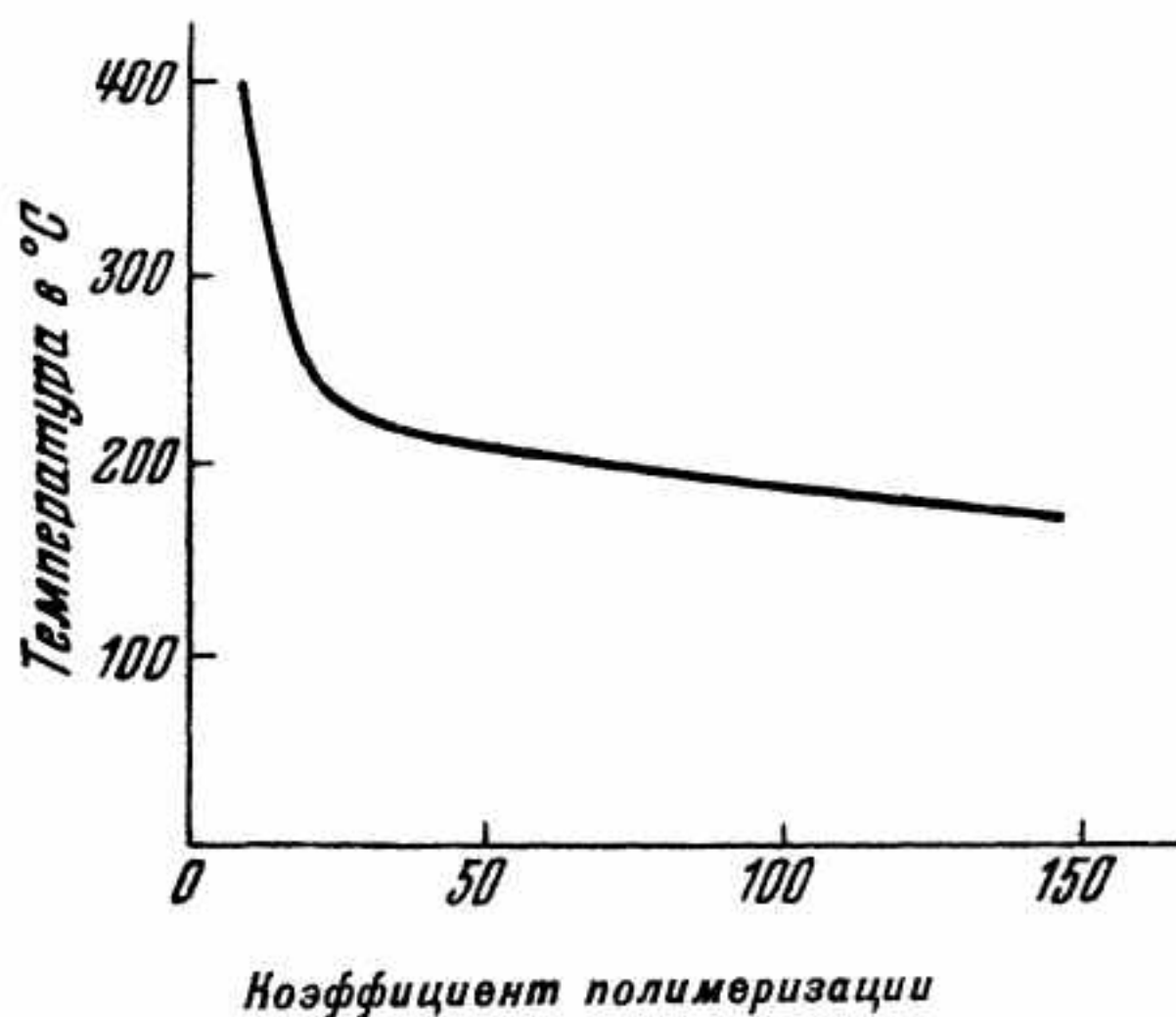


Рис. 9. Температура разложения полиоксиметиленов в зависимости от коэффициента полимеризации

Подобное же понижение устойчивости цепей макромолекул при увеличении их длины было обнаружено в полимергомологических рядах полистирола, каучука, целлюлозы и др.⁴²

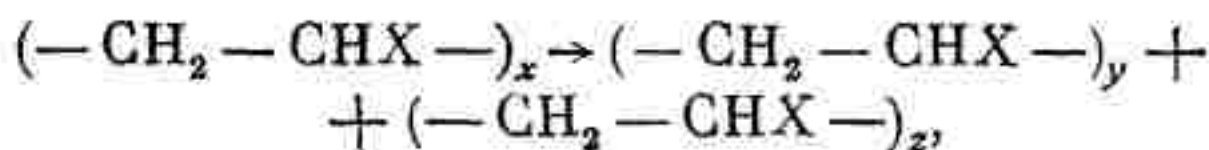
Лебедев и Коблянский⁷¹ подвергали деполимеризации полученные ими полимеры изобутилена, пропуская их через

слой флоридина при 200° или перегоняя с флоридином. Они нашли, что димер разлагается, образуя мономер; тример и тетрамер дают мономер и димер; пентамер и высшие полимеры — мономер, димер и тример. При этом было отмечено, что стойкость полимеров резко падает с увеличением молекулярного веса. Наиболее устойчивым является димер.

Таким образом, можно сделать общий вывод, что с увеличением длины макромолекулы падает ее термическая устойчивость. Очевидно, чем длиннее молекула, тем легче тепловые колебания приводят к ее разрыву.

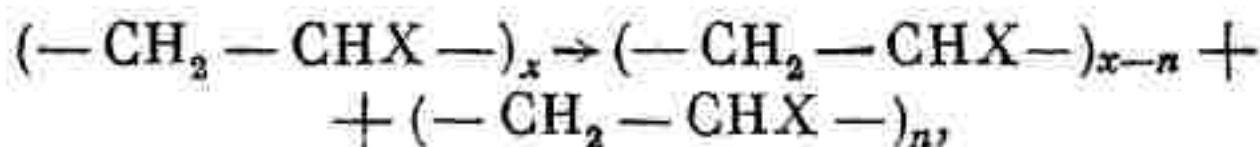
Само собой разумеется, что это не относится к твердым продуктам, где молекулы точно фиксированы и неподвижны. Поэтому сказанное не противоречит таким фактам, как, например, найденный Головой и Ивановым ⁴³ для природной целлюлозы молекулярный вес свыше 2.5 млн.

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

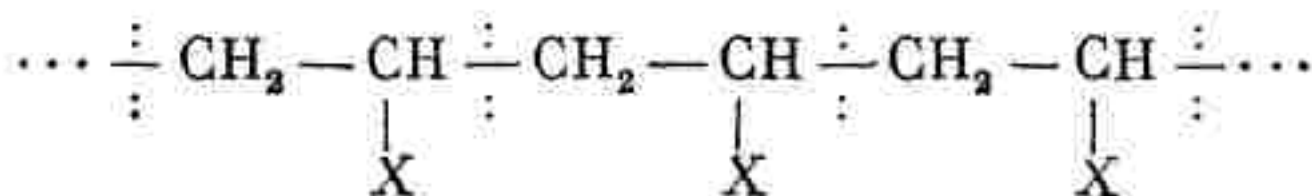


причем $y + z = x$ и $y \approx z$.

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

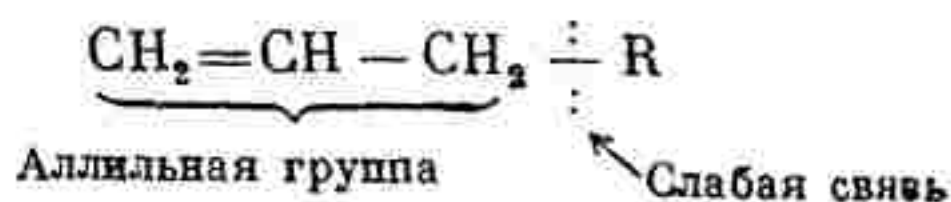


где $n=1, 2, 3$. При этом в макромолекуле разрываются не какие-либо связи, а вполне определенные, являющиеся более слабыми в этих условиях. У простейших винильных производных имеет место поочередное ослабление связей, поэтому при деполимеризации образуются главным образом осколки с четным числом атомов углерода в молекуле:

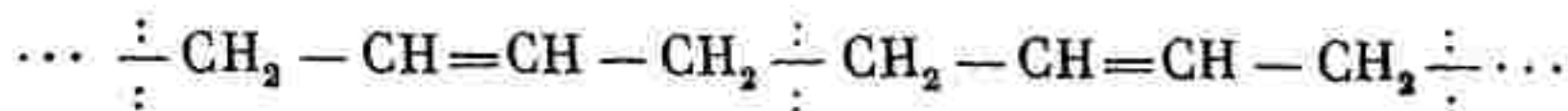


Особенно ясно это можно показать на примере каучуков и полиакрилатов, где небезразлично, в каком месте цепи про-

изойдет разрыв, так как это приведет к образованию смеси различных продуктов. На самом же деле известно, что полибутадиен и другие каучуки при термической деполимеризации образуют дивинил⁴⁰ и другие мономеры.⁴¹ Точно так же полиакрилаты при деполимеризации дают соответствующий мономерный акрилат.¹⁰¹ Объяснение этого явления можно видеть в том, что полибутадиен и другие виды каучуков имеют в своем составе аллильные группировки:



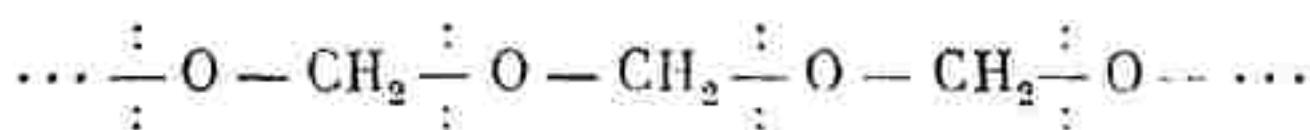
Многочисленными исследованиями установлено, что прочность связи аллильной группировки с заместителем очень мала. Поэтому вполне понятно, что при высокой температуре происходит, в первую очередь, образование исходных мономеров за счет разрыва непрочных связей между аллильными группировками, как это видно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



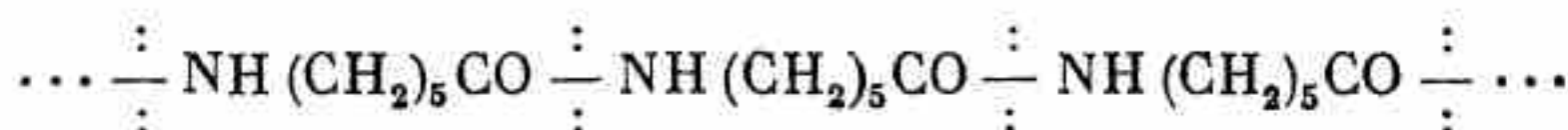
Пунктиром обозначены ослабленные связи, которые рвутся при деполимеризации, образуя мономерные молекулы исходного вещества. Если бы все связи были равнопрочны, то трудно было бы объяснить последнее обстоятельство, так как в этом случае имелось бы гораздо больше возможностей для образования других самых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

Справедливость этого объяснения видна из того еще, что при гидрировании каучука образуется устойчивый гидрокаучук, при пиролизе которого, как показали Зелинский и Раппопорт, уже не удастся получить бутадиен или изопрен;⁴⁵ гидрокаучук ведет себя подобно полиэтилену, так как в его структуре уже отсутствуют аллильные группировки, являвшиеся причиной ослабления отдельных связей.

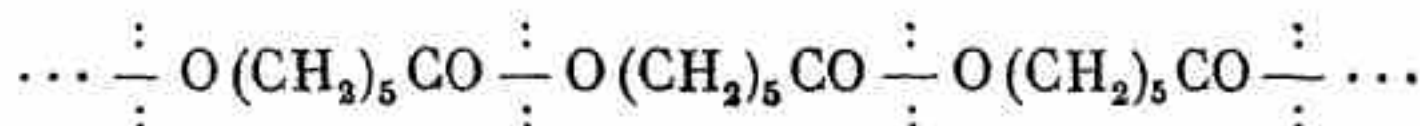
В случае гетероцепных соединений, как, например, полиоксиметилена, поликапролактама, поликапролактона и т. п., наиболее слабым звеном в цепи является гетероатом; поэтому разрыв цепи происходит по этому месту. Соответственно этому деструкция полиоксиметилена протекает по схеме:



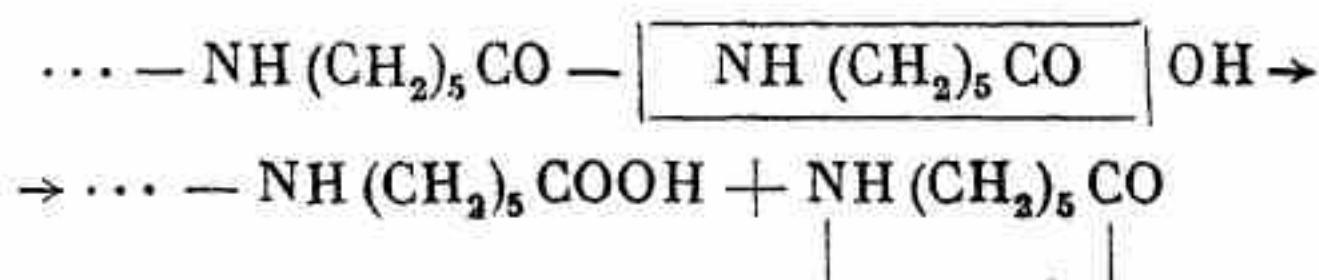
В случае поликапролактама разрыв цепи будет происходить по связи $\text{CO}-\text{NH}$, как это показано ниже:



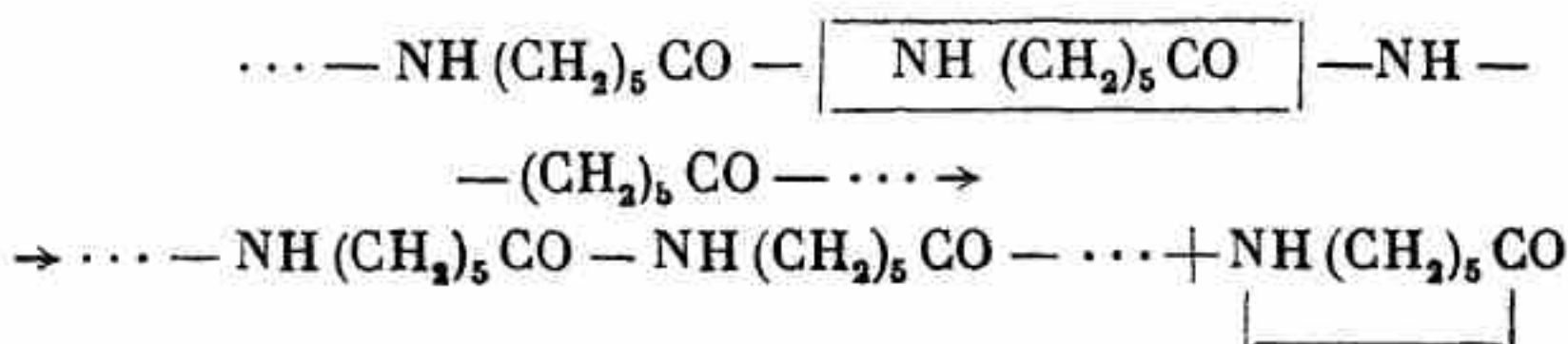
В случае поликапролактона схема будет аналогичная:



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



так и в середине цепи:



Термическая деструкция усиливается с повышением температуры и, наконец, при определенной температуре происходит полное разрушение макромолекулы и превращение ее в исходный мономер.

Ватинов, Кобеко и Марей⁴⁴ рассмотрели количественную сторону процесса термической деструкции (деполимеризации), исходя из предпосылок, что: 1) состав начального продукта определяется некоторой функцией распределения; 2) основным продуктом распада является мономер; 3) вероятность разрыва одинакова для любого звена цепочки полимера. Рассматривая молекулу, содержащую «N» связей, они рассуждают следующим образом.

Пусть α — вероятность разрыва связи. Если молекула, степень полимеризации которой равна « n », образуется из молекулы с N связями в результате разрыва r -той и $(r + n)$ -связей, то, поскольку « r » может меняться от нуля до $N - n + 1$, всего имеется $N - n + 2$ возможностей. При $r = 0$ и $r = N - n + 1$ вероятность образования равна $\alpha(1 - \alpha)^{n-1}$, а в остальных случаях эта вероятность будет $\alpha^2(1 - \alpha)^{n-1}$. Полагая, что исходное вещество представляет смесь молекул, закон распределения которых M_N по N (по числу связей) будет $M_N \sim \beta^{N+1}$, где $\beta = \frac{K_1}{K_1 + K_2}$, тогда $\lg \beta = -\lg \left(1 - \frac{1}{K_1/K_2}\right)$, а так как $\frac{K_1}{K_2} = p$, где p — средняя степень полимеризации, то $\lg \beta = -\lg \left(1 + \frac{1}{p}\right) \approx -\frac{1}{p}$ и $\beta = e^{-\frac{1}{p}}$. После ряда рассуждений авторы приходят к формуле (I)

$$K = -\frac{2.3}{t} \lg x,$$

где

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

здесь K — константа реакции распада; U — процент вещества, не распавшегося до мономера;

$$p = \frac{2 - \beta e^{-kt}}{1 - \beta e^{-kt}}.$$

Пользуясь этими формулами, авторы вычислили зависимость средней степени полимеризации от времени при 300° (см. рис. 10). Бросается в глаза быстрое уменьшение степени полимеризации, особенно в начальной стадии процесса. Так, при разрыве всего лишь 0.1% от общего числа связей степень полимеризации уменьшается в 5 раз. Кривая распределения с течением деполимеризации изменяется, как показано на рис. 11. При этом максимум кривой распределения смещается к нулю.

Ватинов, Кобеко и Марей⁴⁴ исследовали кинетику деполимеризации полистирола как в присутствии кислорода воздуха, так и в атмосфере азота, а также полиметилметакрилата

в атмосфере азота (см. табл. 7, 8, 9). Вычисление константы K производилось по формуле (1). Опыты проводились в интервале температур $200-450^\circ$. На рис. 12, 13, 14 и 15 приведены графики, составленные на основании этих опытов. (Линии отвечают уравнению $U = \frac{100}{2-\beta} (2e^{-kt} - \beta e^{-\beta kt})$, а точки — экспериментальным значениям U).

На основании опытных данных авторы нашли энергию активации процесса деполимеризации: для полистирола,

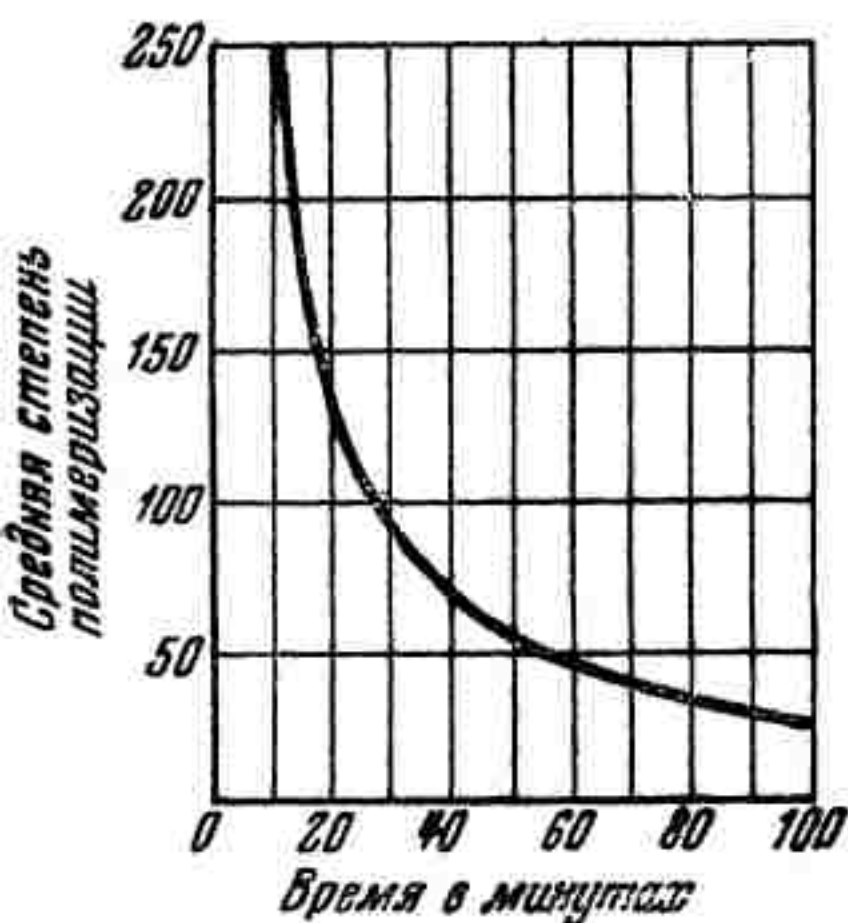


Рис. 10. Зависимость средней степени полимеризации от времени



Рис. 11. Кривые распределения количества вещества по степеням полимеризации в различные моменты времени. Верхняя кривая соответствует исходному продукту ($\alpha = 0$)

деполимеризованного в присутствии кислорода воздуха, $\epsilon = 10\,000$ кал/мол; для полистирола, деполмеризованного в атмосфере азота, $\epsilon = 32\,000$ кал/мол; для полиметилметакрилата, деполмеризованного в атмосфере азота, $\epsilon = 25\,000$ кал/мол.

Исходный полистирол имел коэффициент полимеризации 4000, полиметилметакрилат — 600.

Из этого следует, что полистирол, несмотря на отсутствие двойных связей, довольно быстро окисляется уже при 200° . На сравнительно малую прочность цепей полистирола указывает также и то, что энергия активации деполмеризации даже

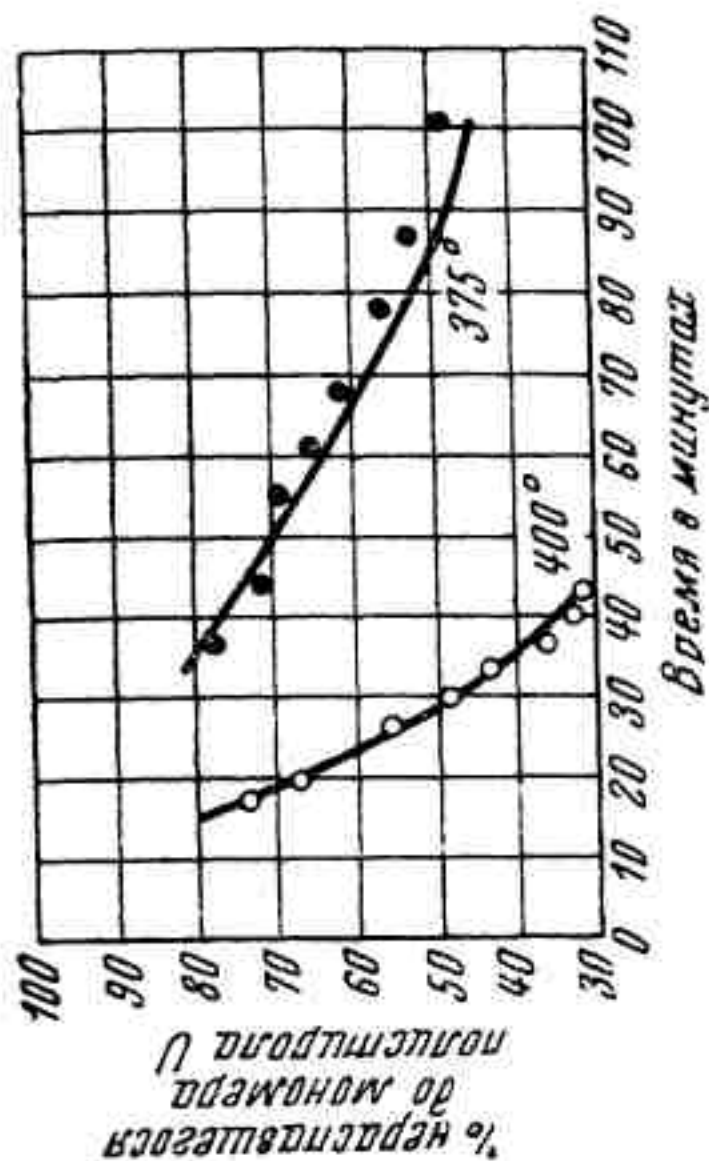


Рис. 14. Дегполимеризация полистирола в атмосфере азота при температуре 375 и 400°C

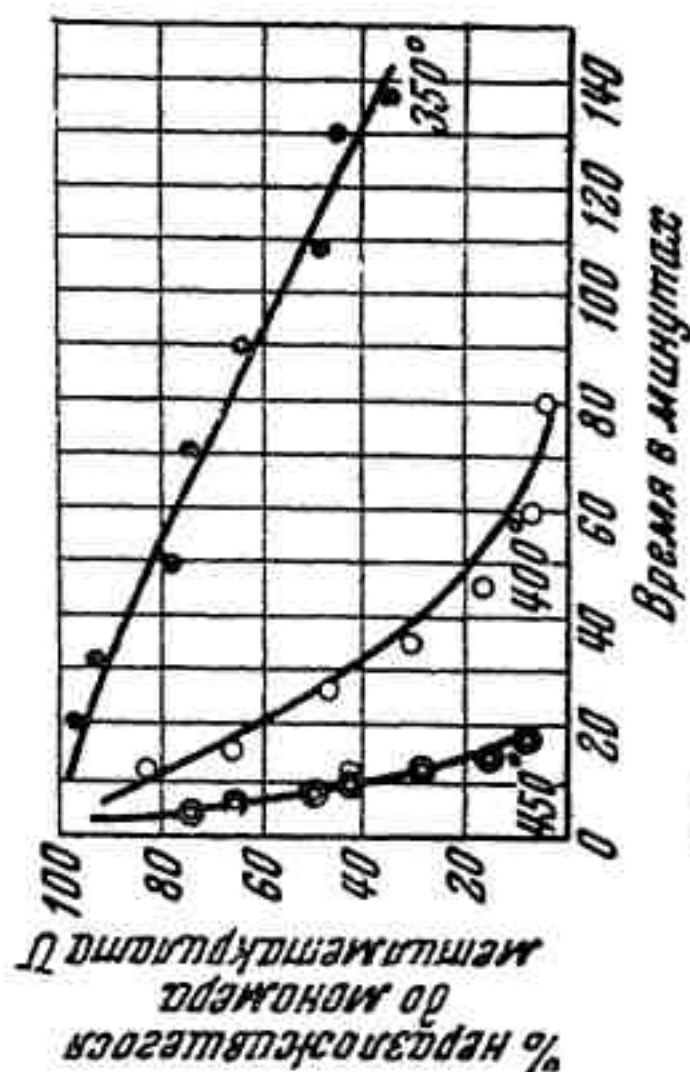


Рис. 15. Дегполимеризация полиметилметакрилата в атмосфере азота при температуре 350, 400 и 450°C

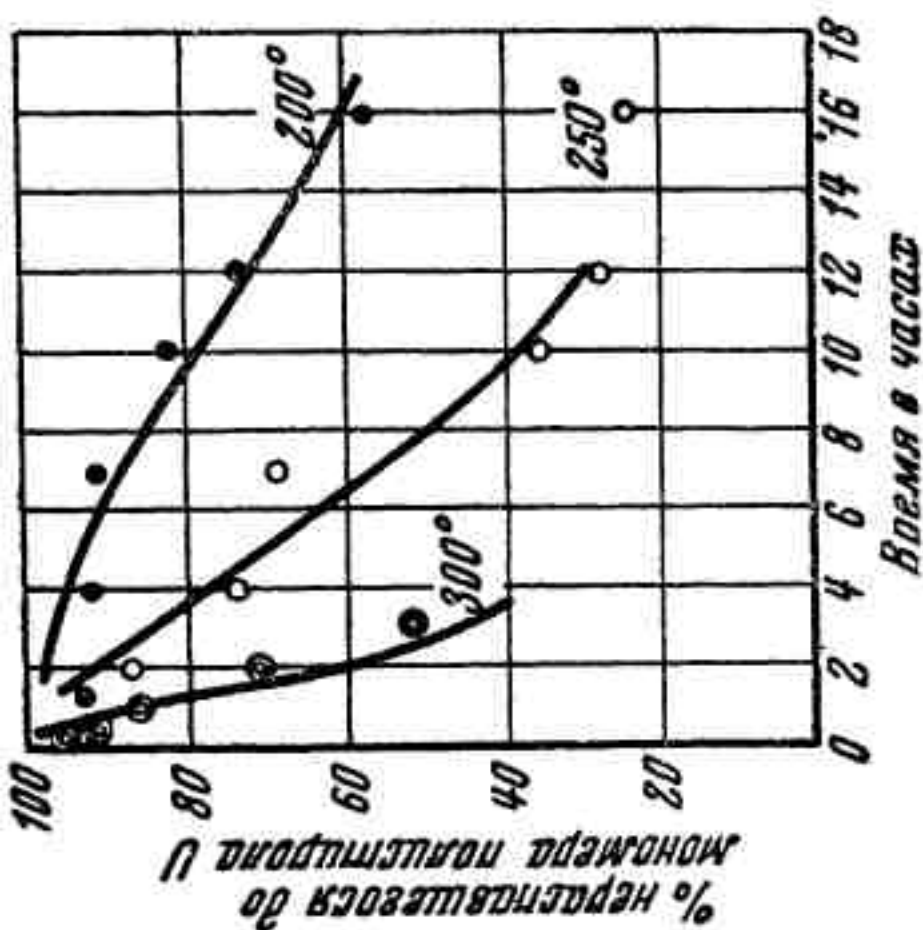


Рис. 12. Дегполимеризация полистирола в присутствии кислорода воздуха при температуре 200, 250 и 300°C

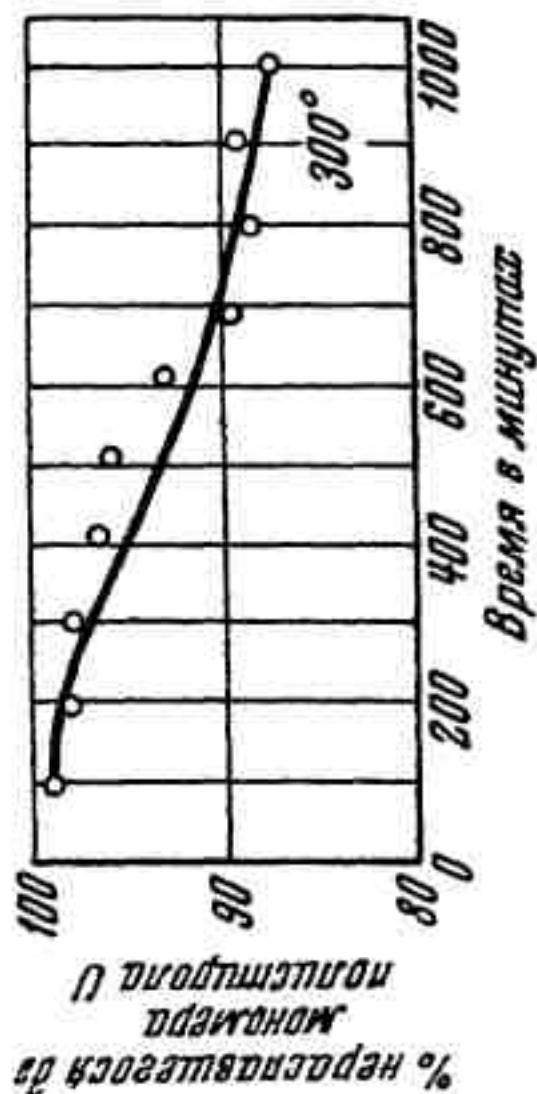


Рис. 13. Дегполимеризация полистирола в атмосфере азота при температуре 300°C

Таблица 7

Деполимеризация полистирола в присутствии кислорода

200° $K_{ср.} = 0.06$			250° $K_{ср.} = 0.17$			300° $K_{ср.} = 0.40$		
$U_{оп.}$	$U_{выч.}$	t в час.	$U_{оп.}$	$U_{выч.}$	t в час.	$U_{оп.}$	$U_{выч.}$	t в час.
94	95.5	2	88	92.5	2	95	98.5	0.25
92.5	95	4	74	79	4	91.2	95.4	0.5
91	88	7	69	57.7	7	90.4	90.4	0.75
81	78.5	10	36	36	10	85.8	85.8	1
72.5	72.5	12	29	30	12	70.4	60.8	2
57.5	61	16	25	22	16	51.2	45	3

Таблица 8

Деполимеризация полистирола в атмосфере азота

300° $K_{ср.} = 38 \cdot 10^{-4}$			375° $K_{ср.} = 0.014$			400° $K_{ср.} = 0.038$		
$U_{оп.}$	$U_{выч.}$	t в мин.	$U_{оп.}$	$U_{выч.}$	t в мин.	$U_{оп.}$	$U_{выч.}$	t в мин.
991	991	100	77.5	70	37	73	73.7	16
98.2	98.7	200	75.2	75.6	41	70	70.8	18.5
97.3	97.2	300	72	73	45	67	67.4	20.5
96.2	95	400	70.5	70.9	49	63	63	22.5
95.5	93.2	500	68.5	69	53	61	58	24.5
93	92	600	66.2	66.3	55	55	53.6	26.5
90	90.6	700	64	64.3	60	51	49.8	28.5
89	89.5	800	61.7	63	64	48	47	30
88.5	88.5	900	59.5	58	68	45	43	31
87.5	87.5	1 000	57.2	56.4	73	43	41.8	33.5
—	—	—	55	52	79	38.4	39	35.5
—	—	—	52	49	87	36	37	37
—	—	—	48	45	101	35	34	39
—	—	—	—	—	—	33.4	33.4	41

в атмосфере азота примерно вдвое меньше энергии активации для обычных низкомолекулярных углеводородов.

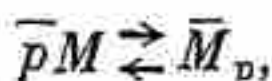
Ватинов, Кобеко и Марей⁴⁴ считают, что реакция деполимеризации является противоположной реакции роста цепей и может протекать в процессе полимеризации. Они рассматри-

Таблица 9

Деполимеризация полиметилметакрилата в атмосфере азота

350° $K_{\text{ср.}} = 0.011$			400° $K_{\text{ср.}} = 0.05$			450° $K_{\text{ср.}} = 0.165$		
$U_{\text{оп.}}$	$U_{\text{выч.}}$	t в мин.	$U_{\text{оп.}}$	$U_{\text{выч.}}$	t в мин.	$U_{\text{оп.}}$	$U_{\text{выч.}}$	t в мин.
96	95	20	82.5	84	10	—	76.5	4
92.5	90	30	77	78	12	67.5	67.5	5.5
79	80	50	67.5	63	16	55	50	7.5
72.5	70	70	59	59	20	45	42.5	9
62.5	60	90	47	47	26	30	27.5	12
50	50	110	39	39	30	17.5	20	11.4
45	42	130	31.5	32	35	10	12.5	17.5
35	37	140	29	26	40	—	—	—

вают эти два процесса как обратимую реакцию



где \overline{p} — средняя степень полимеризации;

\overline{M}_p — молекула степени полимеризации p ;

M — мономерная молекула.

Теплота реакции равна 230 кал/мол, что весьма близко к значению, полученному при сжигании. Теплота сгорания полистирола составляет 9.831 кал/г, а теплота сгорания стирола 10.041 ккал/мол. Отсюда теплота реакции равна 0.21 кал/г, что составляет 21.9 кал/мол. На этом основании они приходят к выводу, что всегда наряду с процессом полимеризации идет также процесс деполимеризации, сводящийся к разрушению полимерных молекул. То обстоятельство, что обычно при низких температурах в основном наблюдается процесс полимеризации, обуславливается сравнительно высокой энергией активации деполимеризации. Однако именно в силу большой энергии активации скорость реакции деполимеризации имеет гораздо больший температурный коэффициент. Поэтому при высоких температурах скорость деполимеризации становится больше, чем скорость роста, и разрыв полимерных цепей является более вероятным, чем соединение мономерных молекул. Ватинов, Кобеко и Марей⁴⁴ наблюдали, что стирол, находящийся в закрытой ампуле при 400°, вначале полимеризуется, что обнаруживается по увеличению вязкости его растворов.

При длительном выдерживании его при этой температуре наблюдается постепенное уменьшение вязкости, связанное с разрушением макромолекул, т. е. с деполимеризацией.

Легче деполимеризуются соединения, содержащие четвертичный атом углерода (или гетероатом) в цепи полимера. Так, полиметакрилаты (или полиоксиметилены) деполимеризуются в соответствующий мономер значительно легче, чем полиакрилаты.³⁸

Реакции полимеризации и деполимеризации нужно рассматривать как равноценные реакции. Энергия активации для полимеризации стирола равна 30 кал, а для деполимеризации, по данным Ватинова, Кобеко и Марей, равна 21.9—23 кал.⁴⁴ Реакции, отличающиеся в энергии активации на 7—8 кал, могут быть рассматриваемы как обратимые, хотя, строго говоря, деполимеризация не является обратной полимеризации.

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

В табл. 10 показано влияние строения полимера на выход мономера в процентах.

Таблица 10

Влияние строения полимера на выход мономера³⁸

Наименование полимера	Выход мономера в %
Полиметилметакрилат	90—95
Поли- α -метилстирол*	18—19
Полидихлорстирол	60—70
Поли- <i>m</i> -трифторметилстирол	65
Полистирол	60—65
Сополимер стирола и малеинового ангидрида	11—12**
Сополимер стирола и метилметакрилата	66**

* Низкомолекулярный полимер получался при обработке α -метилстирола конц. H_2SO_4 при 0°.

** Выход вычислен по отношению стирола полученного к стиролу, присутствующему в полимере.

Интересно отметить, что сополимер стирола с метилметакрилатом дает только немного стирола, в то время как полиметилметакрилат деполимеризуется гораздо лучше, чем сам стирол. Сополимер стирола и малеинового ангидрида дает очень малый выход стирола.

Большую роль играет способ образования полимера. Так, полимер α -метилстирола должен деполимеризоваться с лучшим выходом, чем полистирол, вследствие наличия четвертичного атома углерода. Низкий выход, приведенный в табл. 10, объясняется тем, что был взят низкомолекулярный полимер α -метилстирола, полученный при помощи серной кислоты.

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

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

Обычно высшие полимеры (мол. вес $> 20\,000$) дают лучший выход мономера, чем низшие полимеры (мол. вес $< 20\,000$) (табл. 11).

Таблица 11

Влияние молекулярного веса полистирола на выход мономера³⁹

Мол. вес по вязкости	Выход мономера в %
3 680	52
4 670	48
5 700	49
7 000	31
37 000	62
60 000	55
74 000	62
169 000	62
190 000	63
Свыше 200 000	67

Точно так же, при быстром нагревании полимера до высокой температуры, получают более высокие выходы мономера,

чем при медленном нагревании при более низкой температуре. В последнем случае продукты более сложной структуры являются еще стабильными и могут вступать в соединение с мономерным стиролом. Это было ясно доказано в опытах, когда полистирол нагревался в автоклаве при 400° 12 час.³⁸ После открытия реактора совершенно не было обнаружено присут-

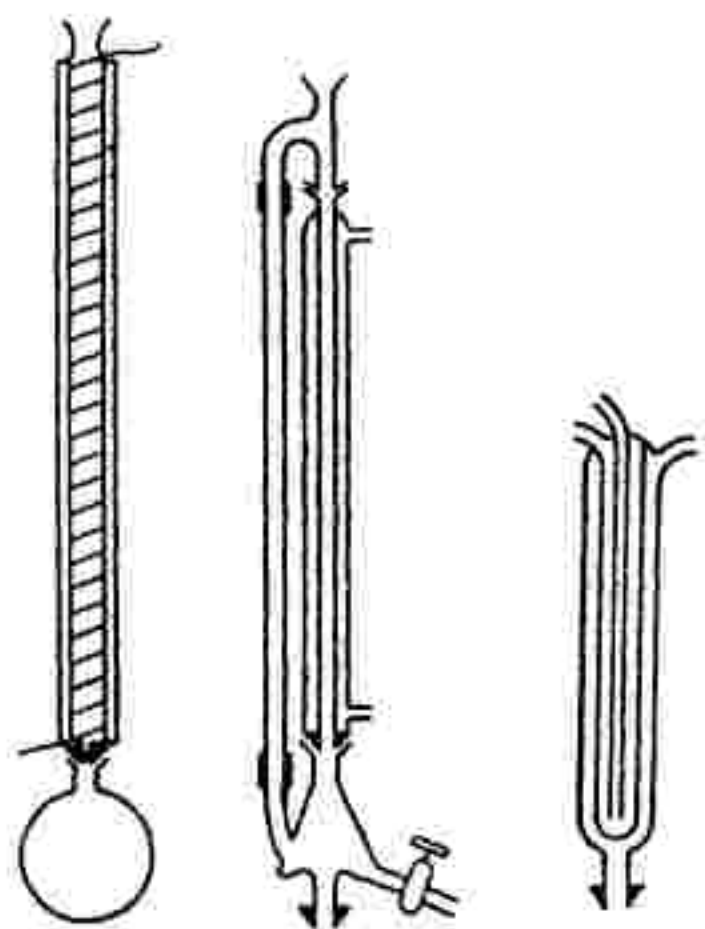


Рис. 16. Прибор для деполимеризации

ствия стирола и он также не был получен при деполимеризации в обычных условиях того стеклообразного хрупкого продукта, который был найден в автоклаве. Это говорит о том, что образование мономера сопровождается или за ним следуют другие реакции, приводящие к продуктам промежуточного молекулярного веса, ведущим себя при нагревании совершенно иначе, чем исходный полимер. Поэтому целесообразно возможно быстрее проводить деполимеризацию и выводить продукты из зоны высокой температуры.

Применение катализаторов и разбавителей (алюминий, песок, едкий натр, железные стружки, стеклянная вата, це-

резин, жидкое стекло) не дает никакого повышения выхода мономера, а иногда (в случае хлористого алюминия) даже понижает выход.³¹ Катализаторы, применяемые при крекировании нефти, оказались неэффективными в случае деполимеризации полистирола. Деполимеризация в системе с возвратом не полностью крекированного продукта не дает повышения выхода мономера, но представляет то преимущество, что мономер получается более чистым. Атмосфера, не содержащая кислорода, и прибавление ингибиторов в приемник полезны тем, что предохраняют мономер от полимеризации. Пониженное давление не дает никакого эффекта в случае стирола и заметно повышает выход в случае таких более высококипящих продуктов, как хлорстиролы. Для деполимеризации в лабораторных условиях рекомендуется следующий прибор (рис. 16), в котором удавалось за 90 мин. переработать до 1 кг полистирола с выходом 60—65% мономера.³⁸

Нужно еще раз подчеркнуть, что деполимеризация, т. е. деструкция полимера до мономера, происходит лишь с такими соединениями, которые не содержат групп, могущих вступать в химические превращения при этих и более низких температурах. Если подобные группы имеются, то значительно ниже той температуры, при которой возможна деполимеризация, происходят реакции, коренным образом изменяющие природу исходного полимера и поэтому исключающие возможность деполимеризации. Такими активными группами являются группа OH , OR , Cl , Br (при наличии водорода) и некоторые другие.

Примерами подобных соединений, не способных к термической деполимеризации, являются: целлюлоза $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_x$; поливинилхлорид $(\text{CH}_2-\text{CHCl})_x$, а также белки, крахмал и пр.

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

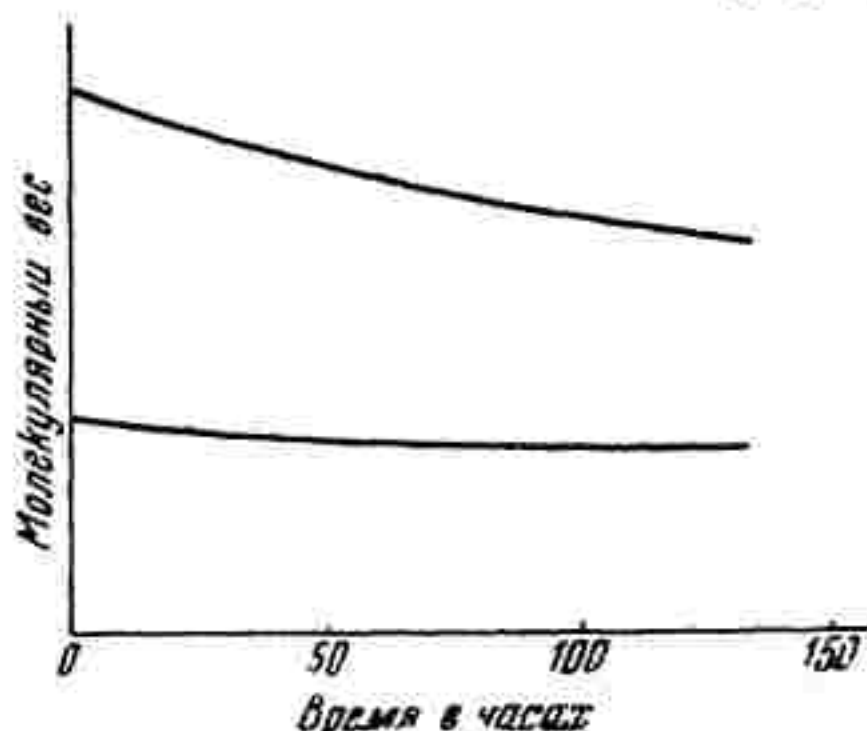


Рис. 17. Фотохимическая деструкция ацетобутирата целлюлозы⁷³

4. Фотохимическая деструкция

При действии световой энергии на высокомолекулярные соединения происходит более или менее глубокое изменение последних в зависимости от интенсивности облучения, длины волны, строения испытуемого полимера и условий проведения опыта. Так, в случае полибутадиена Жуков, Комаров и Сибирякова⁴⁶ нашли, что при освещении раствора солнечным светом при комнатной температуре происходит превращение в гель. Павлушина⁴⁷ нашла, что наиболее активными являются волны с длиной менее 4000 \AA . Процесс протекает в две стадии: в первой происходит деполимеризация и падение вязкости, во второй — активированные молекулы соединяются друг с другом, образуя трехмерный полимер, не растворимый в бензоле.

Натуральный каучук при освещении его в вакууме ультрафиолетовыми лучами с длиной волны короче, чем 4000 \AA , превращается в нерастворимый продукт и выделяет водород.⁴⁸ При повышенной температуре (150°) происходит деполимеризация и образуется изопрен (фотолиз). Действие ультрафио-

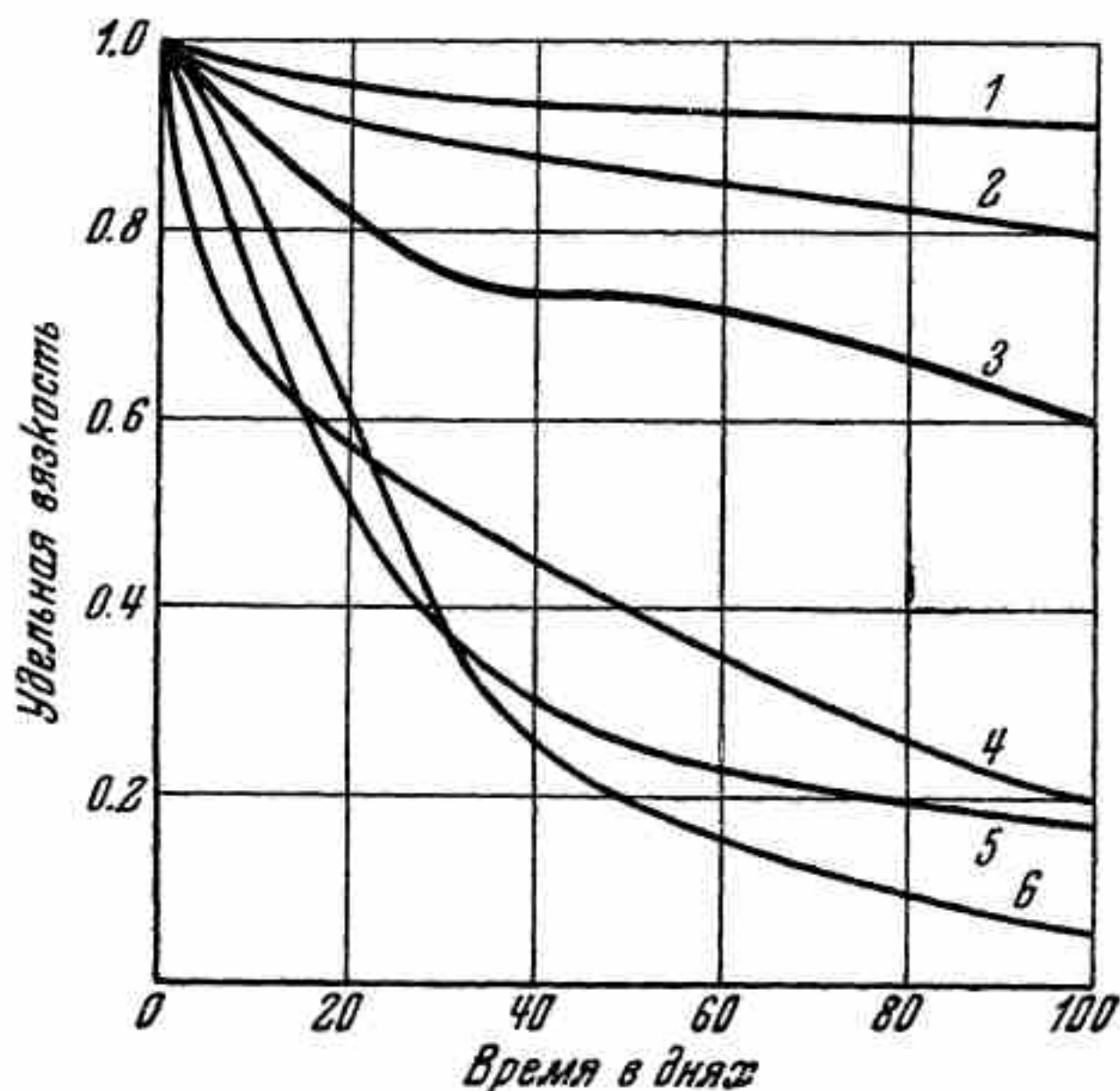


Рис. 18. Деструкция раствора полибутадиена при комнатной температуре в атмосфере различных газов на свету и в темноте⁹⁰:

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

летовых лучей на белки и ферменты также дает большой эффект.⁴⁹

При освещении ультрафиолетовыми лучами ацетобутирата целлюлозы понижается молекулярный вес продукта.⁸⁶ При этом отмечается, что наибольшая деструкция имеет место для наиболее высокомолекулярных фракций (рис. 17).

В заключение отметим, что такие деструктивные процессы, как расщепление полистирола бромом или монохлористой серой, окисление каучука или балаты кислородом воздуха, очень чувствительны к свету. По наблюдениям Догадкина и Виноградо-

вой⁹⁰ скорость процессов окисления каучука на свету возрастает во много раз (рис. 18), а в некоторых случаях подобные реакции вообще не идут в темноте.⁷⁸

Б. Деструкция под влиянием химических агентов

Одним из важнейших видов деструкции является расщепление макромолекул под влиянием различных химических реагентов. Несмотря на обилие этих реагентов, их можно сгруппировать по характеру действия в три группы: окислители, омыляющие агенты и расщепляющие агенты. При этом следует иметь в виду нередкое одновременное сочетание различных типов реакций, что может сильно затемнить общую картину.

1. Окислительная деструкция

Устойчивость к действию окислителей сильно зависит от наличия или отсутствия легко окисляющихся групп в составе макромолекулы. Так, полистирол, поливинилхлорид и тому подобные соединения очень устойчивы к действию окислителей. Они совершенно не изменяются при действии кислорода воздуха на них как в растворенном, так и в твердом виде. Лишь такие энергичные окислители, как перманганат калия, хромовая смесь, крепкая азотная кислота, бром, хлористая сера, озон, надбензойная кислота и т. п., при длительном воздействии разрушают макромолекулы полистирола⁸¹ и подобных ему соединений.

При действии озона на раствор полистирола в четыреххлористом углероде наблюдается быстрое падение вязкости.⁷² Когда распад достигает 72%, раствор превращается в студень вследствие образования трехмерных молекул, связанных озонными мостиками.

Довольно сильное расщепление наблюдается при действии надбензойной кислоты на раствор полистирола в четыреххлористом углероде. Через 1 час происходит падение молекулярного веса вдвое, а через 50 час. в 4 раза.⁸¹

Бензольный раствор полистирола окисляется при перемешивании в течение длительного времени (6 недель)⁸¹ с раствором перманганата калия, подкисленного серной кислотой. Из продуктов окисления были выделены кислоты с молекулярным весом от 7000 до 150 000.

Расщепление полистирола довольно легко достигается при действии брома,⁵⁰ при этом отмечается резкое отличие в

скорости деструкции на свету и в темноте.⁸¹ В первом случае реакция протекает значительно быстрее. На рис. 19 изображена кривая деструкции двух образцов полистирола (первый с мол. весом 440 000 и второй с мол. весом 23 000) под влиянием брома на свету и в темноте.

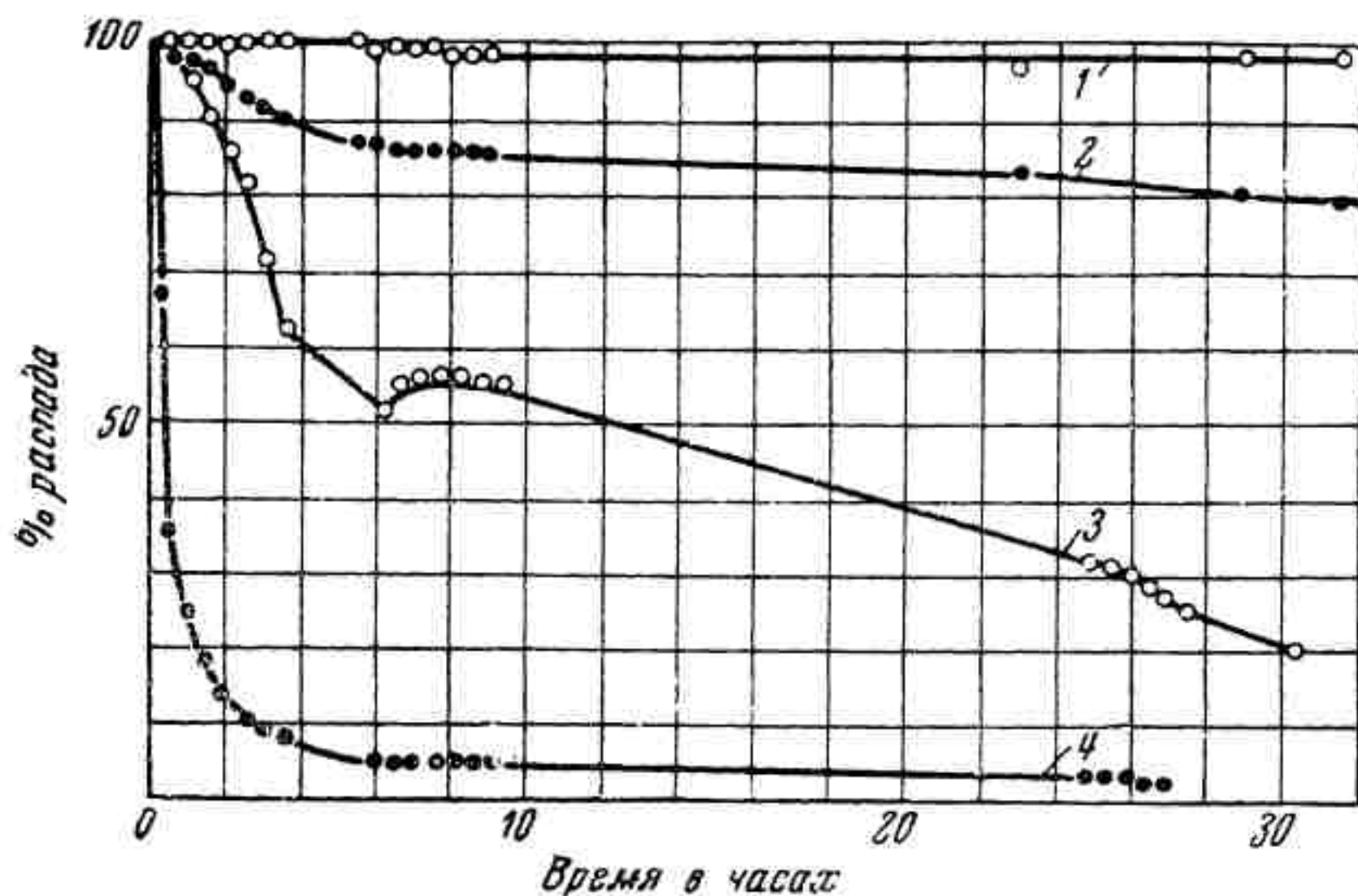


Рис. 19. Деструкция полистирола под влиянием брома:

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

Интересно отметить также, что добавление к реакционной массе сулемы сильно ускоряет деструкцию в темноте, как это изображено на рис. 20.⁸¹

При сопоставлении этих данных видно, что для более высокомолекулярного исходного полистирола скорость реакции и степень деструкции значительно выше, чем у более низкомолекулярного образца. Особенно отчетливо это видно, если сравнить эти кривые с кривой, изображенной на рис. 19, для полистирола с мол. весом всего 23 000. Деструкция в этом случае совсем невелика и составляет всего лишь 20%. Для полистирола с мол. весом 180 000 она равна 80%, а у продукта с мол. весом 440 000 достигает 96%.

Ускоряющее влияние света на деструкцию полистирола еще более резко проявляется при действии моноклористой серы, как это видно из рис. 21. В этом случае в темноте совершенно не происходит деструкции.⁸¹

Коршак, Колесников и Харчевникова⁷⁰ нашли, что полифениленэтил претерпевает деструкцию только под влиянием хромовой смеси, образуя терефталевую кислоту.

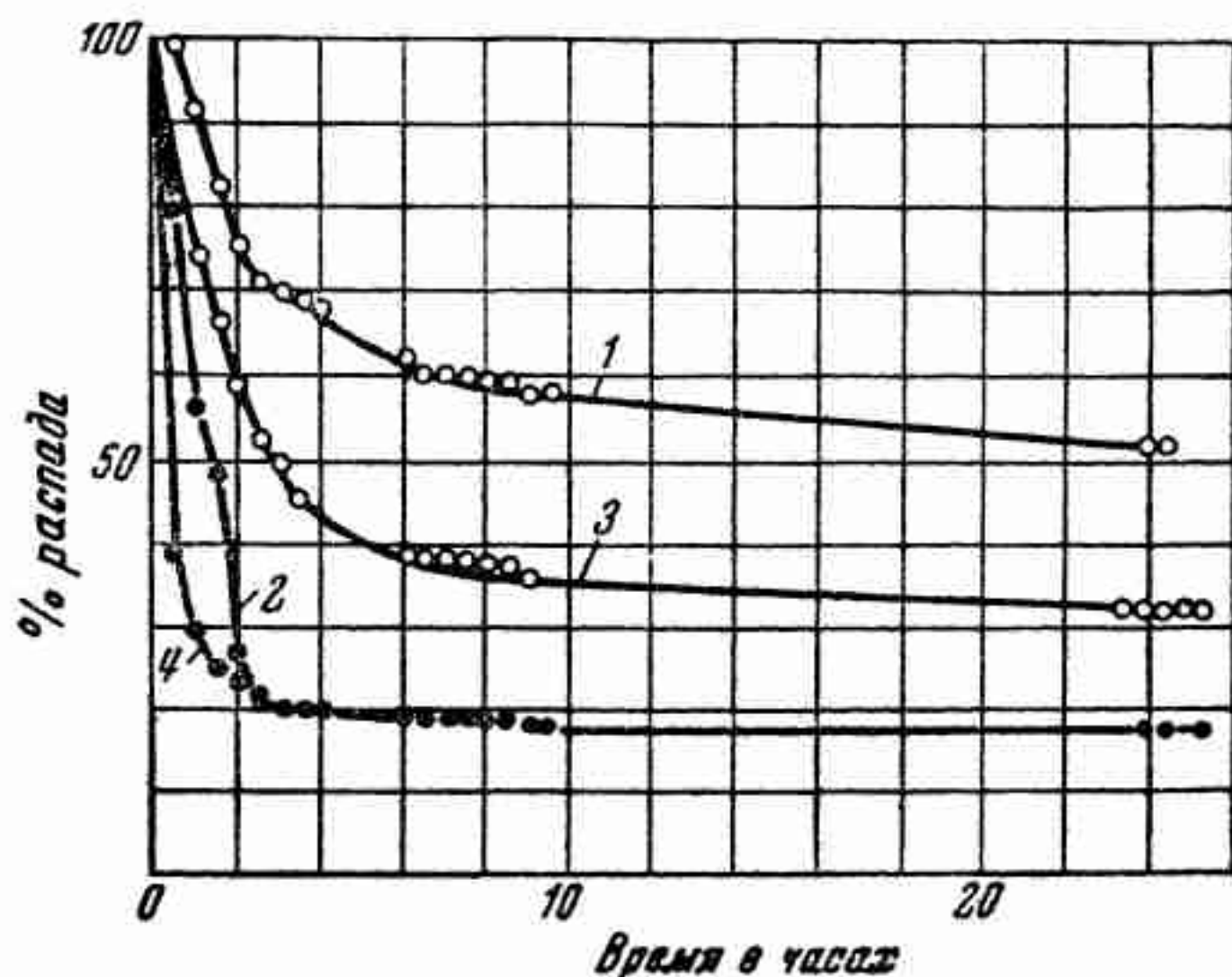


Рис. 20. Деструкция полистирола с мол. весом 180 000 под влиянием брома в растворе CCl_4 при 0°C :

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

Поливинилхлорид⁷³ лишь при длительном нагревании с дымящейся азотной кислотой претерпевает деструкцию, превращаясь частично в низкомолекулярные продукты окисления, из которых была выделена дикарбоновая кислота с молекулярным весом около 900.

Еще более устойчивым к действию окислителей даже при нагревании является политетрафторэтилен²⁹ и подобные ему соединения.

Если в макромолекуле имеются такие способные к окислению группы, как гидроксил, двойная связь, альдегидная группа

и т. п., то эти соединения оказываются очень чувствительными к действию различных окислителей, особенно в растворах и в меньшей степени в твердом виде. При нагревании они крайне легко окисляются даже кислородом воздуха. К числу таких лег-

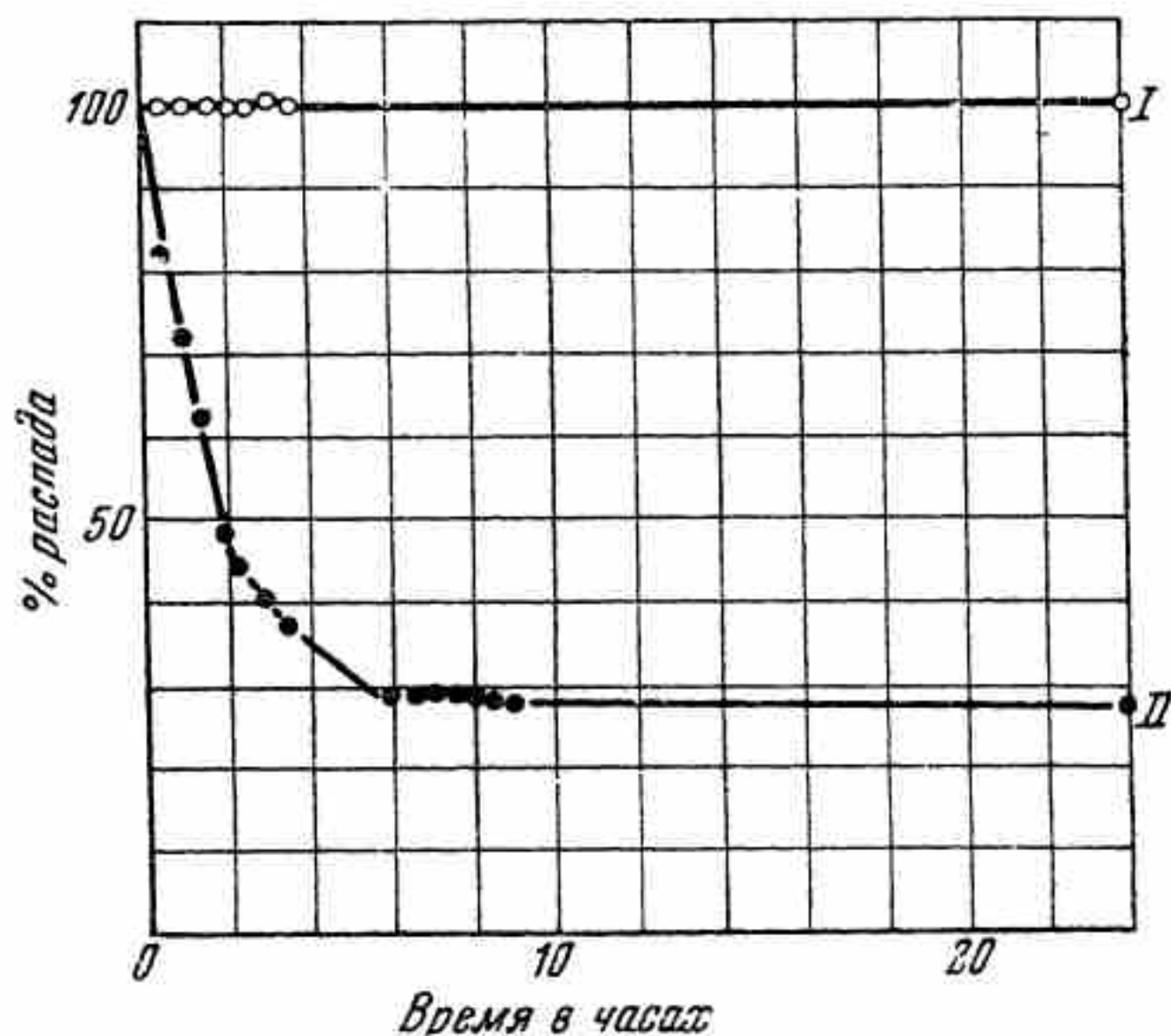


Рис. 21. Деструкция полистирола с мол. весом 180 000 под влиянием монохлористой серы:

I — в темноте; II — на свету

ко окисляющихся соединений относятся полибутадиен, каучук, целлюлоза и др.

Полибутадиен (термополимер) при действии озона превращается, как это впервые нашёл Лебедев, в янтарную кислоту и янтарный альдегид.⁵¹

Гарриес при озонировании естественного каучука нашёл, что последний легко превращается в левулиновую кислоту и левулиновый альдегид.⁵²

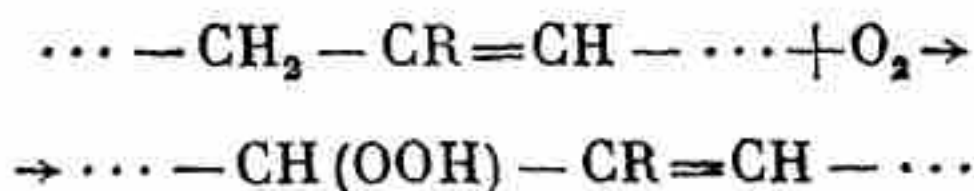
Так же легко каучук окисляется при действии перекиси водорода,⁵³ азотной кислоты и тому подобных реагентов.

Каучук легко окисляется также и перманганатом калия.⁵² Если раствор каучука в четыреххлористом углероде обрабатывать перманганатом калия, то окисление в нейтральной и ще-

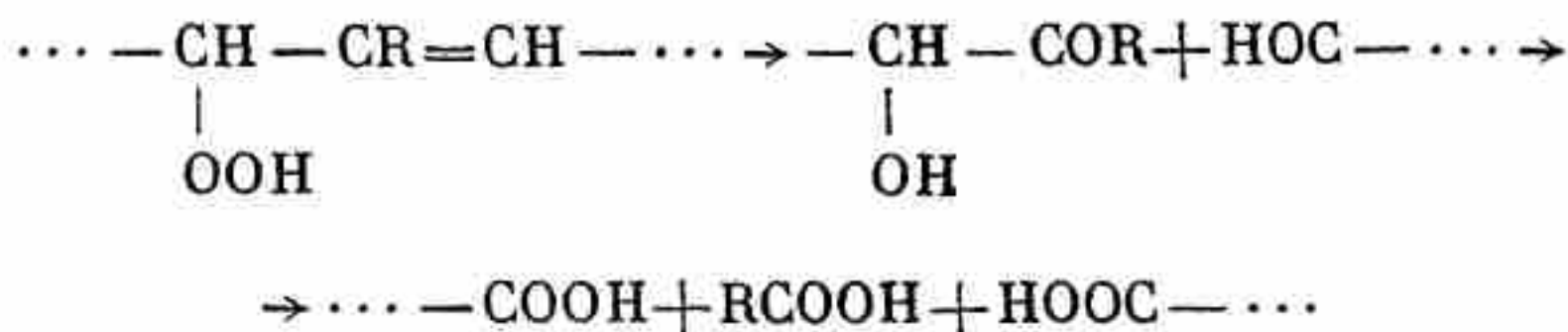
лочной среде идет довольно медленно, а в кислой — очень быстро. При этом каучук может быть сожжен почти полностью до углекислоты, уксусной кислоты и небольшого количества янтарной кислоты. При применении меньших количеств окислителя можно доказать образование левулиновой кислоты наряду с высокомолекулярными кислотами.

Особенно важно отметить способность каучука окисляться кислородом воздуха в растворах. Уже при растворении в атмосфере воздуха происходит сильное падение вязкости, свидетельствующее о наличии значительной деструкции. Еще энергичнее этот процесс происходит при нагревании. Так, при 400-час. нагревании в атмосфере кислорода каучука с молекулярным весом 140 000 происходит снижение молекулярного веса до 11 700.⁸² Отсюда следует сделать вывод, что все операции с каучуком в растворе, как и само растворение, во избежание деструкции должны производиться в атмосфере, не содержащей кислорода.

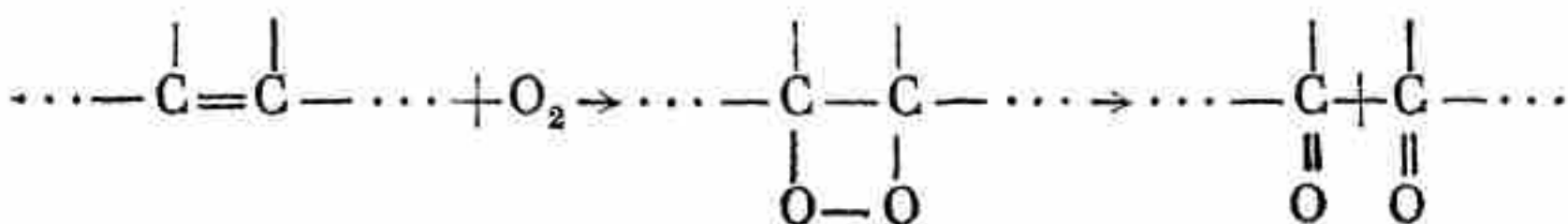
Согласно перекисной теории Баха, первый этап реакции каучука с кислородом состоит в образовании перекиси.⁵⁴ Гидроперекись может образоваться за счет метиленовой группы⁵⁵



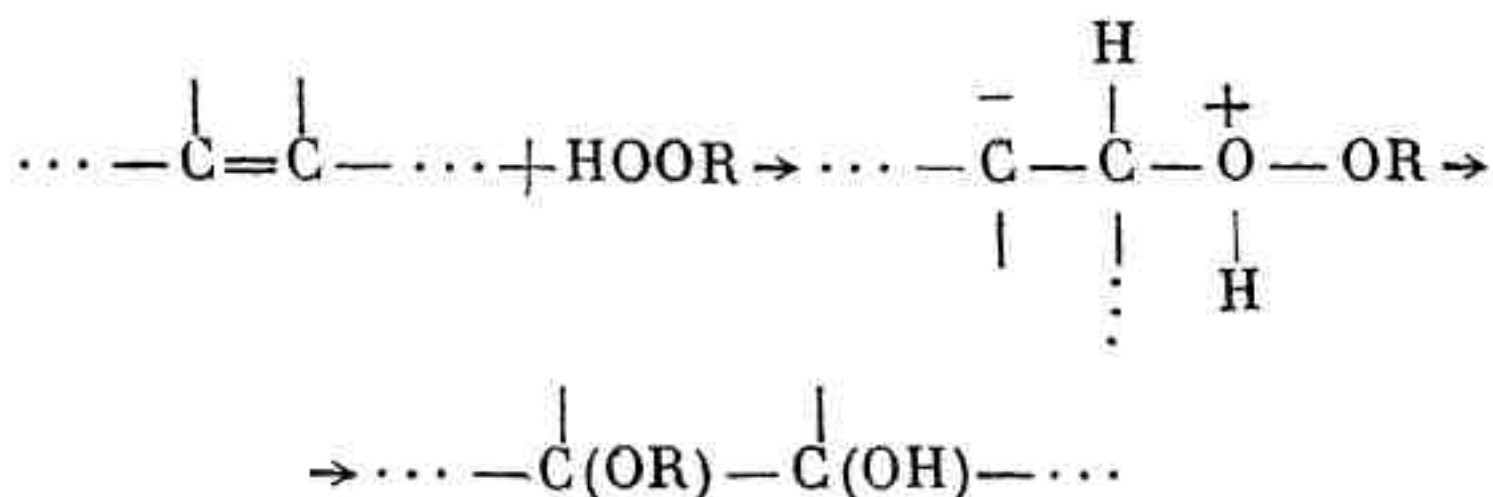
Получившаяся гидроперекись очень неустойчива и способна к различным реакциям, из которых важнейшей является разложение с обрывом углеродной цепи:



Наряду с этим образуется циклическая перекись, разлагающаяся также с обрывом цепи:



Наряду с этим возможно сшивание молекул за счет реакции гидроперекиси с неизменной молекулой каучука:



где R — остаток другой молекулы.

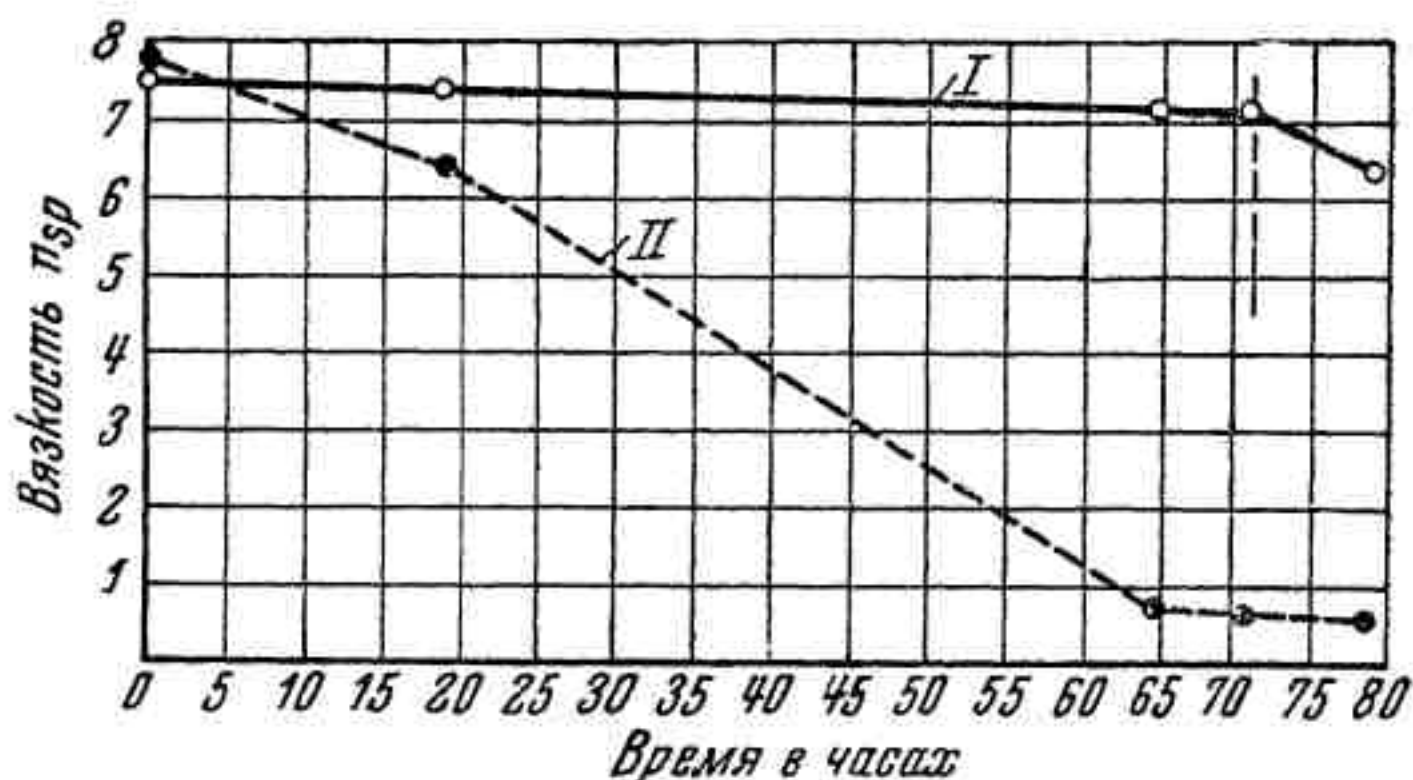


Рис. 22. Окислительная деструкция каучука:

I — в темноте; II — на свету

Важной особенностью окислительной деструкции каучука, балаты и тому подобных соединений является большая чувствительность к свету. Так, каучук легко окисляется кислородом воздуха⁸³ при освещении и почти совершенно не изменяется в темноте (рис. 22). О том, что в этом случае совершенно отсутствуют какие-либо другие влияния, видно на примере балаты, где раствор, находившийся в темноте и не поддававшийся окислению в течение 250 час., стал сильно окисляться, как только был освещен, и в таком же темпе, как и исходный раствор, стал понижать свою вязкость (рис. 23).

Весьма чувствительным к действию окислителя веществом является также и целлюлоза.³⁶ Еще Штаудингер отметил, что

целлюлоза в медноаммиачном растворе постепенно понижает свою вязкость вследствие окислительной деструкции.⁸⁴ Однако он считал, что окисление происходит под действием медноаммиачного соединения, так как при продолжительном стоянии такого раствора он наблюдал выпадение осадка закиси меди.

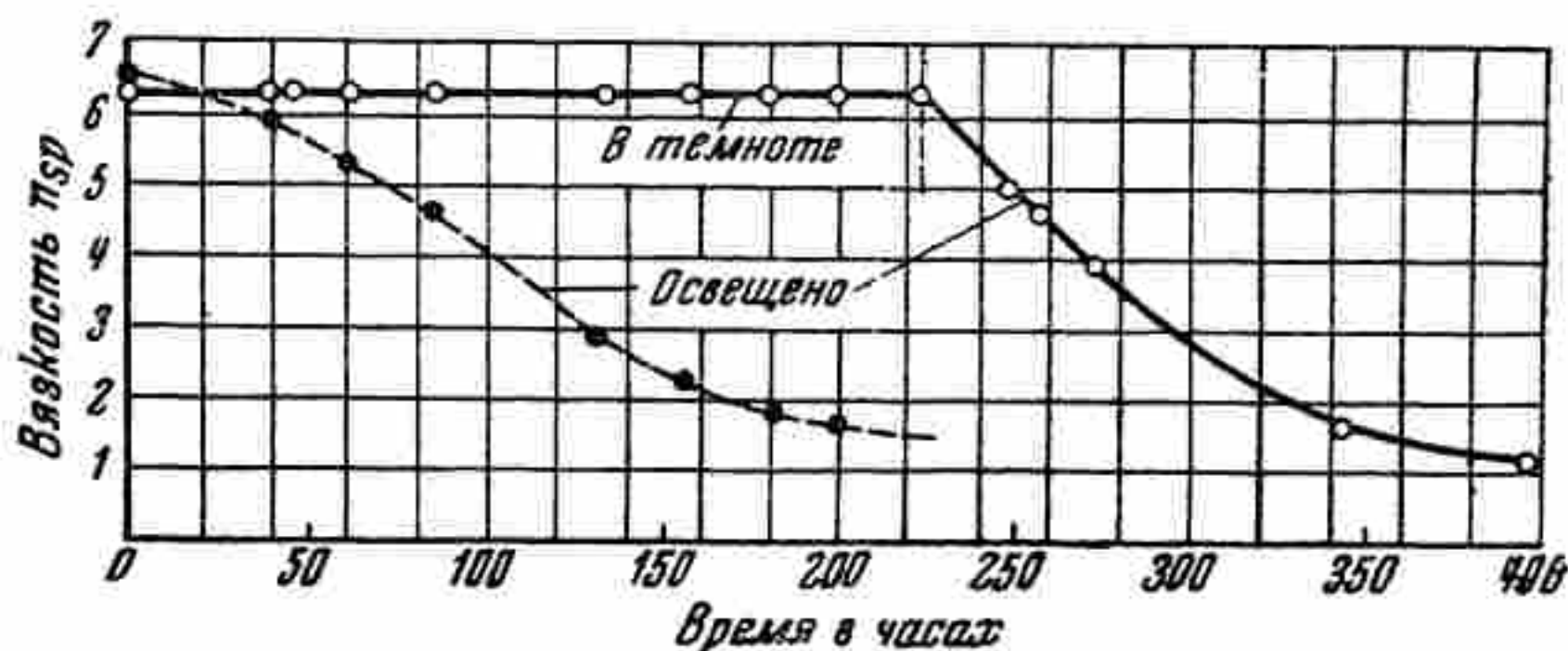
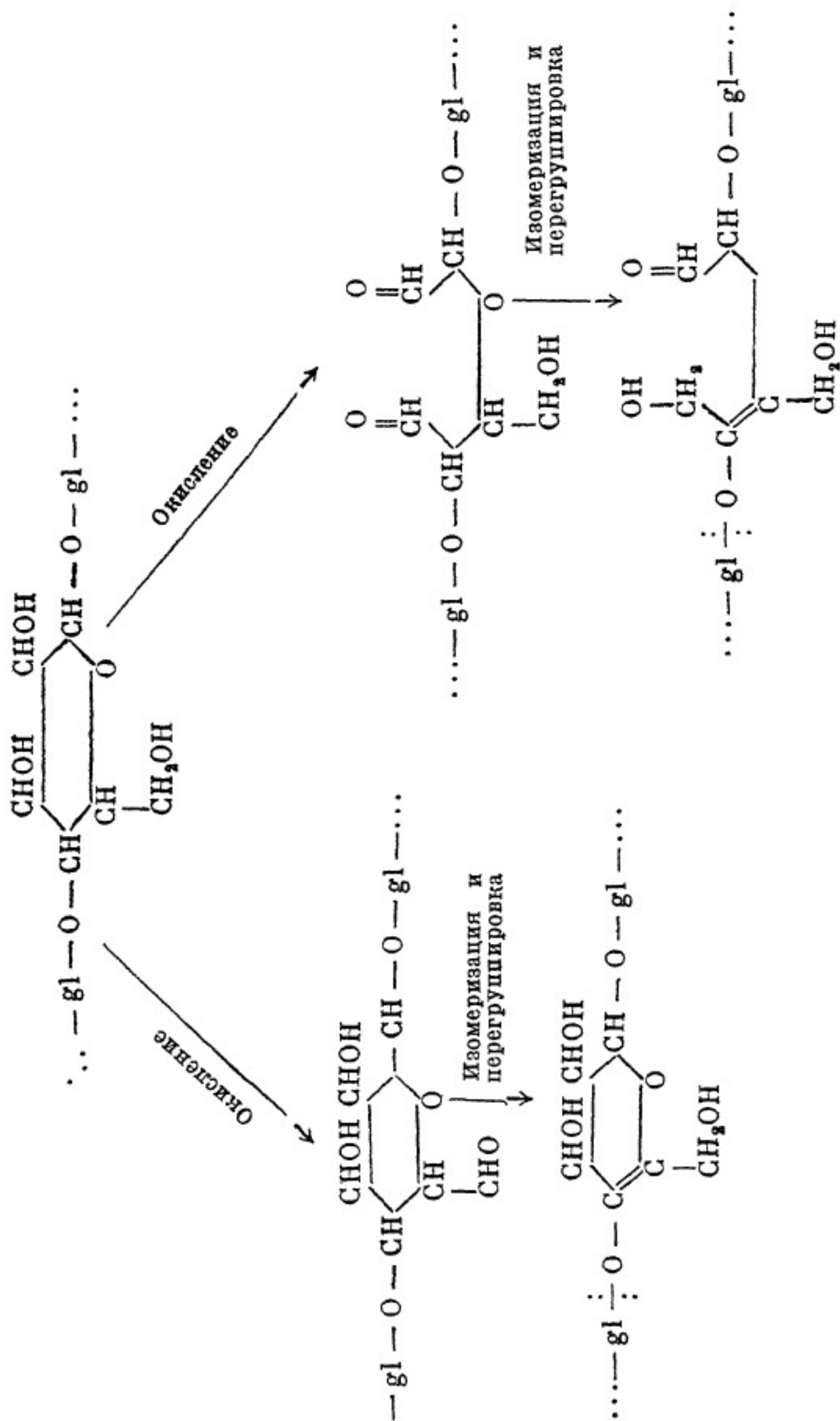


Рис. 23. Окислительная деструкция балаты

Ошибочность его взгляда доказали Голова и Иванов,⁴³ установившие, что азот, в атмосфере которого проводилось определение, содержал 0.3—2% кислорода. Этого количества кислорода достаточно для значительной деструкции целлюлозы. Голова и Иванов тщательно очистили азот и приготовили раствор целлюлозы в условиях высокого вакуума. Молекулярный вес природной целлюлозы, определенный таким образом, оказался наиболее высоким из всех найденных в последнее время и равнялся около 2,5 млн. Голова и Иванов нашли, что имеется точное соответствие между количеством кислорода в реакционном сосуде и степенью окислительной деструкции целлюлозы (рис. 24).

Отсюда следует, что во всех процессах химической переработки целлюлозы необходимо учитывать возможность влияния кислорода.

Механизм деструкции целлюлозы, согласно Иванову и Каверзневой,⁸⁵ заключается в окислении гидроксила у 6 или у 2 и 3 атомов углерода в альдегидные группы с одновременным разрывом связи между ними. После этого имеет место энолизация за счет этих альдегидных групп и последующая перегруппировка с передвижением двойной связи, в результате чего ослабляются связи кислорода со следующим остатком глюкозы, как это изображено на следующей схеме:



Подробнее эти вопросы изложены в обзоре Иванова и Каверзневой.⁸⁹ Отметим также, что в присутствии щелочи целлюлоза весьма сильно окисляется кислородом воздуха и деструктируется, как это наблюдал Липатов.⁶¹

Интересна также возможность избирательной деструкции. Примером такого рода является деструкция поливинилового спирта под действием иодной кислоты. Марвель и Денун⁷⁴ нашли, что иодная кислота, являющаяся специфичным окислителем для 1,2-гликолей, при действии на поливиниловый спирт выделяет иод в количестве, отвечающем не более 2% остатков, связанных в 1,2-положении. Эти результаты были подтверждены другими исследователями, нашедшими, что при действии иодной кислоты, ее натриевой соли или тетраацетата свинца происходит падение вязкости водных растворов поливинилового спирта.⁷⁵ Степень полимеризации поливинилового спирта, деструктированного действием иодной кислоты, оказалась равной 100. Отсюда можно заключить, что количество ненормальных 1,2-группировок составляет лишь около 1%. Таким образом, в этом случае мы имеем пример, когда окислительная деструкция является средством для установления некоторых тонкостей строения высокополимеров.

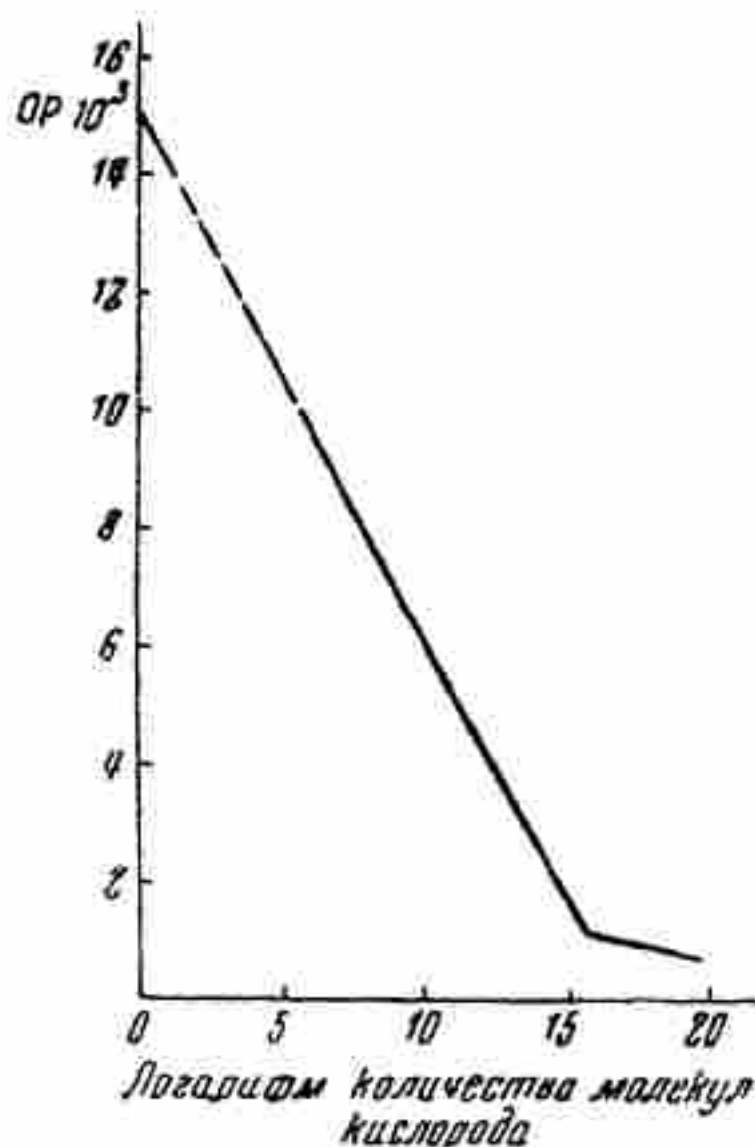


Рис. 24. Окислительная деструкция целлюлозы

2. Деструкция под влиянием омыляющих агентов

Если все предыдущие типы деструкции можно было одинаково иллюстрировать на примерах как карбоцепных,²⁸ так и гетероцепных²⁸ высокомолекулярных соединений, то деструкция под влиянием омыляющих агентов присуща исключительно гетероцепным соединениям. Именно в этом состоит основное отличие этих двух классов высокомолекулярных соединений.

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

Щелочи не гидролизуют целлюлозу, так как ацетальная связь не чувствительна к их действию. Наоборот, кислоты очень активны по отношению к этой связи. Однако и здесь имеется известная градация. Так, смесь азотной и серной кислот, применяемая для получения азотнокислых эфиров целлюлозы, меньше всего разрушает цепь целлюлозы. Смесь уксусного

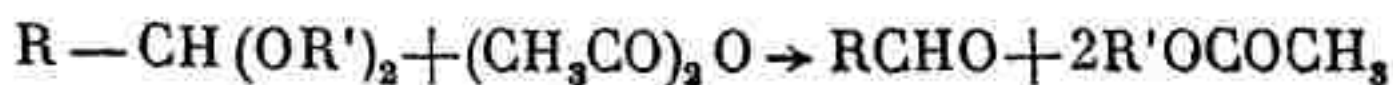
ангидрида и серной кислоты, применяемая для ацетилирования целлюлозы, является более активной и не только ацетирует, но и в значительной степени деструктирует целлюлозу. При длительном действии расщепление идет вплоть до октаацетата целлобиозы и даже пентаацетата глюкозы.⁸⁵

На рис. 25 изображена кривая деструкции целлюлозы при ацетилировании в зависимости от времени.⁸⁵

Еще более активной является серная кислота, а также соляная и плавиковая кислоты. Действие этих реагентов находит себе применение на практике для полного омыления целлюлозы в глюкозу.⁵⁶

Деструкция целлюлозы при ацетилировании (приводящая к получению полимергомологического ряда ацетилцеллюлоз) аналогична расщеплению полиоксиметилена при действии уксусного ангидрида.⁷⁶

Как показали Шорыгин и Коршак, ацетальная связь неустойчива к действию уксусного ангидрида и способна к реакции переэтерификации:⁷⁷



Очевидно, аналогично протекает процесс ацетолиза целлюлозы и полиоксиметилена.

Повидимому, такое различие в активности перечисленных реагентов в значительной степени определяется растворимостью в них целлюлозы. В растворенном виде деструкция протекает значительно сильнее, как, впрочем, и все другие превращения высокомолекулярных веществ, что было показано Коршаком и Замятиной на примере реакции омыления поливинилхлорида. В растворе хлор легко замещается, а в твердом виде реакция не протекает.⁵⁷

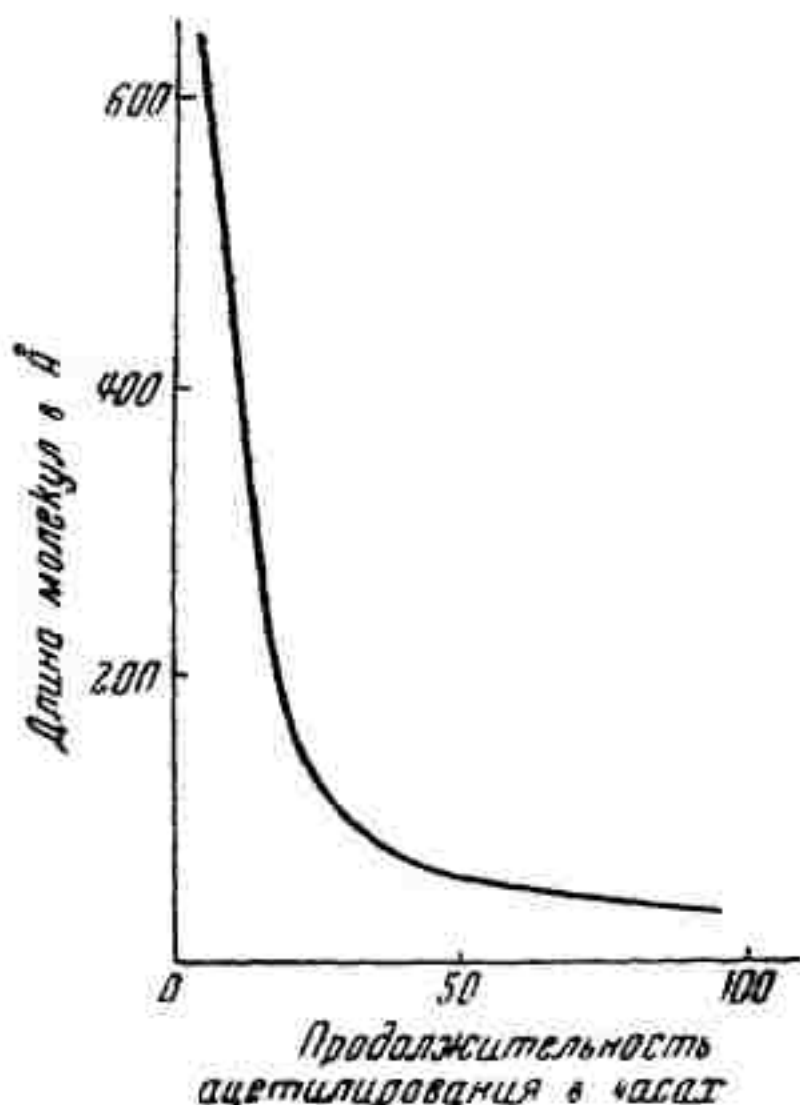


Рис. 25. Деструкция целлюлозы при ацетилировании

Влияние растворимости можно также иллюстрировать реакцией омыления полиамидов.⁵⁸ Крепкая серная, соляная и муравьиная кислоты растворяют полиамиды и при нагревании этих растворов происходит гидролиз, степень которого определяется временем действия и температурой реакции. Наоборот, водные растворы щелочей омыляют полиамиды крайне незначительно, так как реакция происходит в гетерогенной среде.

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

Процесс гидролиза высокополимеров обсуждался рядом авторов.^{59, 60} Кун следующим образом рассматривает этот вопрос.⁶⁰

Если в исходном материале находятся цепи, состоящие из $n+1$ членов, тогда число первичных связей равно n , которое в дальнейших рассуждениях всегда будет приниматься как бесконечно большое. Из этих n -связей S -связей расщеплены под влиянием каких-то причин, тогда оставшийся препарат имеет степень деструкции

$$\alpha = \frac{S}{n}.$$

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

$$W_k = \frac{S}{n} = \alpha.$$

и в то же время имеется обратная вероятность W' , что они не будут расщеплены:

$$W' = \frac{n-S}{n} = 1 - \alpha.$$

Нужно вычислить вероятность того, что из первоначальной цепи будет отщеплен кусок между $(r+1)$ и $(r+i)$ -членом как сложный i -членный отрезок. Для этого, очевидно, необходимо,

чтобы была разорвана r -связь, за ней следующие i -связи оставлены и $(r+i)$ -связь снова разорвана. Эта вероятность W_i равна

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

Если r ряд $0, 1, 2, \dots, n - i$, то можно подсчитать все возможности, на основе которых возникают главным образом обломки с i -членами. Число i -обломков равно сумме этих вероятностей, а так как n очень велико, то

$$n \cdot W_i = n \cdot \alpha^2 (1 - \alpha)^{i-1} = z_i.$$

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

$$i \cdot z_i = n \cdot i \cdot \alpha^2 (1 - \alpha)^{i-1},$$

или максимальный выход i -членных обломков φ возможен в том случае, когда вся цепь осторожно разделена на совершенно одинаковые отрезки

$$\varphi_i = \frac{i \cdot z_i}{n} = i \cdot \alpha^2 (1 - \alpha)^{i-1}.$$

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

В начале деструкции будут преобладать сначала большие обрывки и только постепенно будут все сильнее выступать меньшие. Число обрывков, содержащих 5 или 6 отдельных молекул, сначала возрастет, затем в процессе деструкции снизится и к концу реакции станет равным нулю. Число находящихся в смеси i -членных отрезков должно достигать максимума. Степень расщепления, при которой достигается этот максимум, равна

$$\alpha_{\max} = \frac{2}{i + 1},$$

а выход i -членных обломков при оптимуме равен:

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

В табл. 12 приведены вычисленные для некоторых значений i оптимальная степень расщепления и соответствующий выход. Например, когда при гидролизе целлюлозы хотят получить с максимальным выходом целлотриозу, нужно прервать расщепление при общем превращении 50%; тогда можно ожидать выхода 18.7%. Общее количество молекул целлотриозы, которые возникают при полном расщеплении, достигает 50%.

Таблица 12

Зависимость степени расщепления от длины цепи

i — длина цепи;

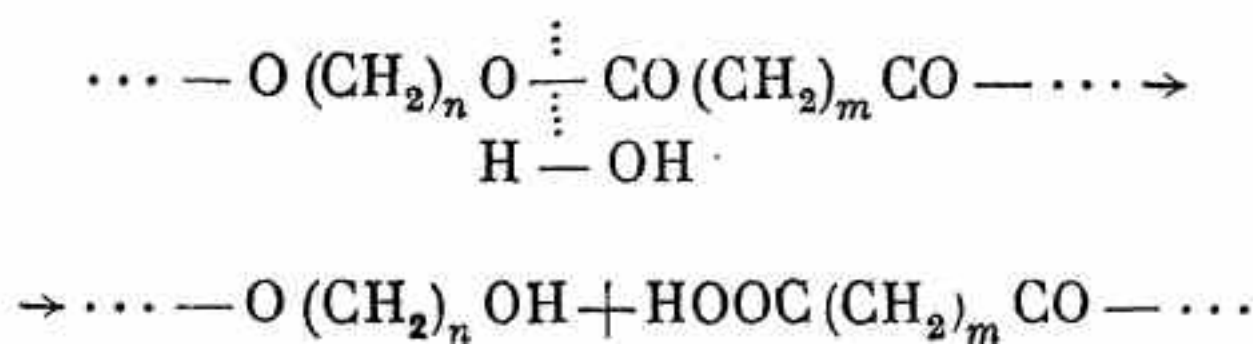
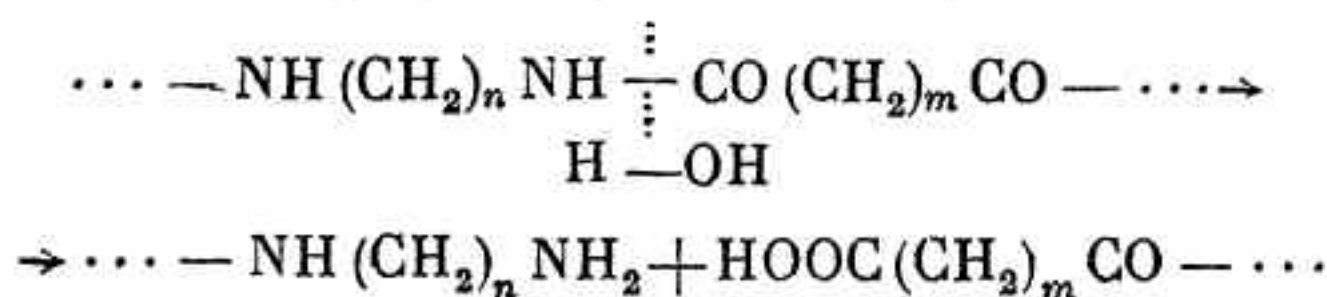
α — оптимальная степень расщепления, при которой достигается максимум выхода соответствующей фракции;

φ — максимальный выход i -обломков;

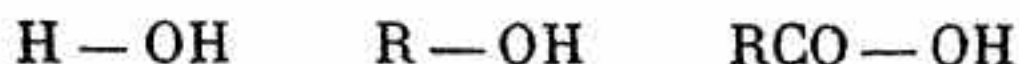
M — общее количество обломков длиной i .

i	α	φ	M
2	$\frac{2}{3}$	0.248	0.667
3	$\frac{1}{2}$	0.187	0.500
4	$\frac{2}{5}$	0.138	0.400
5	$\frac{1}{3}$	0.110	0.333
6	$\frac{2}{7}$	0.091	0.286
7	$\frac{1}{4}$	0.078	0.250
10	$\frac{2}{11}$	0.064	0.182
100	$\frac{2}{101}$	0.0054	0.0198
200	$\frac{2}{201}$	0.0027	0.0099

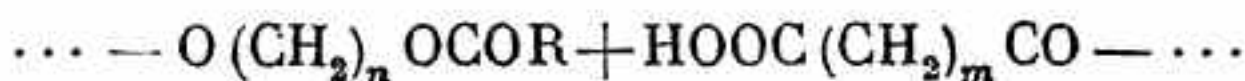
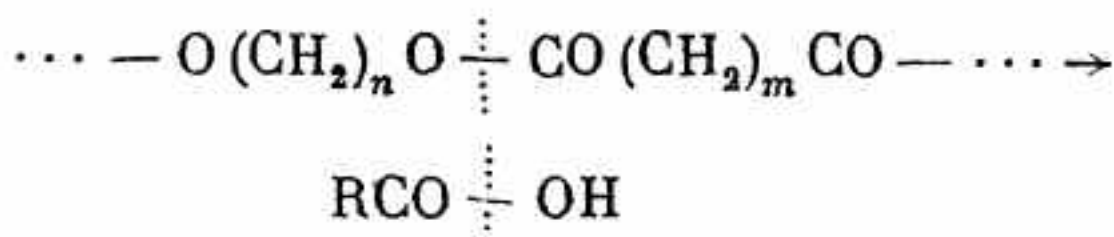
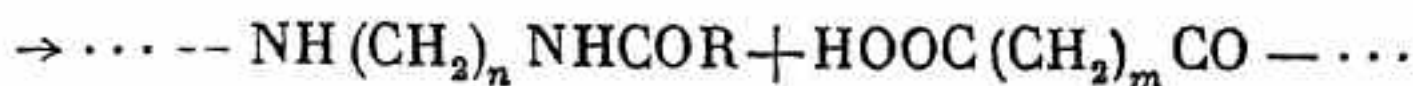
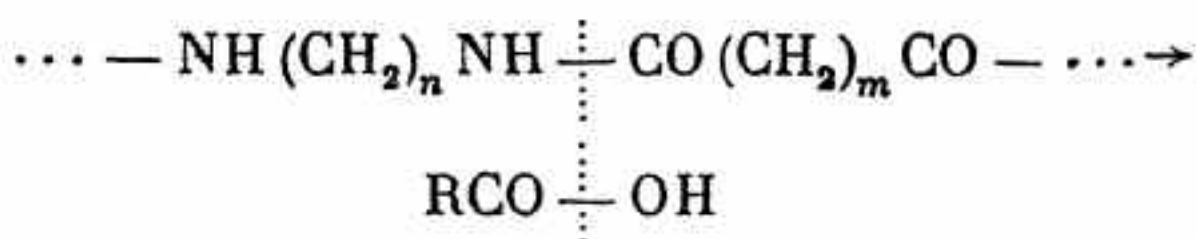
б) Ацидолиз. Рассмотренные ранее реакции гидролиза полиамида и полиэфира могут быть изображены схемой



Известно, что карбоновые кислоты и спирты иногда рассматривают как продукты замещения водородного атома воды на ацильную или алкильную группу:



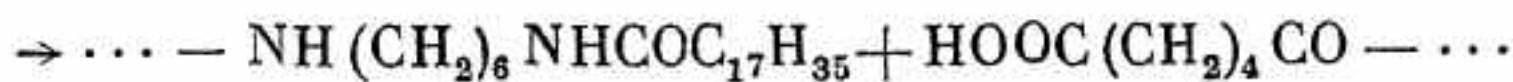
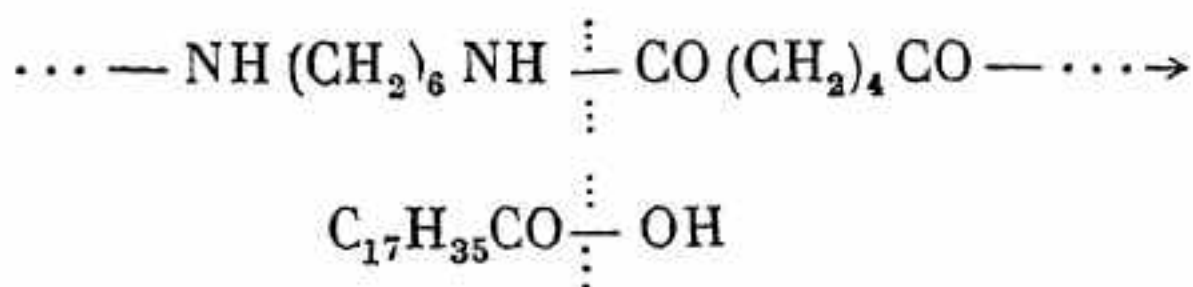
Тогда изображенные выше реакции при замене воды карбоновой кислотой будут выглядеть следующим образом:

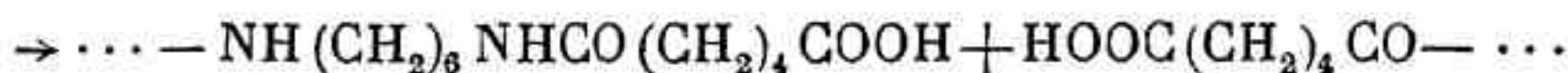
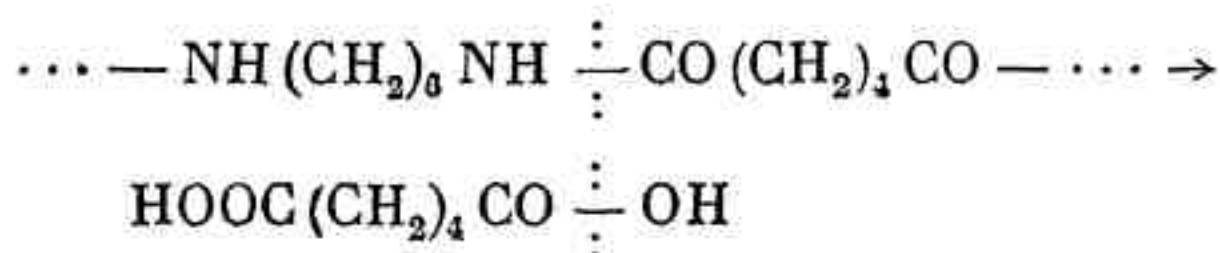


Эта реакция, впервые открытая авторами, является ацидолизом полиамида или полиэфира.⁶²

Если вместо карбоновой кислоты применить гликоль или диамин, то будет иметь место реакция гликолиза⁶³ (частный случай реакции алкоголиза) или — реакция аминолиза;⁶⁴ оба эти случая будут рассмотрены отдельно.

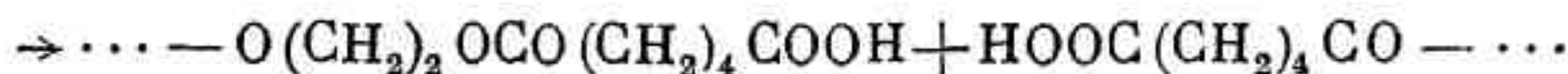
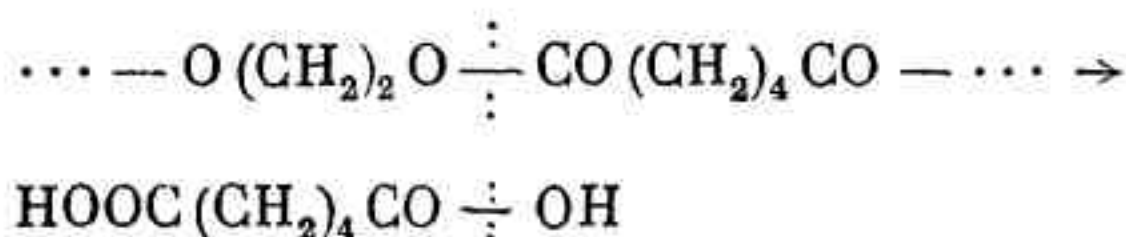
Реакция ацидолиза была изучена Коршаком и Замятиной⁶⁴ на примере действия стеариновой или адипиновой кислоты на полиамид; она протекает по следующему уравнению:





Следует отметить, что по своему механизму, заключающемуся в переходе гидроксильной группы, эти реакции представляют новые примеры «переамидирования», наблюдавшиеся Коршаком и Пахомовым⁶⁸ при нагревании диамида адипиновой кислоты с уксусной кислотой. При этом получался амид уксусной кислоты и адипиновая кислота.

Коршак и Голубев⁶⁷ изучили ацидолиз полиэфиров под влиянием адипиновой кислоты, протекающий по следующему уравнению:



Закономерности процесса ацидолиза одинаковы во всех рассмотренных случаях.

Степень деструкции продуктов, подвергшихся ацидолизу, прямо пропорциональна количеству взятой для реакции карбоновой кислоты. На этом основании оказалось возможным вычислить молекулярный вес продуктов деструкции при помощи следующей формулы:⁶⁴

$$M = \frac{S \cdot 100}{q} + M_k,$$

где M — молекулярный вес продукта ацидолиза;

S — молекулярный вес сегмента;

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

M_k — молекулярный вес взятой для ацидолиза карбоновой кислоты.

На рис. 26 и 27 приведены кривые изменения молекулярного веса в зависимости от количества деструктирующей карбоновой кислоты. По оси ординат отложены молекулярные веса $M \cdot 10^{-4}$, по оси абсцисс — молекулярные проценты карбоновой кислоты по отношению к взятому полиамиду.

В заключение следует подчеркнуть, что реакция ацидолиза показывает, как небезразличным в отношении деструкции является нагревание гетероцепных высокомолекулярных соединений с веществами, им химически родственными. Примером этого, помимо ацидолиза, а также ниже описываемых реакций аминоллиза и гликолиза, служит реакция обмена цепей.⁶⁵ В этой реакции деструкция полиамидов происходит при нагревании их с аналогичными полиамидами, имеющими более низкий молекулярный вес. Реакция обмена цепей протекает по следующим уравнениям.

а) За счет концевых групп:

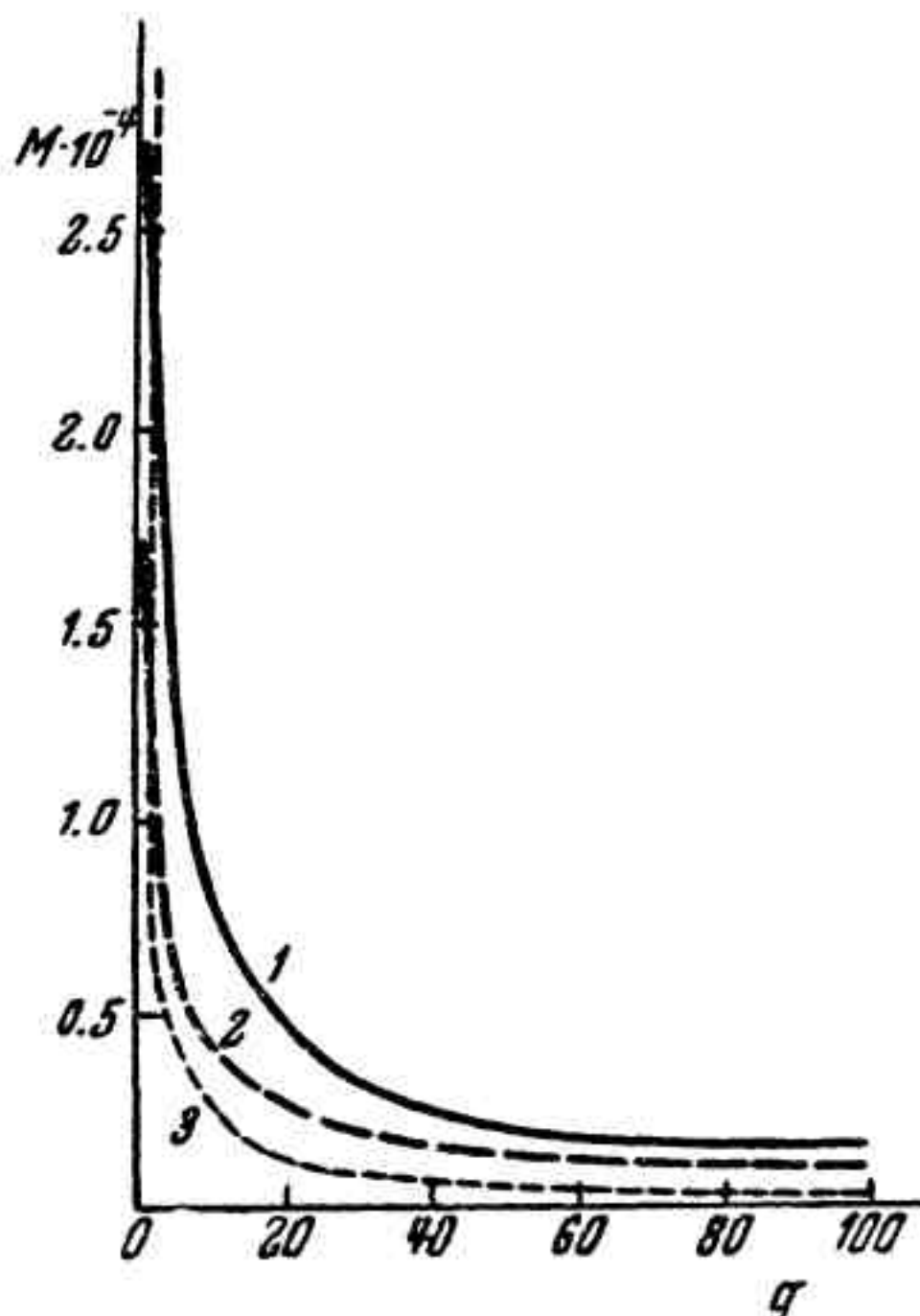
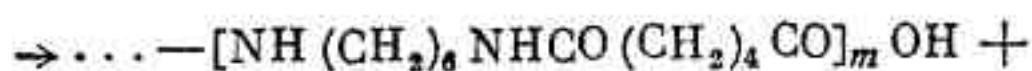
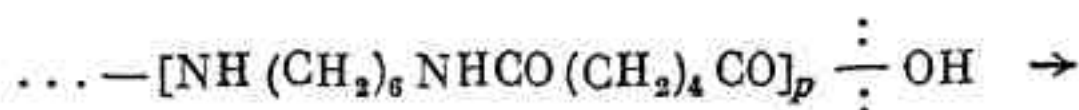
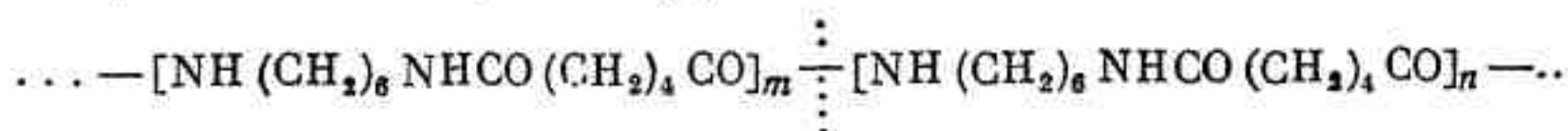


Рис. 26. Ацидолиз полиамидов адипиновой кислотой:

- 1 — мол. вес, найденный по вязкости;
- 2 — мол. вес, найденный по концевым группам;
- 3 — мол. вес, вычисленный по формуле:

$$M = \frac{22\,600}{q} + 146$$

+...[NH(CH₂)₆NHCO(CH₂)₄CO]_p—[NH(CH₂)₆NHCO(CH₂)₄CO]_n—...

б) за счет переамидирования средними звеньями цепей:

...—[NH(CH₂)₆NHCO(CH₂)₄CO]_k—[NH(CH₂)₆NHCO(CH₂)₄CO]_e—...→

...—[CO(CH₂)₄CONH(CH₂)₆NH]_m—[CO(CH₂)₄CONH(CH₂)₆NH]_n—...

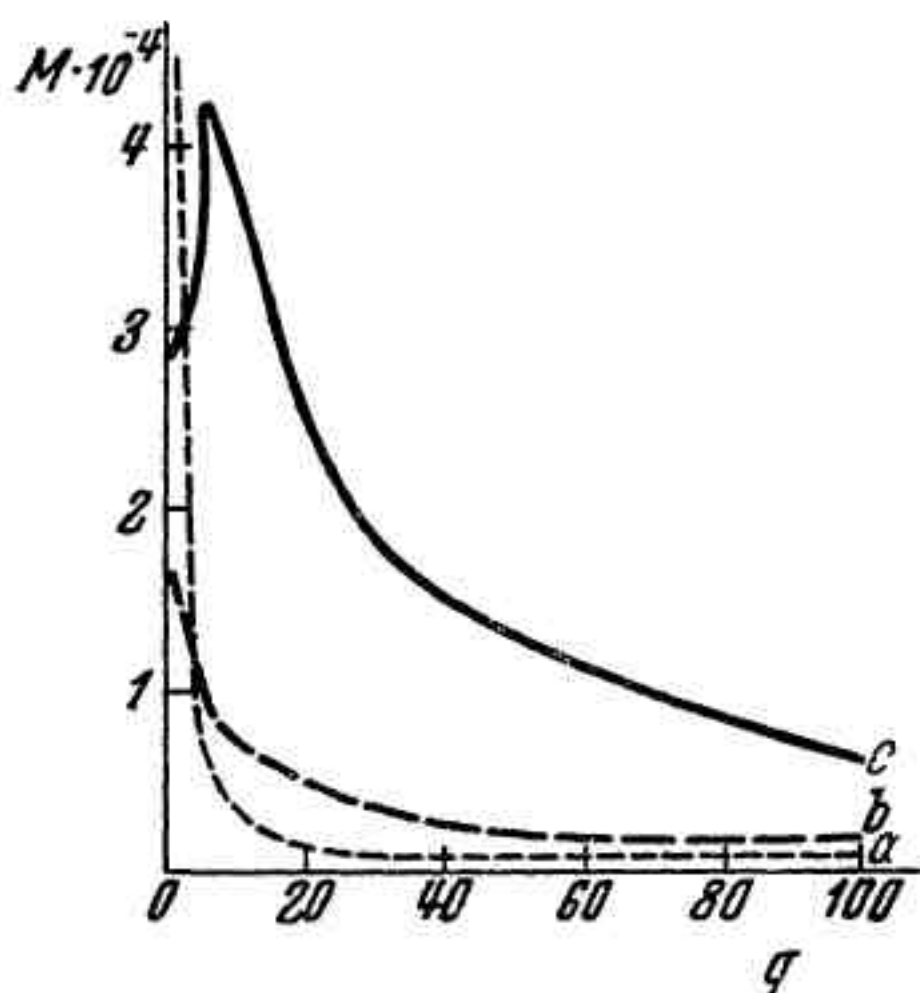
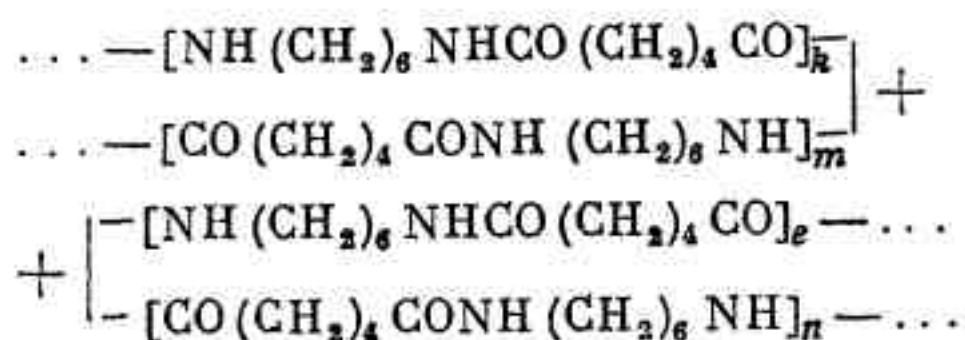


Рис. 27. Ацидолиз полиамидов стеариновой кислотой:

a — мол. вес, вычисленный по формуле:

$$M = \frac{22\,600}{q} + 284$$

b — мол. вес, найденный по вязкости;

c — мол. вес, найденный по концевым группам

Особенностью реакции ацидолиза является неодинаковая подверженность ей молекул различной длины. Как показали Коршак и Замятина,⁶⁵ а также Рафигов, Коршак и Челнокова,⁶⁶ самые длинные макромолекулы особенно подвержены ацидолизу. Это приводит к тому, что продукты ацидолиза являются сравнительно однородными и почти не содержат молекул, значительно отличающихся по своему молекулярному весу от среднего значения, свойственного данному образцу полиамида.⁶⁷

Для выяснения причины этого явления мы видоизменили ранее предложенную формулу для вы-

числения молекулярного веса полиамидов в зависимости от количества деструктирующего агента.⁶³

Если подвергающийся деструкции продукт имеет молекулярный вес M_0 , то молекулярный вес продукта ацидолиза

$$M = M_0 \cdot \gamma.$$

Значение коэффициента γ находится следующим образом: если коэффициент полимеризации равен x , то количество всех связей, способных разрываться, будет $(x - 1)$. При количестве деструктирующего агента q молярных процентов число разрываемых связей равняется $(x - 1) \cdot \frac{q}{100}$, а число образовавшихся новых молекул будет на единицу больше:

$$(x - 1) \frac{q}{100} + 1 = \frac{(x - 1) q + 100}{100} = \frac{1}{\gamma}.$$

Окончательная формула будет иметь вид

$$M = M_0 \frac{100}{(x - 1) q + 100}.$$

Эта формула справедлива для случаев, когда в результате деструкции образуются достаточно высокомолекулярные соединения, т. е. когда q не превышает 5%. Для больших значений q появляется все большее отклонение, так как формулой не учтено, что деструктирующий агент сам присоединяется по месту разрыва цепи.

Воспользовавшись этой формулой, мы подсчитали, какой молекулярный вес будут иметь продукты ацидолиза полиамидов с молекулярным весом 10 000 ($x=44$), 20 000 ($x=88$) и 30 000 ($x=132$) в зависимости от количества деструктирующего агента q . Результаты приведены в табл. 13.

По этим данным составлены кривые, изображенные на рис. 28.

Как видно из табл. 13 и рис. 28, первые ничтожные количества деструктирующего агента вызывают резкое падение молекулярного веса. При дальнейшем увеличении количества деструктирующего агента падение молекулярного веса замедляется. Следует также отметить, что более высокомолекулярный полимер сильнее деструктируется, чем полимер с меньшим молекулярным весом (графы 5 и 6 табл. 13). С увеличением количества деструктирующего агента отношение молекулярных весов продуктов деструкции различных высокополимеров меняется, приближаясь к единице при $q = 5\%$ (рис. 29).

Таблица 13

Зависимость молекулярного веса продукта ацидолиза от количества деструктирующего агента

Количество деструктирующего агента в мол. % q	M_1	M_2	M_3	Отношение мол. весов	
				$\frac{M_2}{M_1}$	$\frac{M_3}{M_1}$
0.0	10 000	20 000	30 000	2.00	3.00
0.1	9 588	18 400	26 527	1.92	2.77
0.5	8 230	13 937	18 127	1.69	2.20
1.0	6 993	10 695	12 987	1.53	1.86
2.0	5 376	7 300	8 287	1.36	1.54
5.0	3 175	3 738	3 973	1.18	1.25

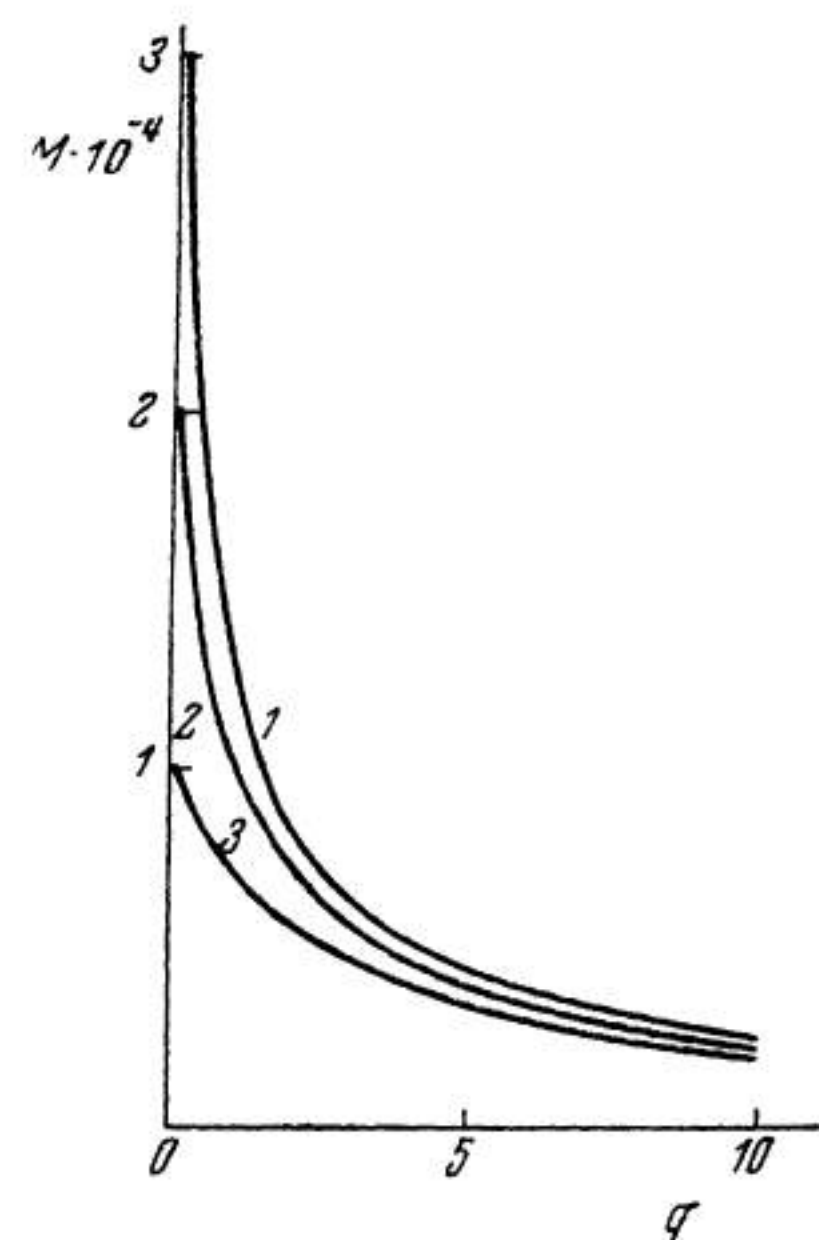


Рис. 28 Вычисленный молекулярный вес продуктов ацидолиза полиамидов:

1— M_3 ; 2— M_2 ; 3— M_1

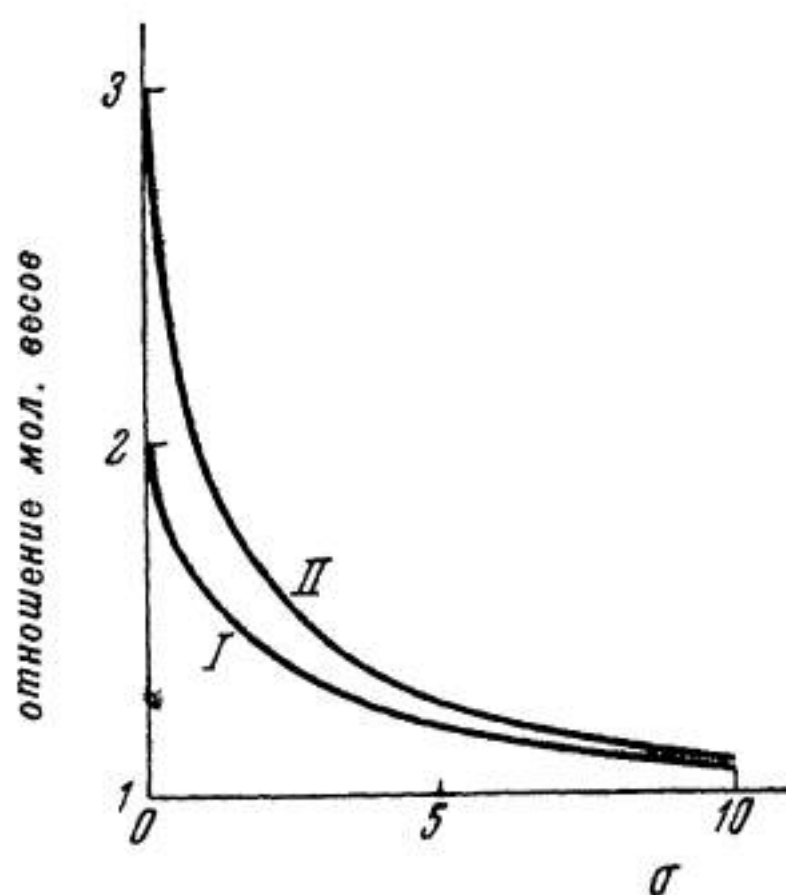
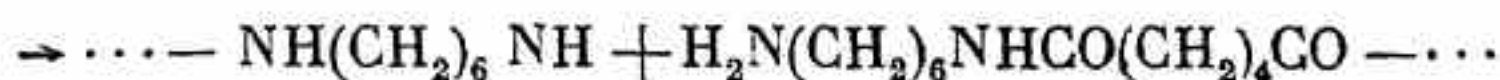
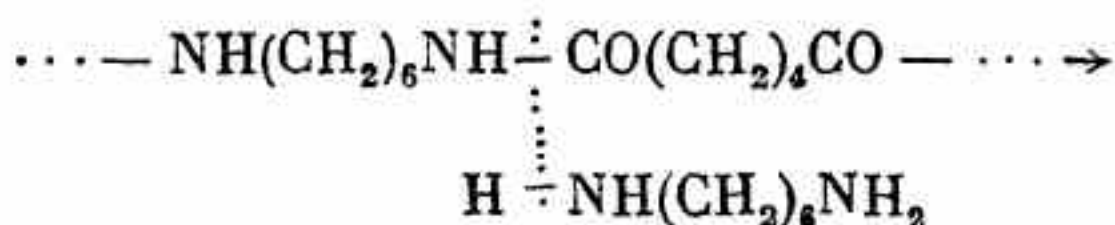


Рис. 29. Изменение отношения молекулярных весов полиамидов при ацидолизе:

I— $\frac{M_2}{M_1}$; II— $\frac{M_3}{M_1}$

в) А м и н о л и з. Реакция аминолита полиамидов была открыта и изучена Коршаком и Замятиной.⁶⁴ Оказалось, что полиамиды при нагревании с гексаметилендиаминном подвергаются деструкции. Степень деструкции прямо пропорциональна количеству примененного диамина (рис. 30).

Реакция протекает по уравнению



и в сущности является процессом переамидирования. Продукты реакции аминолита, так же как и ацидолита, должны быть однородными по длине цепи, так как самые длинные цепи подвергаются деструкции в первую очередь.⁶⁷

3. Деструкция под влиянием остальных агентов

Шорыгина⁹¹ показала, что лигнин легко расщепляется по методу Шорыгина⁹² при действии раствора металлического натрия в жидком аммиаке. Как известно, Шорыгин установил, что в этих условиях происходит расщепление простых эфиров с образованием фенолята или алкоголята и на-

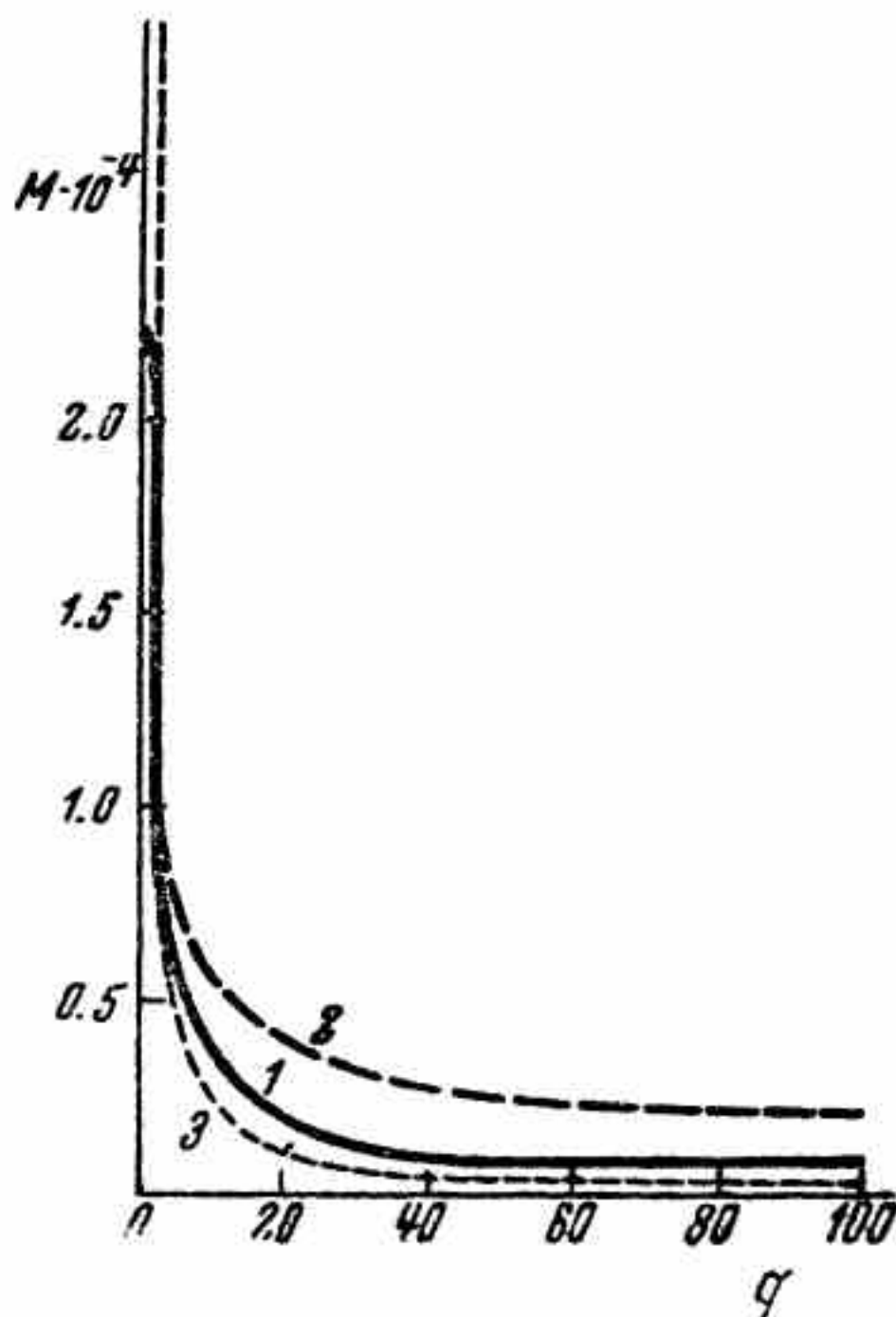


Рис. 30. Аминолит полиамидов гексаметилендиаминном:

- 1 — мол. вес, найденный по концевым группам;
2 — мол. вес, найденный по вязкости;
3 — мол. вес, вычисленный по формуле;

$$M = \frac{22\,600}{q} + 116$$

триорганического соединения. Из лигнина Шорыгина⁹³ изолировала гидрированный конифериловый спирт и метоксифенилпропиловый спирт и на этом основании сделала вывод, что лигнин построен из остатков кониферилового или гидрокониферилового спирта, связанных с углеводами. Возможно, что он представляет собой конденсированный и отчасти полимеризованный кониферин.

Зелинский и Козлов⁶⁹ нашли, что природный и синтетический каучук при слабом нагревании с хлористым алюминием бурно разлагается, превращаясь в смесь низкомолекулярных насыщенных и ароматических углеводородов. В противоположность этому, продукты термической деполимеризации каучука состоят из изопрена и дипентена.

Штаудингер отмечает, что каучук может разрушаться под влиянием хлоруксусной кислоты, хлористого водорода и других веществ.⁸³

Коршак, Лебедев и Циперштейн⁸⁴ описали разрушение продукта поликонденсации хлористого бензила при действии хлористого водорода в присутствии хлорного железа или хлористого алюминия. В некоторых работах упоминается разрушение поливинилхлорида и полистирола под влиянием хлористого алюминия и хлористого цинка⁸⁸ и т. п.

Закономерности этих процессов разрушения еще мало исследованы, поэтому мы ограничиваемся лишь кратким упоминанием о них.

Следует еще раз подчеркнуть, что, как видно из рассмотренных работ, большая или меньшая склонность различных высокомолекулярных соединений к разрушению зависит от их строения и в большинстве случаев может быть с достаточной степенью точности предугадана.

Л и т е р а т у р а

1. В. В. Коршак, В. В. Голубев, Изв. АН СССР, ОХН, 185 (1946).
2. Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ, Л., 1935, стр. 129.
3. Там же, стр. 14, 17.
4. W. H. Carothers, Trans. Far. Soc. 31, 48 (1935).
5. H. Mark, Am. J. Phys. 13, 207 (1945); Усп. физ. наук 32, 239 (1947).
6. K. H. Meyer, Natural and Synthetic High Polymers, N. Y. 1942, стр. 128.
7. В. А. Каргин, в книге «Конспект лекций по высокомолекулярным соединениям», разд. I, стр. 45—56.

8. С. Н. Данилов, Труды первой и второй конференций по высокомолекулярным соединениям, изд. АН СССР, 1945, стр. 36.
9. Bouchonnet, Trombe, Petipas, C. r. 197, 63 (1933).
10. K. Hess, Weltzien, Ann. 422, 46 (1925).
11. H. Staudinger, Frey, Starck, Ber. 60, 1782 (1927).
12. В. В. Коршак, В. А. Замятина, ЖОХ 14, 809 (1941).
13. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Изв. АН СССР, ОХН, 109 (1946).
14. К. Н. Мейер, Н. Марк, Ber. 61, 1948 (1928).
15. Б. А. Догадкин, Труды первой и второй конференций по высокомолекулярным соединениям, изд. АН СССР, 1945, стр. 40.
16. И. И. Тугов, А. Д. Зайончковский, Труды Московского технологического института легкой промышленности 2, 187 (1941).
17. А. Д. Зайончковский, А. Н. Зайончковская, А. П. Писаренко, Кожевенно-обувная промышленность СССР 6, 31 (1940); А. Д. Зайончковский, Диссертация, Ин-т тонкой хим. технологии, Москва 1947.
18. Synthetic Resins and Allied Plastics, Ed. by R. S. Morrell, II изд. 1943, стр. 329.
19. А. Д. Зайончковский, А. Н. Зайончковская, А. П. Писаренко, В. А. Астафьев, Каучук и резина 4—5, 26 (1940); А. Д. Зайончковский, А. П. Писаренко, Кожевенно-обувная промышленность СССР 7, 23 (1940).
20. А. А. Берлин, Усп. хим. 9, 642 (1940).
21. Г. С. Петров, Б. Н. Рутовский, И. П. Лосев, Технология синтетических смол и пластических масс, Госхимиздат, 1946, стр. 55, 206, 246, 270.
22. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, ЖОХ 14, 979 (1944); ДАН 56, 597 (1947).
23. П. П. Шорыгин, Ю. А. Рымашевская, ЖОХ 7, 2428 (1937); Иск. волокно 24 (1939).
24. Н. В. Афанасьев, С. Е. Бреслер, Труды первой и второй конференций по высокомолекулярным соединениям, изд. АН СССР, 1945, стр. 120.
25. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Изв. АН СССР, ОХН, 106 (1946).
26. С. Е. Бреслер, Я. Френкель, Acta Phys. Chim. URSS II, 485 (1939); Ж. эксп. и теор. физ. 9, 1094 (1939).
27. А. П. Александров, Лазуркин, Ж. техн. физ. 9, 1249 (1939).
28. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, Введение к изучению высокомолекулярных соединений, изд. АН СССР, 1946, стр. 15.
29. E. B. Yelton, Plastics and Resins 5, 5, 14 (1946); M. M. Renfrew, E. E. Lewis, Ind. Eng. Chem. 38, 870 (1946).
30. W. T. Miller, A. L. Dittman, R. L. Ehrenfeld, M. Prober, Ind. Eng. Chem. 39, 333 (1947).
31. К. А. Андрианов, Кремнийорганические полимерные соединения, Госэнергоиздат, 1946.
32. Б. А. Догадкин, Учение о каучуке, Машгиз, 1938.
33. H. Staudinger, Ber. 63, 926 (1930).
34. И. И. Жуков, В. А. Комаров, Е. И. Грибова, Н. И. Селиванова, Синтетический каучук 5, 4 (1936).

35. G. Schmidt, E. Beuttenmüller, Z. Elektroch. 50, 209 (1941); Kunststoff-Techn. u. Kunststoff-Anwendung 13, 65 (1943).
36. С. С. Уразовский, И. Г. Полоцкий, Усп. хим. 9, 885 (1940).
37. E. W. Fawcett, R. O. Gibson, J. Chem. Soc. 386, 1934; F. Hahn, M. Macht, D. Fletcher, Ind. Eng. Chem. 37, 526 (1945).
38. G. B. Bachman, H. Hellman, K. R. Robinson, B. W. Fawcett, E. J. Kahler, L. F. Filar, L. V. Heisey, L. L. Lewis, D. D. Micucci, J. Org. Chem. 12, 198 (1947).
39. И. Кнунянц, З. Роговин, Ю. Рымашевская, Э. Хайт, ЖОХ 17, 987 (1947).
40. Е. Н. Полозкин, С. И. Апевалкин, Л. В. Готовкина, Ж. резин. пром. 12, 829 (1935).
41. J. B. Prettuman, Ind. Eng. Chem. 34, 1294 (1942).
42. H. Staudinger, Ber. 62, 2912 (1929); 63, 3152 (1930); Ann. 468, 1 (1929).
43. О. П. Голова, В. И. Иванов, Изв. АН СССР, ОХН, 280 (1945).
44. А. Ватинов, П. Кобеко, Ф. Марей, Ж. физ. хим. 16, 106 (1942).
45. Н. Д. Зелинский, И. Б. Раппопорт, Изв. АН СССР, ОХН, 681 (1940).
46. И. И. Жуков, В. А. Комаров, Г. А. Сибирякова, Колл. ж. 1, 9 (1935).
47. А. Я. Павлушина, Каучук и резина 3, 3, 57 (1939).
48. L. Bateman, J. Polymer Sci. 2, 1 (1947).
49. D. McLaren, там же 2, 109 (1947).
50. H. Staudinger, K. Frey, P. Garbsch, S. Wehrli, Ber. 62, 2912 (1929).
51. С. В. Лебедев, ЖРХО 41, 1818 (1909); 42, 726 (1910); 43, 1124 (1911).
52. K. Harries, Ann. 406, 173 (1914).
53. Б. Каган, Н. Сухарева, Ж. резин. пром. 11, 46 (1934).
54. А. Н. Бах, Усп. хим. 3, 177 (1934).
55. E. N. Farmer, A. Sundalingam, J. Chem. Soc. 1942, 121.
56. П. П. Шорыгин, Химия целлюлозы, ОНТИ, 1936, стр. 167—176.
57. В. В. Коршак, В. А. Замятина, ЖПХ 14, 809 (1941).
58. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, ЖОХ 13, 978 (1944).
59. K. Freudenberg, Ann. 460, 288 (1928); Ber. 63, 1510 (1930).
60. W. Kuhn, Ber. 63, 1503 (1930).
61. С. М. Липатов, ЖПХ 3, 1087, 1097 (1930).
62. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, ДАН 48, 38 (1945).
63. В. В. Коршак, В. В. Голубев, Изв. АН СССР, ОХН (1948).
64. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Изв. АН СССР, ОХН, 609 (1945).
65. В. В. Коршак, В. А. Замятина, ДАН 59, 909 (1948).
66. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, ДАН 57, 357 (1947).
67. В. В. Коршак, В. В. Голубев, Изв. АН СССР, ОХН, 190 (1946).
68. В. В. Коршак, И. И. Пахомов, ЖПХ 14, 633 (1941).
69. Н. Д. Зелинский, Н. С. Козлов, ЖПХ 6, 36 (1933).

70. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, А. В. Харчевникова, ДАН 56, 170 (1947).
71. С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянский, Ber. 63, 103, 1432 (1930); ЖРХО 61, 2175 (1919).
72. H. Staudinger, Ber. 58, 1088 (1925).
73. H. Staudinger, J. Schneiders, Ann. 541, 187 (1939).
74. C. S. Marvel, C. E. Denoon, J. Am. Chem. Soc. 60, 1045 (1938).
75. P. J. Flory, J. Polymer. Sci. 2, 37 (1947).
76. H. Staudinger, H. Freudenberg, Ber. 63, 2331 (1930).
77. П. П. Шорыгин, В. В. Коршак, Ber. 68, 839 (1935); Маслобойно-жировое дело 9, 275 (1935).
78. Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ, Л., 1935, стр. 300.
79. Там же, стр. 293.
80. Там же, стр. 237.
81. Там же, стр. 212, 214, 218, 222.
82. Там же, стр. 398.
83. Там же, стр. 420.
84. Там же, стр. 480.
85. Там же, стр. 500.
86. R. L. Tichenor, J. Polymer. Res. 1, 217 (1946).
87. G. M. Kline, Modern Plastics 24, 11, 129 (1947).
88. В. И. Иванов, Е. Д. Каверзнева, ДАН 48, 6 (1945); Изв. АН СССР, ОХН 5 (1945); Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов, там же 6 (1945).
89. В. И. Иванов, Е. Д. Каверзнева, Усп. хим. 13, 281 (1944); В. И. Иванов, там же 15, 560 (1946).
90. Б. Догадкин, М. Виноградова, Колл. ж. 3, 129 (1937).
91. Н. Н. Шорыгина, Труды первой и второй конференций по высокомолекулярным соединениям, изд. АН СССР, 1945, стр. 30.
92. П. П. Шорыгин, Ber. 56, 176 (1923); 57, 1627 (1924).
93. Н. Н. Шорыгина, Тезисы докладов четвертой конференции по высокомолекулярным соединениям, изд. АН СССР, 1946, стр. 21—22.
94. В. В. Коршак, Н. Н. Лебедев, М. А. Циперштейн, ЖОХ (1949).
-

Глава III

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Природные высокомолекулярные соединения встречаются в различных растительных и животных материалах в уже готовом виде и нуждаются лишь в более или менее сложной очистке в зависимости от источника получения и свойств изолируемого вещества.

Процессы, применяемые для очистки природных продуктов, освещены в различных руководствах¹ и мы не будем на них останавливаться.

Синтетические высокомолекулярные соединения получают из низкомолекулярных веществ при помощи двух основных способов, а именно при помощи реакции полимеризации и реакции поликонденсации. Первому из них и посвящена данная глава.

Полимеризацией называют процесс соединения большого числа одинаковых или различных молекул низкомолекулярных веществ в одну большую молекулу высокомолекулярного вещества. Элементарный состав полимера и исходных веществ, из которых он образовался, один и тот же.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Определение «полимерии» было дано Берцелиусом в 1833 г., задолго до появления структурной теории органической химии.² Берцелиус назвал полимерными те соединения, формулы которых являются двукратными или, вообще, многократными по сравнению с формулами меньших молекул. Это чисто формальное определение полимерии искусственно объединило в одну группу большое число соединений, не имеющих между собой никакой внутренней связи. Так, например, к формуле ацетальдегида C_2H_4O простыми кратными являются формулы $C_4H_8O_2$, $C_6H_{12}O_3$, $C_8H_{16}O_4$ и т. д. Согласно определению Берцелиуса, все эти соединения будут являться полимерами ацетальде-

гида. Сейчас известно не менее 19 веществ, имеющих формулу $C_4H_8O_2$, причем большинство из них не стоит ни в какой связи с ацетальдегидом, как это видно из следующих примеров:

масляная кислота C_3H_7COOH ;
 метиловый эфир пропионовой кислоты $C_2H_5COOCH_3$;
 этиловый эфир уксусной кислоты $CH_3COOC_2H_5$;
 пропиловый эфир муравьиной кислоты $HCOOC_3H_7$;
 диоксан $O(C_2H_4)_2O$;
 ацетонин $CH_3COCH(OH)CH_3$ и др.

В настоящее время известно 78 соединений с формулой $C_6H_{12}O_3$.

Ясно, что определение Берцелиуса потеряло реальный смысл. Поэтому понятие «полимерии» было ограничено случаями, когда новое вещество образуется в результате соединения двух или нескольких одинаковых молекул, и, таким образом, получающийся в результате этого «полимер» находится в прямой генетической связи с исходным веществом — «мономером». В таком смысле мы и будем употреблять это определение. Но и это определение «полимерии», равно как и процесса «полимеризации», оказывается в настоящее время в некоторых случаях не способным передать особенности процесса. Причина этого заключается в том, что известные в настоящее время случаи полимеризации могут быть представлены реакциями нескольких типов. Поэтому необходимо ввести некоторые ограничения.

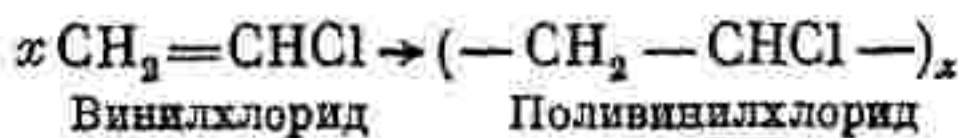
Прежде всего следует исключить случаи, в которых имеет место соединение одинаковых молекул при помощи сил побочных валентностей. Примерами этого типа являются карбоновые кислоты, обычно существующие в виде димеров, фтористый водород $(HF)_2$, другие минеральные кислоты (H_2SO_4, H_3PO_4) , вода и тому подобные соединения. Подобный процесс обыкновенно называется «ассоциацией» и здесь не будет рассматриваться.

Нами будет рассматриваться как полимеризация лишь соединение одинаковых молекул при помощи сил главных валентностей, приводящее к образованию новых больших молекул.

Существуют следующие типы полимеризации:

1. Соединение одинаковых молекул без перемещения атомов водорода или другого элемента. Две или несколько двойных связей превращаются в простые путем взаимного насыщения.

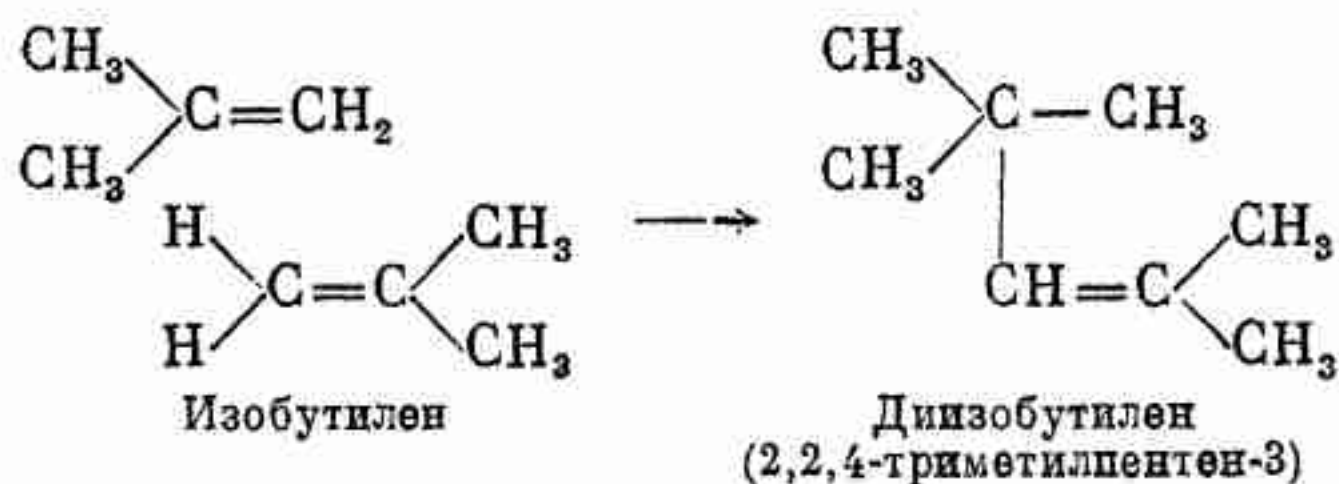
Примером подобного рода является полимеризация винилхлорида



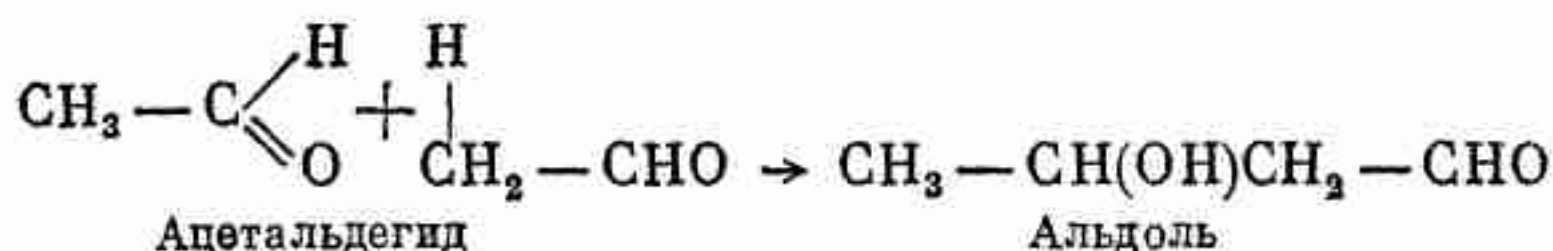
Эти реакции полимеризации относятся к числу цепных реакций.³

2. Соединение одинаковых молекул, сопровождаемое перемещением атомов водорода или целых групп. Примерами подобного рода являются:

а) димеризация изобутилена



б) образование альдоля из ацетальдегида



Как видно из этих примеров, реакции (1) и (2) несколько отличаются друг от друга. Неоднократно делались попытки отразить это отличие в названии самого процесса. Штаудингер^{13а} предложил первую реакцию называть настоящей или «истинная полимеризация», а вторую реакцию как не настоящая полимеризация. В соответствии с механизмом реакции предлагались также наименования линейная «цепная» (1) и «ступенчатая» (2) полимеризация.

Кроме того, пытались вторую реакцию обозначать как «конденсационная полимеризация» или даже как «конденсация», что явно нецелесообразно, так как приводит лишь к путанице.

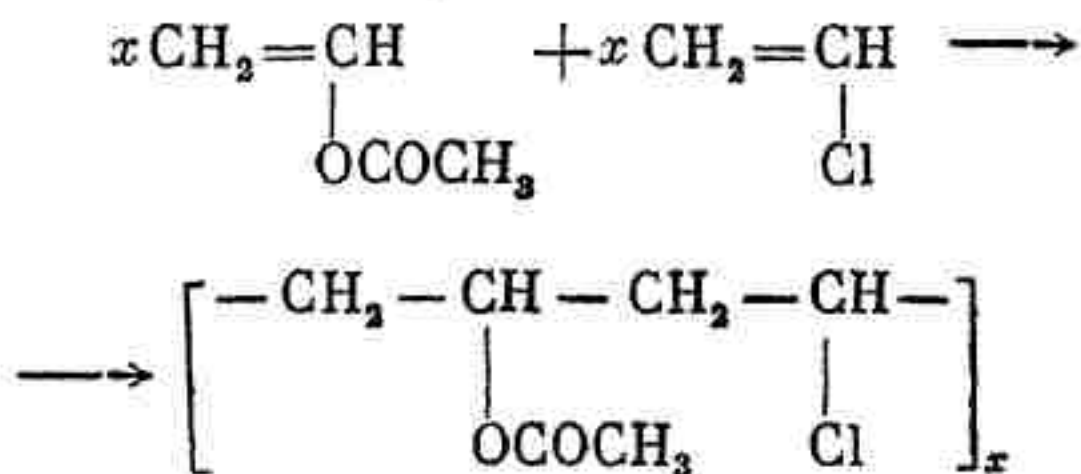
Для второй реакции целесообразно применять термин «ступенчатая полимеризация».

Следует отметить, что перечисленные нами важнейшие случаи не охватывают всех разновидностей реакции полимеризации.

3. Кроме приведенных выше примеров «гомополимеризации», под которой понимается полимеризация одного какого-либо чистого вещества, могут встречаться такие, когда в

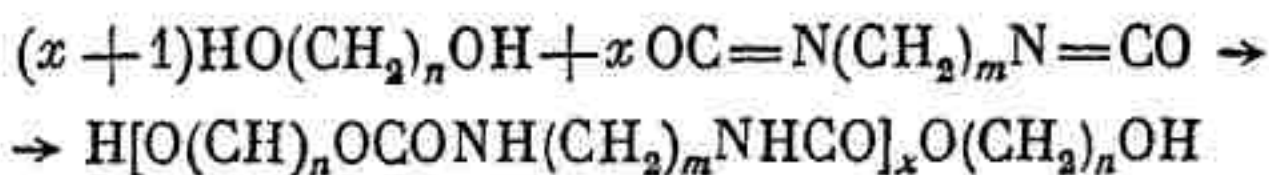
реакцию вступает смесь двух или большего числа молекул различных веществ, способных к полимеризации (совместная полимеризация или гетерополимеризация).

Совместная полимеризация обычно обозначается как сополимеризация, а ее продукты как сополимеры. Примером подобной реакции может служить совместная полимеризация винилацетата и винилхлорида:



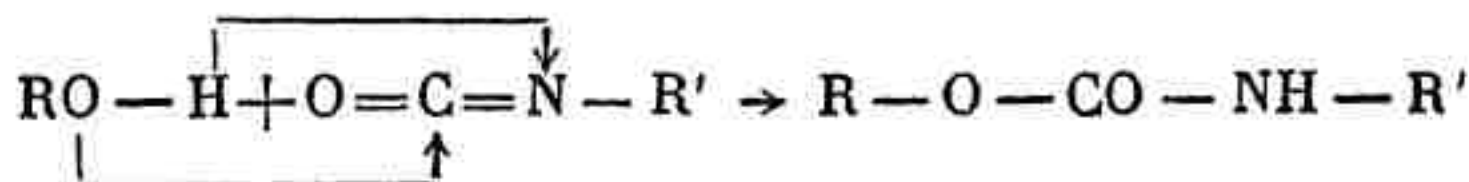
4. Кроме этих случаев, в последнее время открыты реакции, в которых новое соединение возникает благодаря специфической способности к взаимному присоединению определенных групп, принадлежащих различным соединениям, которые сами по себе вообще не способны к полимеризации.

Примером подобного типа реакций является присоединение гликолей к диизоцианатам с образованием полиуретанов:⁴



Каждый из компонентов этой реакции, взятый сам по себе, не способен к полимеризации, а в смеси они образуют продукт того же состава, что и смесь исходных веществ.

В этой реакции также имеет место переход атома водорода от одной к другой молекуле и присоединение всего остатка ко второму атому молекулы, имеющей двойную связь:



Следовательно, это также «ступенчатая совместная полимеризация». Разница лишь в том, что в этом случае имеет место взаимодействие двух различных молекул, а в предыдущей реакции взаимодействие происходило между одинаковыми молекулами.

Поэтому можно было бы четвертую реакцию сокращенно обозначить как «ступенчатая сополимеризация».

2. ГРУППИРОВКИ, СПОСОБНЫЕ ПОЛИМЕРИЗОВАТЬСЯ

Исходное низкомолекулярное вещество должно иметь в своей молекуле группы, способные к присоединению. Такими группами чаще всего являются двойные или тройные связи, карбонильная группа, а иногда и гетероциклы, способные к размыканию (табл. 14).

Различные комбинации этих группировок и видов связи, например сопряженная диеновая связь $C=C-C=C$; разделенная диеновая связь $C=C-(CH_2)_n-C=C$; сопряженные двойная и карбонильная связи $C=C-C=O$; две сопряженные карбонильные связи $O=C-C=O$ и две разделенные карбонильные связи $O=C-(CH_2)_n-C=O$ встречаются в разнообразных, способных к полимеризации веществах.

Важнейшими представителями соединений, содержащих диеновую группировку $>C=C-C=C<$, являются дивинил и изопрен, полимеры которых представляют различные виды каучука.

Интересной новой комбинацией двойной и тройной связи обладают изученные Назаровым винилэтинилкарбинолы.¹⁶ Эти соединения легко полимеризуются под влиянием перекисей и образуют очень прочные полимеры, имеющие трехмерную структуру.

В основе этих полимеров лежит цепь из циклобутеновых колец, образующихся по схеме

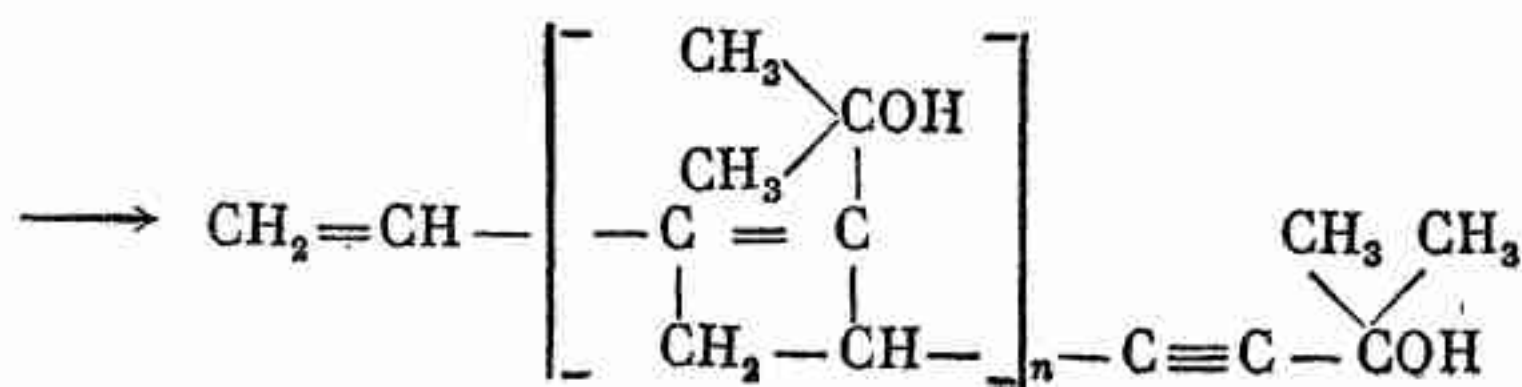
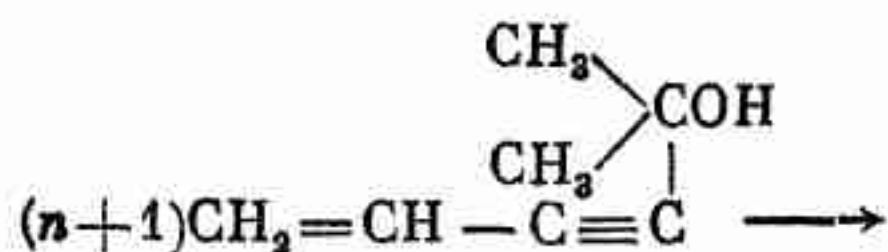

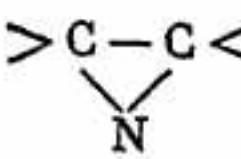
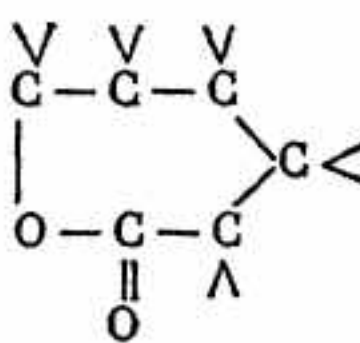
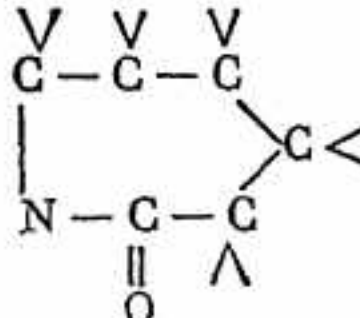


Таблица 14

Основные типы групп, способных к полимеризации

Типы групп	Наименование группы	Примеры полимеризующихся соединений, в состав которых входят эти группы
$>C=C<$	Двойная связь	Различные винильные соединения общей формулы $CH_2=CHX$ или $CH_2=CX_2$
$>C=C-C=C<$	Диеновая группа	$CH_2=CH-CH=CH_2$, дивинил и другие диолефины
$>C=C=C<$	Алленовая группа	$CH_2=C=CH_2$, аллен
$>C\equiv C<$	Тройная связь	 $-C\equiv CH$ фурилацетилен ⁸
$>C=O$	Карбонильная группа	CH_2O — формальдегид ⁹ и другие альдегиды
$>C=C=O$	Кетеновая группа	$CH_2=C=O$ кетен ¹⁰
$>C=N-$	Оксимная группа	$C_6H_5N=CH_2$, ангидроформальдегиданилин ¹¹ , а также оксимы и гидразоны альдегидов и кетонов
	Оксидная группа	CH_2-CH_2 окись этилена ¹²
	Циклоиминная группа	CH_2-CH_2 этиленимин ¹³
	Лактонная группа	$CH_2-CH_2-CH_2$ ε-капролактон ¹⁴
	Лактамная группа	$CH_2-CH_2-CH_2$ ε-капролактам ¹⁵

3. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ МОНОМЕРА НА СПОСОБНОСТЬ К ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Не все соединения, имеющие двойную связь, полимеризуются одинаково легко, имеется очень широкая градация активности таких веществ. Например, акролеин легко полимеризуется самопроизвольно и сохраняется в виде мономера лишь непродолжительное время. Напротив, этилен для превращения в полимер требует применения высокого давления и катализаторов, а тетрафенилэтилен вообще не полимеризуется.

Причина различной активности двойной связи определяется природой и строением, а также количеством и взаимным расположением заместителей, находящихся у углеродных атомов, связанных двойной связью.

Сначала мы рассмотрим влияние на способность к полимеризации количества заместителей у двойной связи и строения этих заместителей.

Уже давно было отмечено, что при введении заместителя в молекулу этилена способность к полимеризации резко возрастает (например стирол, хлористый винил и др.). Это объяснялось нарушением симметрии молекулы и ее поляризацией, хотя и наблюдались исключения из этого правила, например, 1,1-дифенилэтилен неожиданно, и вопреки общему правилу, не склонен к полимеризации. Трех- и четырехзамещенные соединения, как правило, совсем не способны к полимеризации, независимо от полярности заместителей. Объяснить эти зависимости возможно лишь с учетом стереохимических факторов.¹⁷

В табл. 15 собран ряд замещенных этилена и дана характеристика их склонности к полимеризации.

Поскольку сам этилен способен к полимеризации, то введение заместителей может лишь усиливать склонность к полимеризации или уменьшать ее. И, действительно, введение таких заместителей, как C_6H_5 , Cl , F , CN , дает соединения, более склонные к полимеризации, чем этилен, хотя и отличающиеся в этом отношении друг от друга; степень этой склонности, очевидно, определяется полярностью заместителей.

Таким образом, мы приходим к выводу, что в области полизамещенных этиленов должны действовать еще другие факторы, влиянию которых нужно приписать наличие или отсутствие способности к полимеризации. Эти факторы принадлежат к области стереохимии, и существенным с этой точки зрения является размер тех атомов и групп, которые замещают водороды этилена. В соответствии с этим находится их «экранирующий эффект».³⁸

Стереохимические влияния на первом этапе реакции полимеризации зависят от объема заместителей и их числа. Пропорционально этому проявляется «экранирующий эффект» заместителей, определяющий наличие больших или меньших затруднений для соприкосновения реагирующих молекул с теми

Таблица 15

Склонность к полимеризации замещенных этиленов

№ по пор.	Заместитель	Полимеризуются	Не полимеризуются	Ссылка на литературу
1	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH = CH ₂	(C ₆ H ₅) ₂ C = CH ₂ * C ₆ H ₅ CH = CHC ₆ H ₅ * C ₆ H ₅ CH = C(C ₆ H ₅) ₂ (C ₆ H ₅) ₂ C = C(C ₆ H ₅) ₂	18 19 20 21 22
2	Br	BrCH = CH ₂ Br ₂ C = CH ₂	BrCH = CHBr BrCH = CBr ₂ Br ₂ C = CBr ₂	23 24 25 26 27
3	CH ₃	CH ₃ CH = CH ₂ (CH ₃) ₂ C = CH ₂	CH ₃ CH = CHCH ₃ * CH ₃ CH = C(CH ₃) ₂ * (CH ₃) ₂ C = C(CH ₃) ₂	28 29 30 30 30
4	Cl	ClCH = CH ₂ Cl ₂ C = CH ₂	ClCH = CHCl * ClCH = CCl ₂ * Cl ₂ C = CCl ₂	31 32 33 33 34
5	F	FCH = CH ₂ F ₂ C = CH ₂ F ₂ C = CF ₂ FClC = CF ₂		35 35 36 37

* Дает только димер.

Таблица 16

Зависимость склонности к полимеризации замещенных этиленов от радиуса заместителя

Наименование заместителя	Радиус заместителя в Å	Способность к полимеризации при наличии у этилена				
		1 заместитель	2 заместителей в положении 1, 1	2 заместителей в положении 1, 2	3 заместителей	4 заместителей
H	0.32					+
F	0.72	+	+	+	+	+
Cl	0.99	+	+	— (димер)	— (димер)	—
CH ₃	1.09	+	+	— (димер)	— (димер)	—
Br	1.14	+	+	—	—	—
C ₆ H ₅	2.32	+	— (димер)	— (димер)	—	—

Таблица 17

Зависимость склонности к полимеризации диенов от положения заместителя

Заместитель	Полимеризуются	Не полимеризуются	Ссылка на литературу
C ₆ H ₅	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$		40
	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{C} = \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$		40
		$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} - \text{C} = \text{CH}_2^* \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	40
		$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	40
		$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{C} - \text{C} = \text{CH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	40
		$\begin{array}{c} \text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{C} \\ \quad \quad \quad \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \quad \quad (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{array}$	40

* Дает только димер.

атомами, между которыми образуется новая связь. Несомненно, что возможность соприкосновения этих атомов зависит от размеров заместителей и их числа. В табл. 16 приведены радиусы заместителей³⁹ в ангстремах и характеристика склонности соответствующих соединений к полимеризации (плюс (+) — означает полимеризацию, минус (—) — отсутствие последней).

Как видно из этой таблицы, с увеличением размеров заместителя возрастают пространственные затруднения при полимеризации. В случае водорода и фтора, имеющих малые радиусы, продукты любой степени замещения способны к полимеризации. В случае хлора и брома полимеризуются только моно- и несимметричные дизамещенные. Близкая по величине к атому хлора метильная группа также не отличается от него по своему влиянию. Фенильный радикал, превосходящий по своим размерам все остальные, дает способный к полимеризации только монозамещенный этилен — стирол.

Что в этом случае влияние заместителей чисто пространственного порядка, можно видеть на примере полифенилированных бутадиенов, у которых отрицательное влияние фенильной группы проявляется, если она находится в положении 1 и 4, т. е. у тех атомов углерода, которые являются активными в процессе термической полимеризации. Если же фенильные группы находятся у 2 и 3-го углеродных атомов, то они не препятствуют полимеризации. Примеры таких соединений приведены в табл. 17.

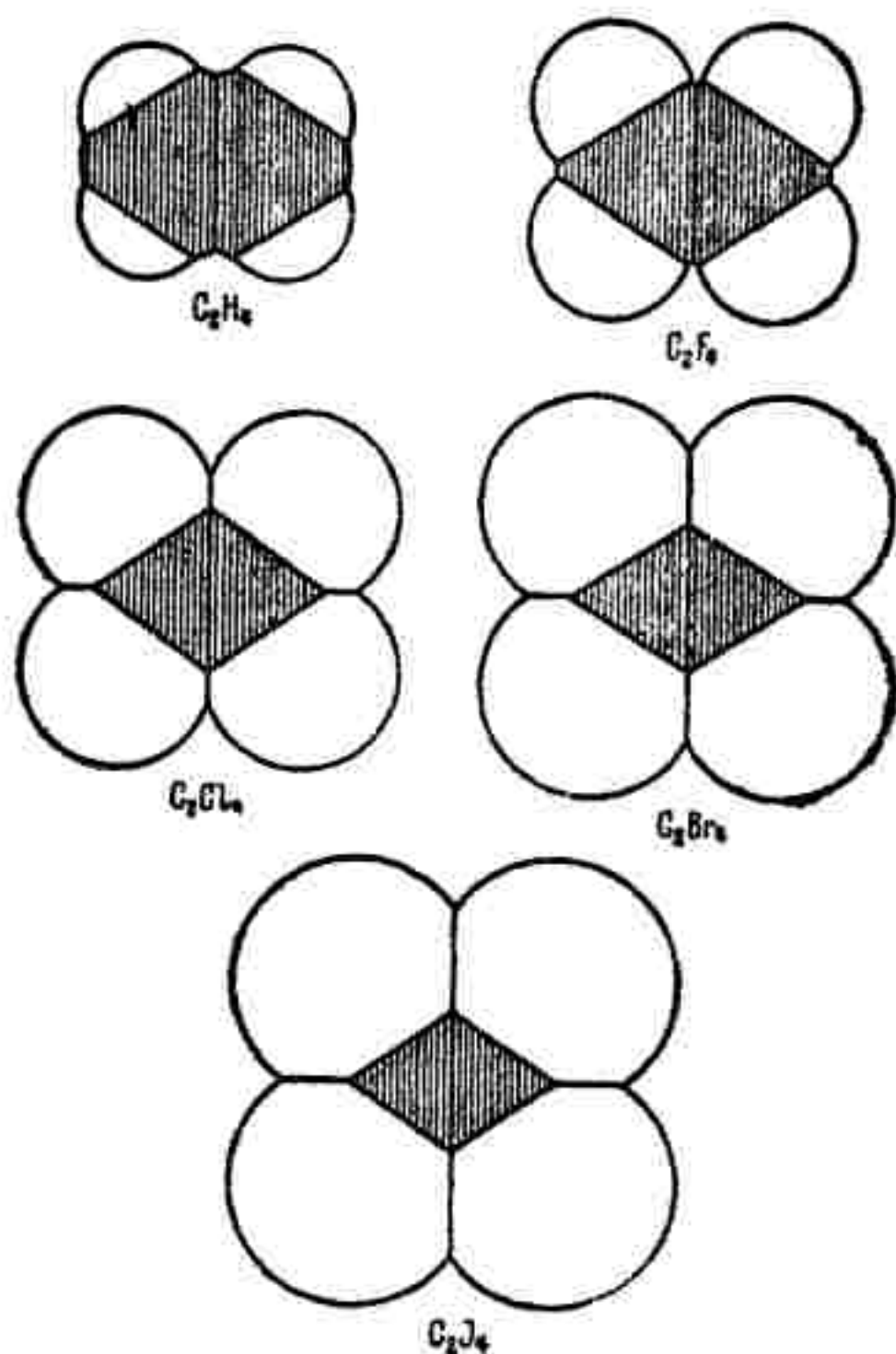
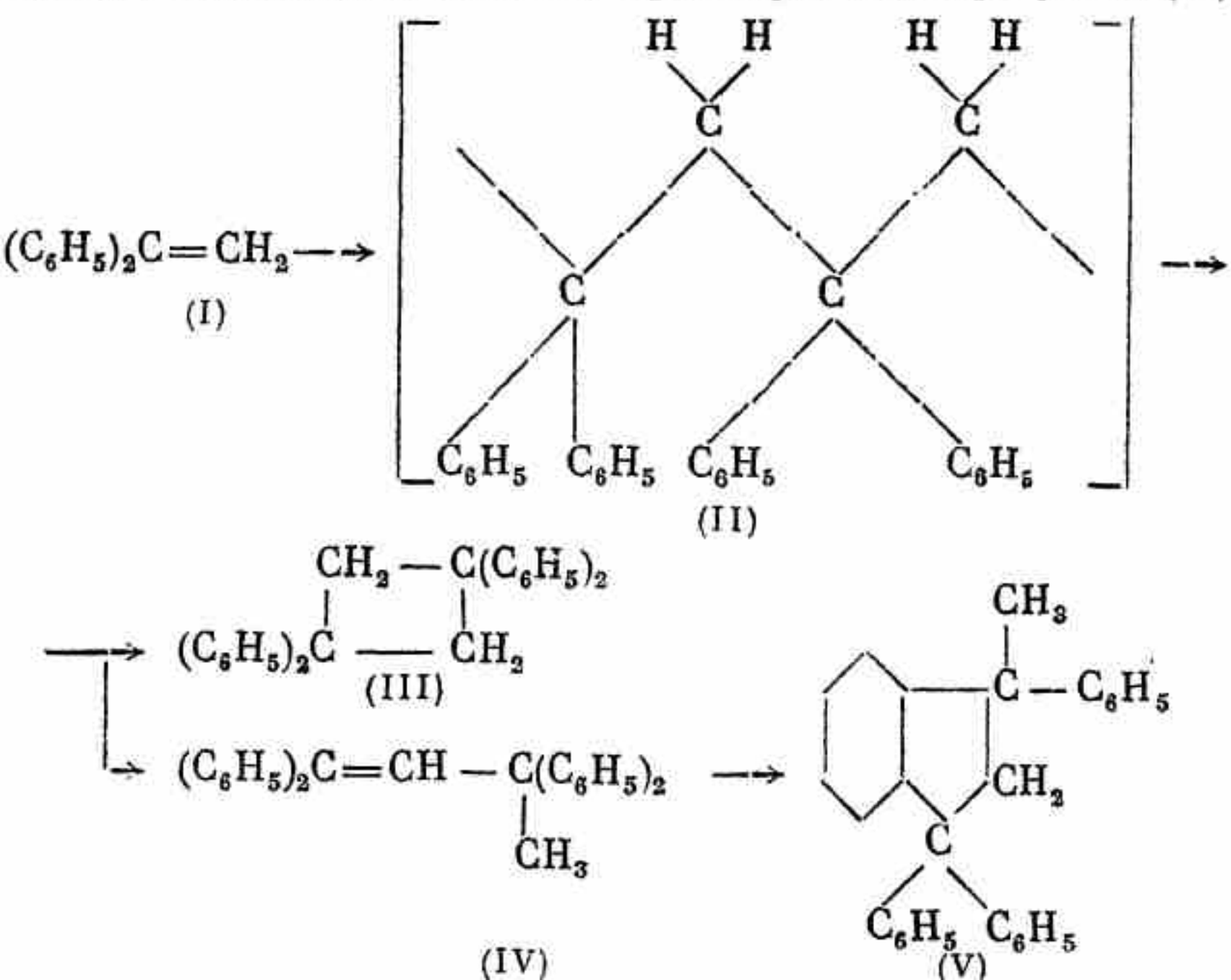


Рис. 31. Стереохимические формулы этилена и некоторых его замещенных

Для иллюстрации приводим схемы пространственных формул ряда упомянутых соединений, где все атомы изображены в соответствующем масштабе (рис. 31).

Второй вид стереохимического влияния заключается в том, что в некоторых случаях при небольшом числе заместителей последние, не оказывая существенного влияния на протекание первого этапа полимеризации, вызывают далее возникновение напряжения в этой системе. В результате этого имеет место стабилизация активного промежуточного продукта в устойчивый димер или тример того или иного строения.⁴² Примерами таких соединений являются 1,1-дифенилэтилен, 1,1,2-трихлорэтилен и др.

Реакция димеризации 1,1-дифенилэтилена под влиянием диметилсульфата была подробно исследована Беловым,⁴¹ установившим генетическую связь различных димеров друг с другом. Причины образования различных димеров и отсутствие высших полимеров оказалось возможным объяснить на основе стереохимических соображений. Механизм реакции димеризации 1,1-дифенилэтилена можно изобразить схемой,⁴² предложенной Беловым, дополнив ее промежуточным продуктом (II)



В этом случае 1,1-дифенилэтилен (I) дает сначала промежуточный продукт соединения двух молекул (II); последний, не успев прореагировать со следующей молекулой 1,1-дифенилэтилена, вследствие больших напряжений в молекуле, возникающих в результате отталкивания фенильных групп друг от друга, димеризуется. В зависимости от условий опыта образуется либо 1,1,3,3-тетрафенилциклобутан (III), либо 1,1,3,3-тетрафенил-1-бутилен (IV), далее легко изомеризующийся в 1,1,3-трифенил-3-метилгидринден (V).

Таким образом, в этом случае нормальный процесс полимеризации обрывается вследствие стереохимических влияний.

Как видно из изложенного, стереохимические факторы определяют способность к полимеризации в случае тетра-, три-, а иногда и дизамещенных этиленов.

Рассмотрим теперь, как влияет природа и строение заместителей в случае моно- и дизамещенных этиленов.

В табл. 18 дана краткая ориентировочная характеристика полимеризационной способности различных ненасыщенных соединений.

Следует оговориться, что точное определение тенденции к полимеризации почти невозможно, так как совершенно не поддаются учету такие факторы, как каталитический эффект кислорода и других возможных катализаторов, специфическая чувствительность данного соединения к отдельным видам катализаторов и ингибиторов и, наконец, влияние света.

Как видно из сопоставления структур соединений, приведенных в табл. 18, с их склонностью к полимеризации, имеются определенные закономерности общего порядка, отчетливо проявляющиеся во всех группах соединений.

У непредельных соединений важным фактором, способствующим полимеризации, является наличие заместителей, а также их природа и положение.

В табл. 19 приведен ряд производных этилена и карбонильных соединений с различными заместителями для сравнения влияния их на способность к полимеризации.

Как видно из таблицы, склонность к полимеризации у самого этилена $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ и у его гомологов и производных общей формулы $\text{CH}_2=\text{CHX}$ различны. Введение заместителей резко увеличивает способность к полимеризации, причем заместители по степени активности могут быть ориентировочно расположены в следующий ряд:



Полимеризационная способность различных соединений

№ по пор.	Формула и название соединений	Способность к полимеризации
А. Винильные соединения		
1	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ Этилен	При атмосферном давлении полимеризуется быстро лишь при 600° ⁴³ Под высоким давлением и с катализаторами полимеризуется уже при более низких температурах ⁴⁴
2	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$ Пропилен	То же ²⁸
3	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$ Псевдобутилен	Не полимеризуется ³⁰
4	$\text{CH}_2 = \text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ Изобутилен	Легко полимеризуется ²⁹ в присутствии катализаторов при -80°
5	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{CH}_3$ Этилэтилен	Так же, как пропилен ⁴⁵
6	Пентены	Подобно пропилену ³⁰
7	Высшие олефины	То же
8	$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ Винилхлорид	Легко полимеризуется ³¹
9	$\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$ Винилиденхлорид	То же ³²
10	$\text{CHCl} = \text{CHCl}$ 1,2-Дихлорэтилен	Дает только димер ³³
11	$\text{CH}_2 = \text{CHOCOSH}_3$ Винилацетат	Легко полимеризуется ⁴⁶
12	$\text{CH}_2 = \text{CHOR}$ Винилалкиловый эфир	Легко полимеризуется в присутствии AlCl_3 ⁴⁷

Таблица 18 (продолжение)



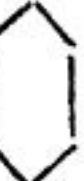
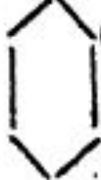
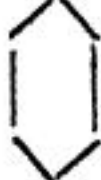

№ по пор.	Формула и название соединений	Способность к полимеризации
Б. С т и р о л ы		
13	$\text{CH}=\text{CH}_2$  Стирол	Легко полимеризуется при нагревании до 150° , а также с перекисями при более низких температурах ¹⁸
14	$\text{CH}=\text{CH}_2$  α-Винилнафталин	Полимеризуется при 32-час. нагревании до 175° ⁴⁸
15	$\text{CH}=\text{CH}_2$  $\text{CH}=\text{CH}_2$ Дивинилбензол	Легко полимеризуется при нагревании ⁴⁹
16	$\text{CH}=\text{CH}_2$  o-Метилстирол	Полимеризуется при 3-час. нагревании до 175° ⁴⁸
17	$\text{CH}=\text{CH}_2$  m-Метилстирол	То же ⁴⁸
18	$\text{CH}=\text{CH}_2$  CH ₃ p-Метилстирол	То же ⁴⁸

Таблица 18 (продолжение)

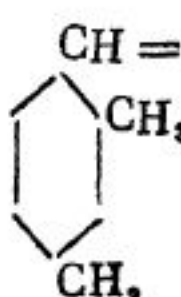
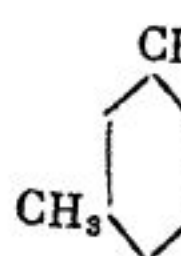
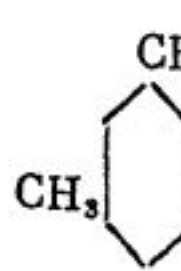
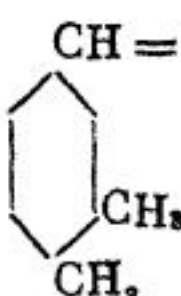
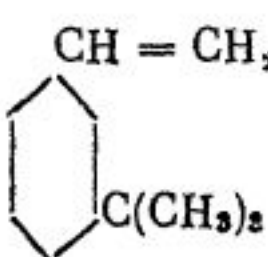
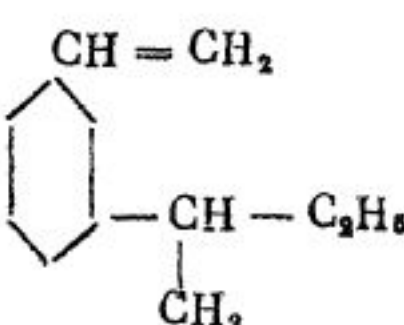
№ по пор.	Формула и название соединений	Способность к полимеризации
19	 2,4-Диметилстирол	Полимеризуется при 92-час. освещении ртутной лампой ⁵⁰
20	 2,5-Диметилстирол	То же ⁵⁰
21	 3,5-Диметилстирол	То же ⁵⁰
22	 3,4-Диметилстирол	Полимеризуется при 92-час. освещении ртутной лампой ^b
23	 м-Трет.-бутилстирол	Полимеризуется при 92-час. освещении ртутной лампой ⁵¹
24	 м-Втор.-бутилстирол	То же ⁵¹

Таблица 18 (продолжение)

№ по пор.	Формула и название соединений	Способность к полимеризации
25	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_2 \end{array}$ <p>n-Циклогексилстирол</p>	Полимеризуется при 92-час. освещении ртутной лампой ⁵¹
26	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ <p>n-Винилбензилбутиловый эфир</p>	Полимеризуется при нагревании до 55° ⁵²
27	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>n-Винилбензойная кислота</p>	Полимеризуется при кипячении ^{52, 54}
28	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$ <p>Метилвый эфир n-винилбензойной кислоты.</p>	Полимеризуется при 24-час. освещении ультрафиолетовым светом ⁵⁴
29	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ <p>o-Метоксистириол</p>	Полимеризуется при 3-час. нагревании при 170° ⁵⁵

Таблица 18 (продолжение)




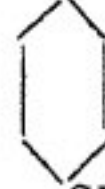

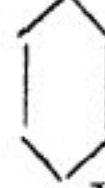

№ по пор.	Формула и название соединений	Способность к полимеризации
30	$\text{CH}=\text{CH}_2$  OCH_3 <i>m</i> -Метоксистирол	Полимеризуется ⁵⁶
31	$\text{CH}=\text{CH}_2$  OC_6H_5 <i>p</i> -Феноксистирол	То же ⁵⁶
32	$\text{CH}=\text{CH}_2$  OCH_3 <i>n</i> -Метоксистирол	Полимеризуется при 3-час. нагревании до 170° ⁵⁵
33	$\text{CH}=\text{CH}_2$  Cl <i>p</i> -Хлорстирол	Легко полимеризуется ⁵³
34	$\text{CH}=\text{CH}_2$  Cl <i>o</i> -Хлорстирол	То же ⁵³
35	$\text{CH}=\text{CH}_2$  Cl <i>m</i> -Хлорстирол	То же ⁵³
36	$\text{CH}=\text{CH}_2$  Br <i>o</i> -Бромстирол	Полимеризуется при 3-час. нагревании до 170° ^{55, 57}

Таблица 18 (продолжение)


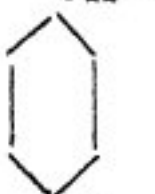
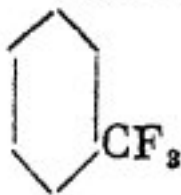
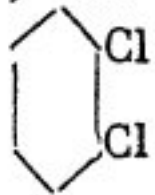

№ по пор.	Формула и название соединений	Способность к полимеризации
37	$\text{CH}=\text{CH}_2$  м-Бромстирол	Полимеризуется с перекисью бензоила ⁵⁷
38	$\text{CH}=\text{CH}_2$  п-Бромстирол	Полимеризуется при 3-час. нагревании до 170° ⁵⁵ , а также с перекисью бензоила ⁵⁷
39	$\text{CH}=\text{CH}_2$  м-Трифторметилстирол	Полимеризуется при освещении ультрафиолетовыми лучами ⁵⁸
40	$\text{CH}=\text{CH}_2$  2,3-Дихлорстирол	То же ⁵⁹
41	$\text{CH}=\text{CH}_2$  2,4-Дихлорстирол	То же ²⁴

Таблица 18 (продолжение)

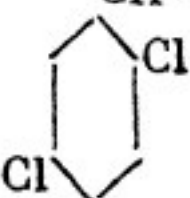
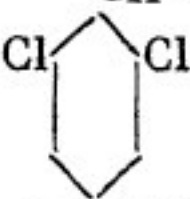
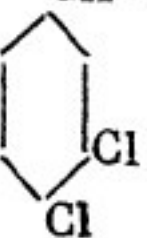
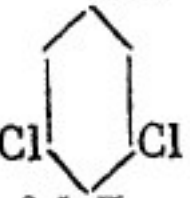
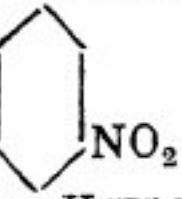
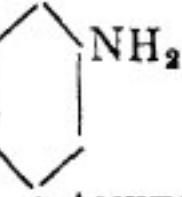
№ по пор.	Формула и название соединений	Способность к полимеризации
42	$\text{CH}=\text{CH}_2$  2,5-Дихлорстирол	Полимеризуется при освещении ультрафиолетовыми лучами ⁵⁹
43	$\text{CH}=\text{CH}_2$  2,6-Дихлорстирол	То же ⁵⁹
44	$\text{CH}=\text{CH}_2$  3,4-Дихлорстирол	То же
45	$\text{CH}=\text{CH}_2$  3,5-Дихлорстирол	То же ⁵⁹
46	$\text{CH}=\text{CH}_2$  м-Нитростиро́л	Не полимеризуется ⁵⁸
47	$\text{CH}=\text{CH}_2$  о-Аминостиро́л	Полимеризуется при 3-час. нагревании до 170° ⁵⁵

Таблица 18 (продолжение)







№ по пор.	Формула и название соединений	Способность к полимеризации
48	$\text{CH}=\text{CH}_2$  NH_2 <p><i>p</i>-Аминостирол</p>	Полимеризуется при 3-час. нагревании до 170° ⁵⁵
49	$\text{CH}=\text{CH}_2$  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ <p><i>p</i>-Диметиламиностирол</p>	Полимеризуется плохо ⁵⁶
50	$\text{CH}=\text{CH}_2$  CN <p><i>p</i>-Цианостирол</p>	Полимеризуется при освещении ультрафиолетовыми лучами ⁵⁴
51	$\text{CH}=\text{CHNO}_2$  <p>β-Нитростирол</p>	Полимеризуется ⁵⁷
52	$\text{CCl}=\text{CH}_2$  <p>α-Хлорстирол</p>	Не полимеризуется ⁵⁷
53	$\text{C}(\text{OCH}_3)=\text{CH}_2$  <p>α-Метоксистирол</p>	То же ⁵⁷

Таблица 18 (продолжение)

№ по пор.	Формула и название соединений	Способность к полимеризации
54	$\begin{array}{c} \text{OSOCCH}_3 \\ \\ \text{C} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>α-Ацетоксистирол</p>	Не полимеризуется ⁵⁷
55	$\begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>α-Метилстирол</p>	Полимеризуется только при -13° в растворе CS_2 или $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ под действием AlCl_3 ⁶⁰ . При обычных и повышенных температурах и в присутствии перекисей не полимеризуется ¹⁵ или дает только димер ³⁰
56	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CHOSOCCH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>β-Ацетоксистирол</p>	Не полимеризуется ⁵⁴
57	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CHBr} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>β-Бромстирол</p>	То же ^{71, 55}
58	$\begin{array}{c} \text{CBr} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>α-Бромстирол</p>	Не полимеризуется при 3-час. нагревании до 170° ⁵⁵ или 150-час. до 100°
59	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CHCH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ <p>Анетол</p>	То же ⁵⁵

Таблица 18 (продолжение)

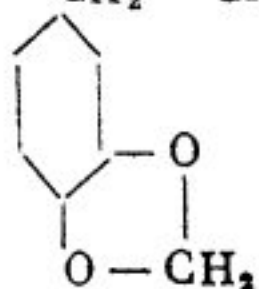
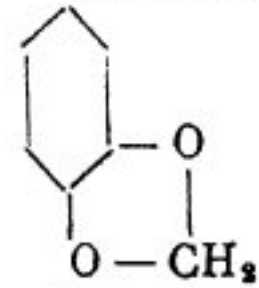


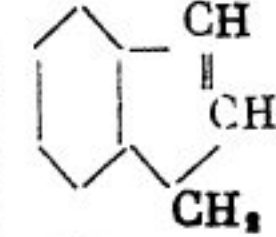
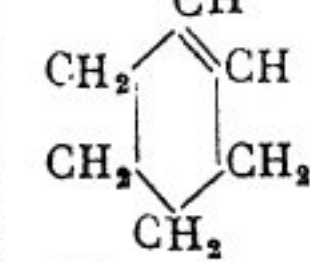


№ по пор	Формула и название соединений	Способность к полимеризации
60	$\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$  <p>Сафрол</p>	Не полимеризуется при 3-час. нагревании до 170° или 150-час. до 100° ⁵⁵
61	$\text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$  <p>Изосафрол</p>	То же ⁵⁵
62	$\text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$  <p>Пропенилбензол</p>	То же ⁵⁵
63	$\text{CH}_2 = \text{CH} -$  <p>Винилфуран</p>	Полимеризуется очень легко ⁶⁹
64	 <p>Инден</p>	Полимеризуется легко ³³
65	 <p>Циклогексен</p>	Полимеризуется с катализаторами ⁶¹

Таблица 18 (продолжение)

№ по пор.	Формула и название соединений	Способность к полимеризации
66	$\text{CH}=\text{CH}_2$  Винилпиридин	Полимеризуется в присутствии перекиси бензоила в эмульсии ⁶²
67	$\text{CH}=\text{CH}$  Аценафтилен	Полимеризуется ⁶³

В. В и н и л а м и н ы

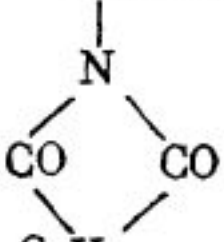

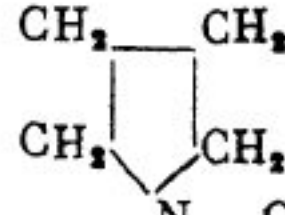
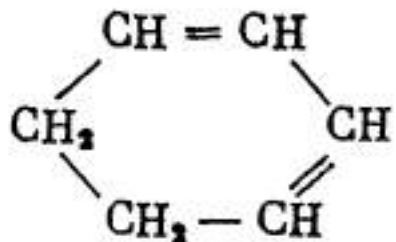
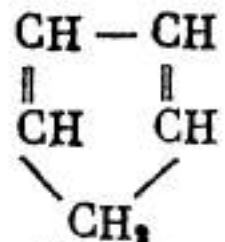
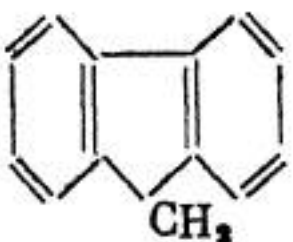
68	$\text{CH}=\text{CH}_2$  Винилфталъимид	Полимеризуется ⁶⁴
69	$\text{CH}_2=\text{CHNHCH}_3$ Винилметиламин	То же ⁶⁵
70	$\text{CH}_2=\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$ Винилдиметиламин	То же ⁶⁶
71	 $\text{N}-\text{CH}=\text{CH}_2$ Винилкарбазол	То же ⁶⁷
72	 $\text{N}-\text{CH}=\text{CH}_2$ Винилпирролидин	Полимеризуется ⁶⁸

Таблица 18 (продолжение)

№ по пор	Формула и название соединений	Способность к полимеризации
Г. Д и о л е ф и н ы		
73	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ Бутадиен	Относительная скорость * полимеризации 0,8 ⁶
74	$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH} = \text{CH}_2$ 2-Метилбутадиен	То же 1 ⁷⁰
75	$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH}_2$ 2,3-Диметилбутадиен	То же 3 ⁷¹
76	$\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2$ Гексадиен-2,4	То же 0,3 ⁴⁰
77	 Циклогексадиен	Еще труднее, чем предыдущий ⁷²
78	 Циклопентадиен	Так же, как дивинил ⁷³
79	 Флуорен	Не полимеризуется ³²
80	$\text{CH}_2 = \underset{\text{Cl}}{\text{C}} - \text{CH} = \text{CH}_2$ Хлоропрен	Относительная скорость ⁷⁴ полимеризации 700
81	$\text{CH}_2 = \underset{\text{Cl}}{\text{C}} - \underset{\text{Cl}}{\text{C}} = \text{CH}_2$ 2,3-Дихлорбутадиен	То же, 2 000 ⁷⁴

* Скорость полимеризации изопрена условно принята за единицу

Таблица 18 (продолжение)

№ по пор.	Формула и название соединений	Способность к полимеризации
82	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{Br} \end{array}$ 2-Бромбутадиен	Относительная скорость по полимеризации 1 000 ³³
83	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{I} \end{array}$ 2-Иодбутадиен	То же, 1 500 ⁷⁴
84	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ 1-Хлорбутадиен	То же, 7 ⁷⁴
85	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{C} = \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ 2-Хлор-3-метилбутадиен	То же, 500 ⁷⁵
86	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{C} - \text{C} = \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$ 1, 2, 3-Трихлорбутадиен	То же, 120 ⁷⁵
87	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \end{array}$ 1-Метил-2-хлорбутадиен	То же, 30 ⁷⁵
88	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{Cl} \end{array}$ 1-Этил-2-хлорбутадиен	То же, 30 ⁷⁵
89	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{Cl} \end{array}$ 1-Бутил-2-хлорбутадиен	То же, 10 ⁷⁵
90	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{C}_7\text{H}_{15} \quad \text{Cl} \end{array}$ 1-Гептил-2-хлорбутадиен	То же, 10 ⁷⁵
91	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{C} - \text{C} = \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \end{array}$ 1, 2-Диметил-3-хлорбутадиен	То же, 1,5 ⁷⁵
92	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} - \text{C} = \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ 1-Фенил-3-метилбутадиен	Полимеризуется ⁷⁵

Т а б л и ц а (продолжение)

№ по пор.	Формула и название соединений	Способность к полимеризации
93	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_7\text{H}_{15} \\ \text{2-Гептилбутадиен} \end{array}$	Относительная скорость полимеризации $< 1^{75}$
94	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \text{1, 2-Диметилбутадиен} \end{array}$	То же $< 1^{75}$
95	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \text{1, 1-Диметилбутадиен} \end{array}$	То же $< 1^{75}$
96	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH} = \text{CH} - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2 \\ \text{1, 3-Диметилбутадиен} \end{array}$	То же $< 1^{75}$
97	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{1, 1, 4, 4-Тетраметилбутадиен} \end{array}$	То же $< 1^{75}$
98	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CHCH}_3 \\ \text{1, 1, 4-Триметилбутадиен} \end{array}$	То же $< 1^{75}$
99	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)\text{CH} = \text{C} - \text{C} = \text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \text{1, 2, 3, 4-Тетраметилбутадиен} \end{array}$	То же $< 1^{75}$
100	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH} - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2 \\ \text{1, 1, 3-Триметилбутадиен} \end{array}$	То же $< 1^{75}$
101	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \text{Диаллил} \end{array}$	Полимеризуется при 250° через 10 дней ⁷

Д. Алленовые углеводороды

102	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2 \\ \text{Аллен} \end{array}$	Полимеризуется при нагревании до 145° под давлением ⁷
103	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH} = \text{C} = \text{CHCH}_3 \\ \text{1, 3-Диметилаллен} \end{array}$	Полимеризуется при 150° полностью в течение 4—5 дней ⁷
104	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{C} = \text{CH}_2 \\ \text{1, 1-Диметилаллен} \end{array}$	Полимеризуется при $120-125^\circ$, образуя димеры ⁷
105	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{C} = \text{CHCH}_3 \\ \text{1, 1, 3-Триметилаллен} \end{array}$	Образует главным образом димеры ⁷

Таблица 18 (продолжение)

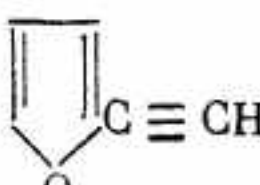
№ по пор.	Формула и название соединений	Способность к полимеризации
Е. Ацетиленовые углеводороды		
106	$\text{CH} \equiv \text{CH}$ Ацетилен	Полимеризуется с катализаторами ⁷⁶
107	$\text{CH} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{CH}$ Диацетилен	Полимеризуется быстро при 0° ⁷⁷
108	$\text{HC} \equiv \text{CJ}$ Иодацетилен	Полимеризуется со взрывом ⁷⁸
109	$\text{J} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{J}$ Диодацетилен	Полимеризуется легко ⁷⁹
110	$\text{Cl} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{Cl}$ Дихлорацетилен	Полимеризуется при нагревании, давая тример ⁸⁶
111	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5$ Дифенилацетилен	Устойчив ³⁵
112	$\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{CH}$ Дипропаргил	Быстро полимеризуется при комнатной температуре ⁸²
113	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2$ Дивинилацетилен	Полимеризуется легко при 80° ⁷⁶
114	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2$ Винилацетиленилбутадиен	Полимеризуется при 40° ⁸¹
115	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{CH}$ Этинилбутадиен	Очень легко полимеризуется ⁸¹
116	 Фурилацетилен	Полимеризуется ⁸
Ж. Альдегиды и кетоны		
117	$\text{CH}_2 = \text{O}$ Формальдегид	Полимеризуется легко ⁹
118	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{O}$ Ацетальдегид	Полимеризуется труднее ¹⁴
119	$\text{RO} - \text{CH}_2 - \text{CHO}$ Алкоксиацетальдегид	Полимеризуется легче предыдущего ⁸⁸

Таблица 18 (продолжение)

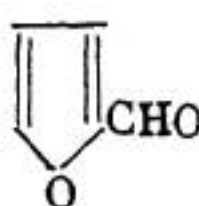
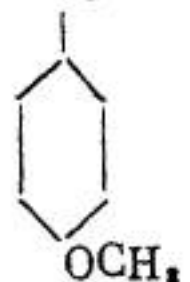

№ по пор.	Формула и название соединений	Способность к полимеризации
120	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Ацетон	Дает димер (диацетоновый спирт)
121	$\text{CH}_2 = \text{CH} = \text{O}$ Кетен	Полимеризуется легко ¹⁰
122	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{O}$ Акролеин	Крайне легко полимеризуется ⁸⁵
123	$\text{CH}_2 = \text{CHCOCH}_3$ Метилвинилкетон	Полимеризуется под давлением ⁸⁶
124	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$ Метилизопропенилкетон	Полимеризуется труднее ⁸⁷
125	 Фурфурол	Полимеризуется легко ⁹¹
126	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ Кетобутанол	Легко полимеризуется при стоянии, образуя нерастворимый и неплавкий прозрачный полимер ⁹⁷
127	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CO}$  <p><i>p</i>-Метоксифенилвинилкетон</p>	Легко полимеризуется на свету при обычной температуре, образуя неплавкий и нерастворимый полимер ⁸⁸

Таблица 18 (продолжение)

№ по пор.	Формула и название соединений	Способность к полимеризации
3. Карбоновые кислоты и их производные		
128	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOR}$ Акриловые эфиры	Полимеризуется легко ⁸⁹
129	$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{COOR}$ Метакриловый эфир	Полимеризуется очень легко ⁹⁰
130	$\text{ROOC} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOR}$ Малеиновый эфир	Не полимеризуется ⁹²
131	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$ Коричная кислота	Дает только димер ⁹³
132	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$ Акрилонитрил	Полимеризуется ⁹⁴
133	$\text{CHCOOCH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ \parallel $\text{CHCOOCH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ Диаллилмалеинат	Полимеризуется легко и дает неплавкий и нерастворимый полимер ⁹⁵
134	$\text{COOCH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ \swarrow CH_2 \searrow $\text{COOCH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ Диаллилмалонат	То же ⁹⁶
135	$\text{COOCH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ \swarrow $\text{COOCH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ Диаллилоксалат	То же ⁹⁶
136	$\text{CH}_2\text{COOCH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ \swarrow $\text{CH}_2\text{COOCH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ Диаллилсукцинат	Полимеризуется легко и дает неплавкий и нерастворимый полимер ⁹⁶
137	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ \swarrow $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ Диаллиладипинат	То же ⁹⁶
138	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ \swarrow CH_2 \searrow $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ Диаллилпимелинат	То же ⁹⁶

Таблица 18 (продолжение)

№ по пор.	Формула и название соединений	Способность к полимеризации
139	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ Диаллилсебагинат	Полимеризуется легко и дает неплавкий и нерастворимый полимер ⁹⁸
140	 Диаллилфталат	То же ⁹⁸

И. Элементоорганические соединения

141	$\text{ClCH}=\text{CHAsCl}_2$ β-Хлорвинил-дихлорарсин	Не полимеризуется ⁹⁹
142	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ Винил-триэтил-силан	Не полимеризуется при нагревании, при действии перекиси бензоила или крепкой серной кислоты ¹⁰⁰
143	$(\text{CH}\equiv\text{C})_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})_3$ Окись триэтилсилкрения	Не полимеризуется ¹⁰¹
144	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ Триэтоксифенил-ацетиленил-кремний	То же ¹⁰¹
145	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ Диэтоксифенил-ацетиленил-кремний	То же ¹⁰¹
146	$(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{S}$ Дивинилсульфид	Полимеризуется ¹⁰²
147	$(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{SO}_2$ Дивинилсульфон	То же ¹⁰²

К. Циклические соединения

148	 Окись этилена	Полимеризуется легко с катализаторами ¹²
-----	--	---

Таблица 18 (продолжение)

№ по пор.	Формула и назва соединений	Способность к полимеризации
149	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array}$ Этиленимин	Полимеризуется легко ¹³
150	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \diagup \text{CH}_2 \\ \text{NH} - \text{CO} - \text{CH}_2 \end{array}$ ε-Капролактам	Полимеризуется значительно труднее ¹⁵
151	$\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$ Валеролактон	Полимеризуется ¹⁸³
152	$\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}(\text{OH}) \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \quad \\ \text{CHON} \quad \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CHON} \end{array}$ Эритролактон	То же ¹⁸⁴
153	$\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3\text{OCH} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3\text{OCH} \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3\text{OCH}_2 \end{array}$ Триметилараболактон	То же ¹⁸⁵
154	$\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$ Триметиленгли	То же ¹⁸⁶

Таблица 18 (окончание)

№ пороч.	Формула и название соединений	Способность к полимеризации
155	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \diagup \text{CH}_2 \\ \text{O} - \text{CO} - \text{CH}_2 \\ \text{ε-Капролактон} \end{array}$	Полимеризуется ¹⁴
156	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \qquad \diagup \\ \text{CH}_2 \\ \text{Циклопропан} \end{array}$	Полимеризуется при нагревании ⁸²
157	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \diagup \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{Циклопентан} \end{array}$	Не полимеризуется
158	$\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_n \\ \diagdown \qquad \diagup \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{Циклометилен} \end{array}$	Не полимеризуется (если $n > 1$)
159	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \qquad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \text{Тетрагидрофуран} \end{array}$	Не полимеризуется
160	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \qquad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \qquad \\ \text{CH}_2 - \text{O} \\ \text{Пентиметиленоксид} \end{array}$	То же
161	$\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_5\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CO} \\ \qquad \qquad \\ \text{Бетаин} \end{array}$	То же
162	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{N} - (\text{CH}_2)_5 - \text{CO} \\ \qquad \qquad \\ \text{Метилкапролактан} \end{array}$	То же ¹¹⁵
163	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CON} - (\text{CH}_2)_5\text{CO} \\ \qquad \qquad \\ \text{Ацетилкапролактан} \end{array}$	То же ¹¹⁵

Таблица 19

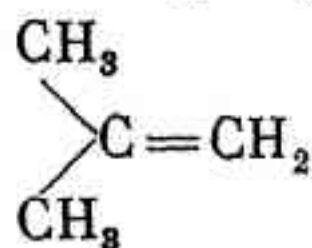
Полимеризационная способность производных этилена и карбонильных соединений

Формула	Способность к полимеризации	Формула	Способность к полимеризации
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	С трудом	$\text{CH}_2 = \text{O}$	Очень легко
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3$	»	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{O}$	Легко
$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2$	Легко	$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{O}$	Только димер
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	»	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{O}$	Очень легко
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{OC}_6\text{H}_5$	»	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{O}$	Только димер
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$	Очень легко	$\text{CH}_3\text{OCOSCH} = \text{O}$	Очень легко
$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_3$	»	$\text{CH}_3\text{COSCH} = \text{O}$	Легко
$\text{CH}_2 = \text{CHCOCH}_3$	»	$\text{CH}_3\text{OCH} = \text{O}$	Нет
$\text{CH}_2 = \text{CHOCOSCH}_3$	Легко	$\text{Cl}_2\text{C} = \text{O}$	»
$\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$	»	$\text{O} = \text{C} = \text{O}$	»
$\text{CH}_2 = \text{C} = \text{O}$	»		

При наличии двух заместителей второй общей закономерностью является их расположение. Обычно симметричные соединения менее склонны к полимеризации, чем соответствующие им несимметричные соединения.

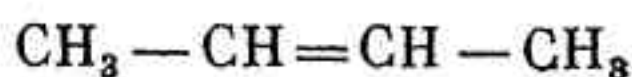
Для иллюстрации достаточно сравнить легко полимеризующиеся несимметричные производные типа $\text{X}_2\text{C}=\text{CH}_2$ с симметричными изомерами $\text{XCH}=\text{CHX}$, значительно менее склонными к полимеризации. Это хорошо видно на примере следующих соединений:

Легко полимеризуются

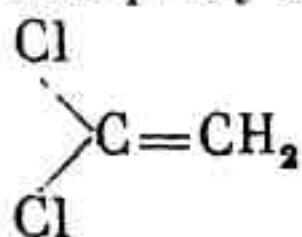
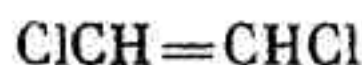


Изобутилен

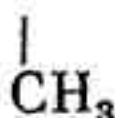
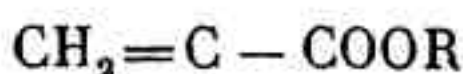
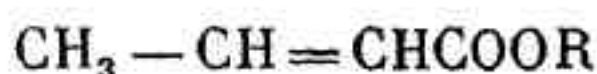
Не склонны к полимеризации



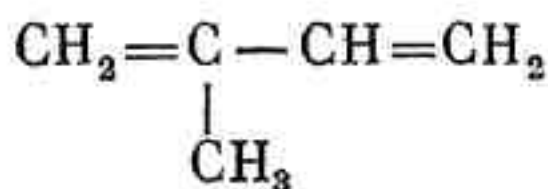
Симм. диметилэтилен

Легко
полимеризуютсяХлористый
винилиденНе склонны
к полимеризации

1,2-Дихлорэтилен

Эфир метакриловой
кислотыЭфир кротоновой
кислоты

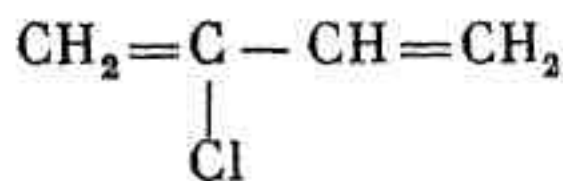
У соединений с двумя конъюгированными двойными связями зависимости более сложного характера. Прежде всего следует отметить, что конъюгированные двойные и тройные связи, как правило, являются более активными, чем одинарные и изолированные связи того же типа. Вместе с тем, здесь также отчетливо проявляется влияние числа заместителей, их природы и, кроме того, их положения. Достаточно сравнить склонные к полимеризации изомеры типа $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CH}=\text{CH}_2$ с более устойчивыми изомерами $\text{RCH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ на следующих примерах (в скобках указана относительная скорость полимеризации):

Легко полимеризу-
ются

Изопрен (1)

Полимеризуются
труднее

1-Метилбутадиен (0.3)



Хлоропрен (700)



1-Хлорбутадиен (7)

Нам кажется, что это влияние легко может быть объяснено полярностью самих заместителей и их поляризующим влиянием на двойную связь, приводящим ее к раскрытию и, следовательно, к полимеризации. Для подтверждения этой мысли в табл. 20 приведены дипольные моменты ряда непредельных соединений.

Таблица 20

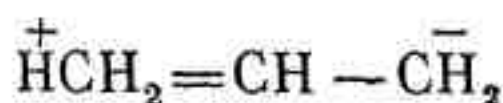
Дипольные моменты некоторых непредельных соединений

Формула	Диполь- ный момент	Формула	Диполь- ный момент
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	0.0	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	0.0
$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}_2$	0.35	$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH} = \text{CH}_2$	0.38
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH} = \text{CH}_2$	0.30		
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$	0.0	$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH}_2$	0.52
$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}_2$	0.49		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CH}_2$	0.37	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$	0.68
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} = \text{CH}_2$	0.5	$\text{CH}_2 = \underset{\text{Cl}}{\text{C}} - \text{CH} = \text{CH}_2$	1.42
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH} = \text{CH}_2$	0.6		
$\text{ClCH} = \text{CH}_2$	1.44	$\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{CN}$	0.77
$\text{BrCH} = \text{CH}_2$	1.41	CH_2O	2.27
$\text{ICH} = \text{CH}_2$	1.26		
$\text{CNCH} = \text{CH}_2$	3.88		

Как видно из этих данных, введение заместителей вызывает поляризацию. Сам этилен представляет уравновешенную систему и поэтому его дипольный момент равен нулю. Введение одной алкильной группы дает дипольный момент 0.3, а фенильной группы — 0.37; две алкильные группы дают 0.49. Еще больший дипольный момент имеют галоидозамещенные этилены и цианистый винил. Дипольный момент у алкил- и арилэтиленов возникает вследствие появления новых полярных структур, чему благоприятствует наличие двойных связей. Атом углерода при двойной связи может стать отрицательным за счет несоединенных атомов водорода. При этом происходит перемещение двойной связи. Так, например, в пропилене наряду с обычной неполярной структурой



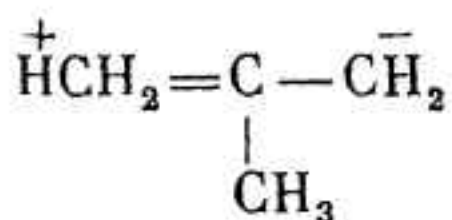
могут существовать за счет трех атомов водорода метильной группы еще три внутриионизированные структуры с другой локализацией π -связей:



Именно этому обязана молекула пропилена своим дипольным моментом.

Как указывают Сыркин и Дяткина,¹⁰⁴ вес гомеоплярной структуры у пропилена составляет 94%, ионных 3% и переходных 3%. Следовательно, молекула поляризована незначительно.

У изобутилена число ионных структур равно 6:



В связи с этим, возможно, находится его большая склонность к полимеризации.

У бутилена $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$ число ионных структур типа $\text{CH}_2^--\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ меньше (только 2) и это соот-



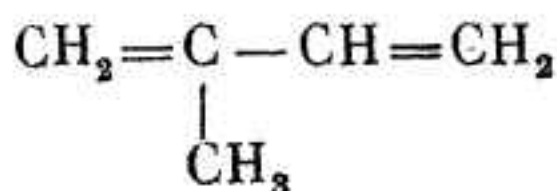
ветствует более низкому значению дипольного момента.

Для псевдобутилена $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ возможны ионные структуры, противоположные по знаку

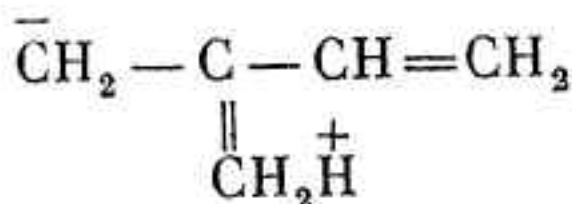


Поэтому, очевидно, его дипольный момент равен нулю и он не полимеризуется.

У замещенного бутадиена также имеются ионные структуры, например в случае изопрена

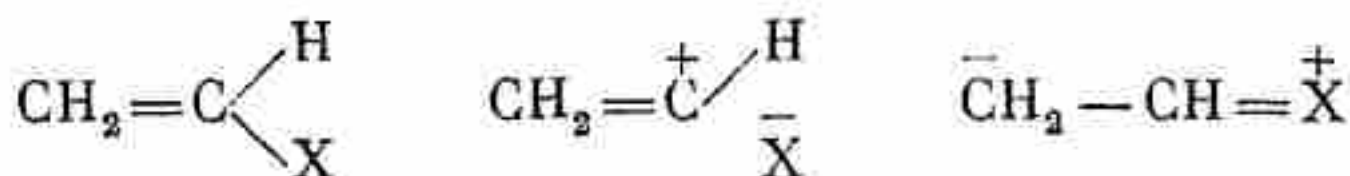


возможны следующие структуры:



Этим объясняется большая склонность изопрена к полимеризации по сравнению с бутадиеном.

У галоидвинилов возможны следующие структуры:



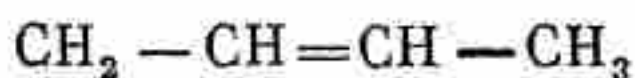
У галоидацетиленов ионные структуры выражены еще отчетливее:



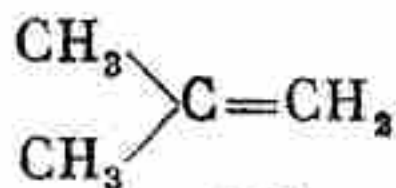
Очевидно, так же может быть объяснено влияние заместителей в ароматическом ядре замещенных стиролов. Этот вопрос был изучен Шорыгиным и Шорыгиной на примере замещенных стиролов.⁵⁵ Ушаков изучал это явление в ряду хлорстиролов.⁵³

Наличие резонанса проявляется также и в расхождении между найденными теплотами образования и вычисленными.¹⁰⁴ Например, теплота образования н. бутилена равна 911,9 ккал, а изобутилена 915,4 ккал; разность в 3,5 ккал, очевидно, относится за счет ионных структур. Это нельзя не связать с большей склонностью изобутилена к полимеризации.

Очень вероятно, что поляризация двойной связи, вызываемая наличием заместителей, пропорциональна полярности этих заместителей и проявляется в большей или меньшей легкости полимеризации. Наличие даже небольшой примеси ионной структуры может дать очень большой результат, так как речь идет о кинетическом эффекте. Если энергия активации понижается благодаря наличию ионной структуры на несколько калорий, то скорость реакции увеличивается в десятки раз. С этой же точки зрения легко объяснить неактивность симметричных структур по сравнению с несимметричными. Как мы видели на примере псевдобутилена (I) и изобутилена (II)



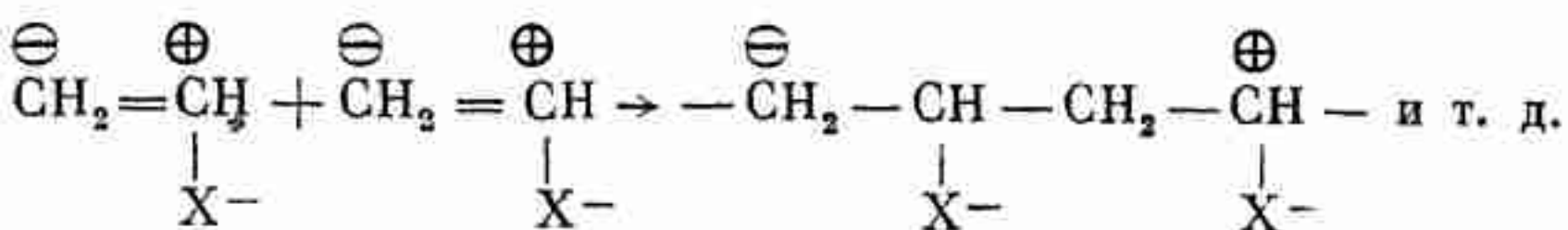
(I)



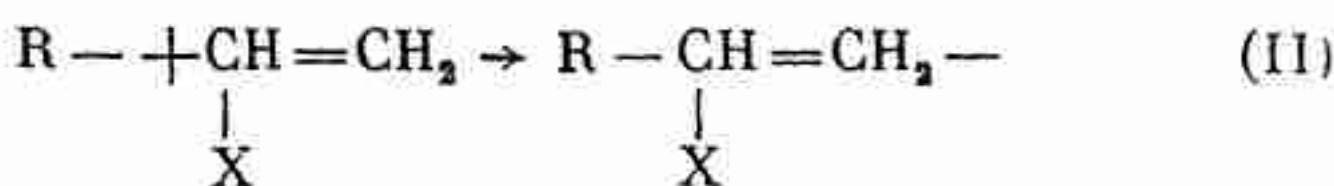
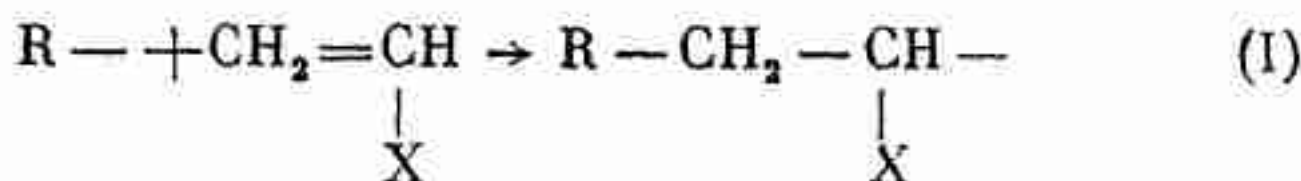
(II)

у первого влияния заместителей взаимно уничтожаются, а у второго они усиливают друг друга. Очень просто объясняется также правильное чередование остатков мономера в цепи полимера, которое имеет место у всех известных высокополимерных соединений. Поскольку в процессе роста цепи участвует ион-

ная структура, то естественно, что сочетание молекул мономера должно происходить в соответствии с их полярностью, и положительно заряженный конец одной молекулы будет связываться с отрицательно заряженным концом другой



Рассматривая этот вопрос с точки зрения термодинамики, Флори объясняет ориентированную полимеризацию тем, что присоединение радикала к несимметричному винильному соединению, хотя и может быть осуществлено двумя путями¹⁰⁵

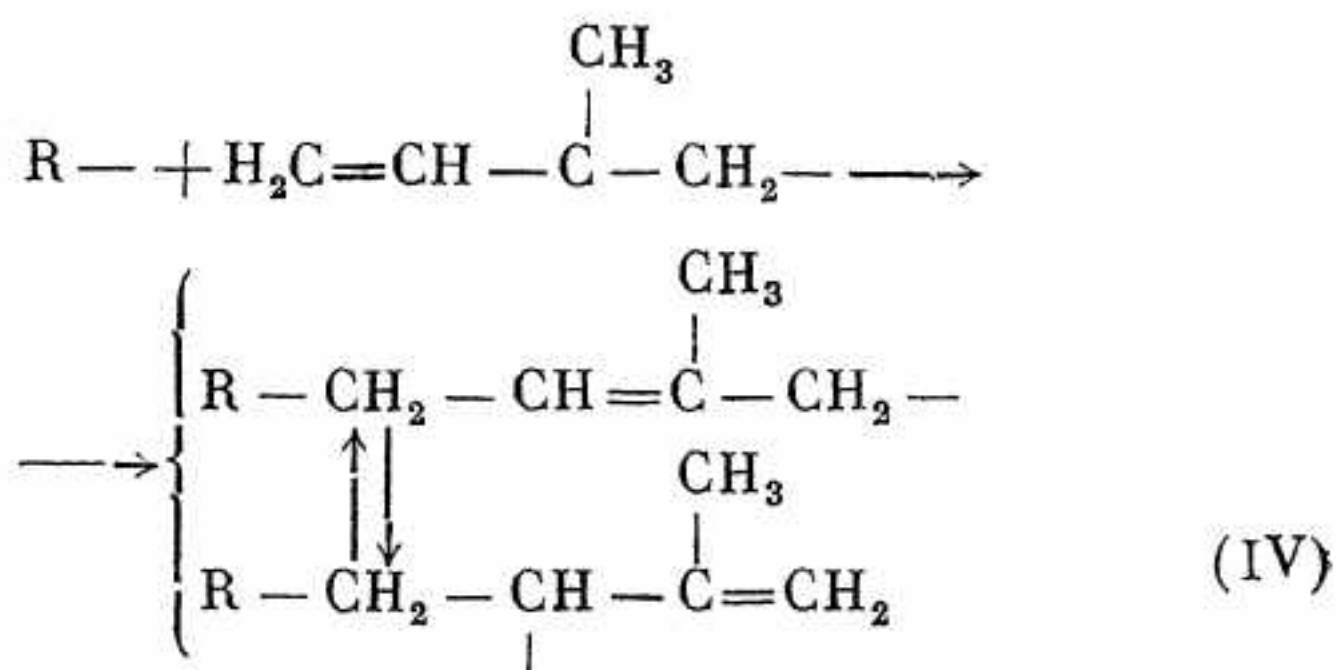
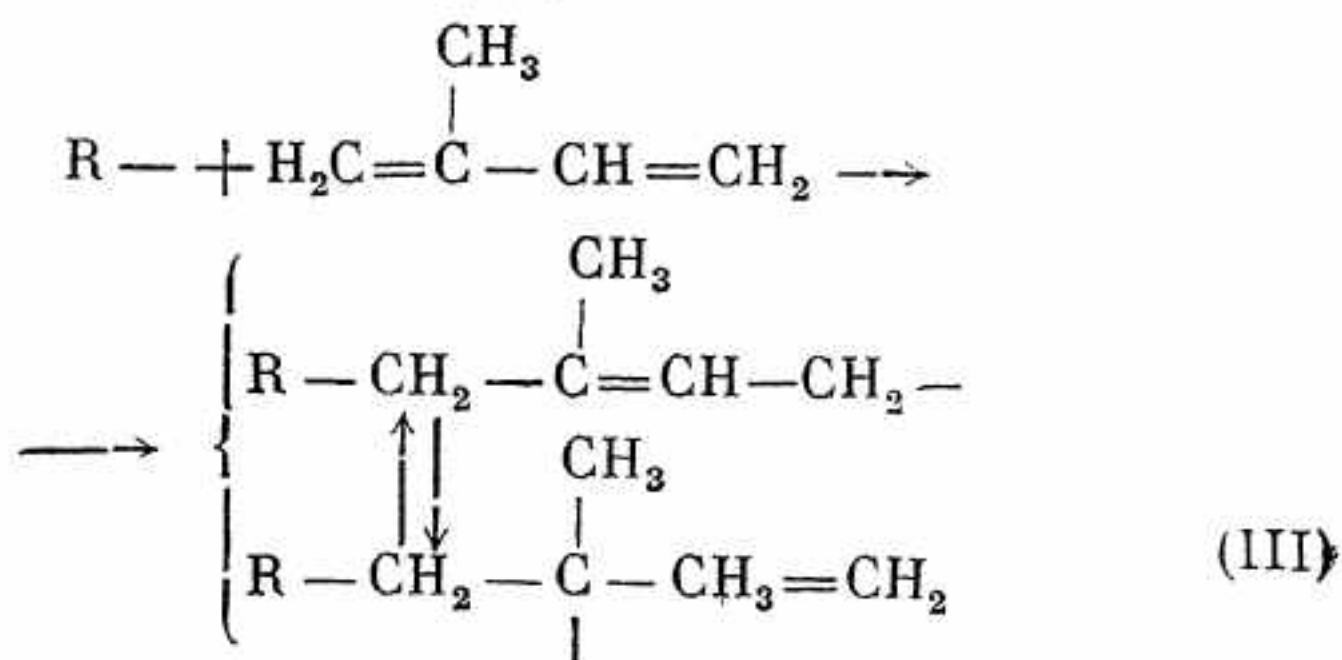


однако, если будет осуществлен только один из этих путей, то этого будет достаточно для объяснения правильного чередования остатков мономера в полимере. Вместе с тем предпочтительно образование продукта присоединения по уравнению (I), так как при этом возможна некоторая стабилизация за счет резонанса с заместителем, находящимся у свободного радикального атома углерода. В уравнении (II) возникает продукт, в котором такая стабилизация невозможна, а это энергетически невыгодно. Естественно, что быстрее должен образоваться продукт, требующий меньше энергии. Сказанное не исключает возможности протекания реакции (II), но в незначительной степени, особенно в тех случаях, где резонансная стабилизация свободного радикала будет мала (при заместителях Cl, OSOCH₃ и т. п.).

У диенов присоединение может происходить в положении 1, 4 или в положении 1, 2. Результат зависит от условий реакции, природы катализатора и пр.

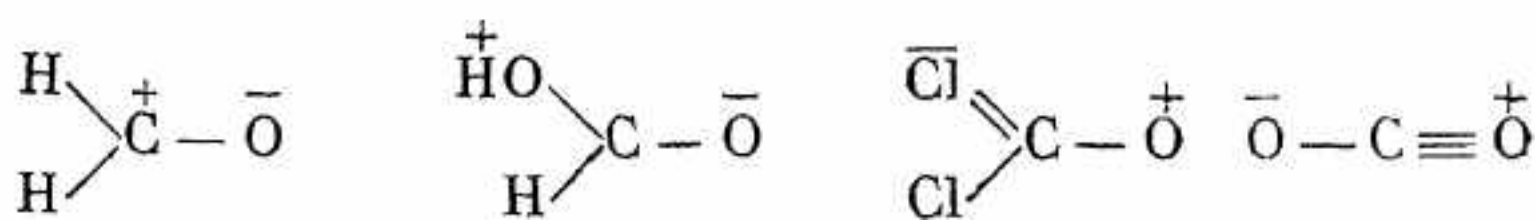
Образование полимеров изопрена, в которых остатки мономера связаны в 1, 2-положении, объясняется возникновением

следующих таутомерных структур.¹⁰⁵



В случае эмульсионного полимера преобладает присоединение по схеме (III), а в случае натриевого полимера — по схеме (IV).

Карбонильная группа. Влияние заместителей в случае $\text{C}=\text{O}$ -связи проявляется иначе, чем в случае $>\text{C}=\text{C}<$ -связи. Поскольку эта связь по самой своей природе уже является полярной, то введение полярных заместителей уменьшает поляризацию и делает соединение совершенно не склонным к полимеризации. Это видно на примере легко полимеризующегося формальдегида и таких устойчивых соединений, как муравьиная кислота, фосген и двуокись углерода (см. табл. 19). Поляризующие влияния передаются следующими резонансными структурами:

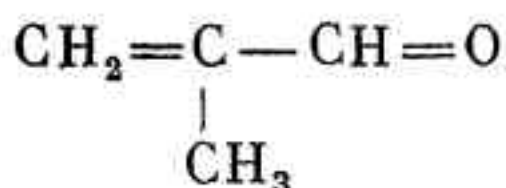


Шорыгин и Коршак нашли, что введение в радикал альдегида арилоксигруппы — ArO — дает соединения, очень склонные к полимеризации.⁸⁸

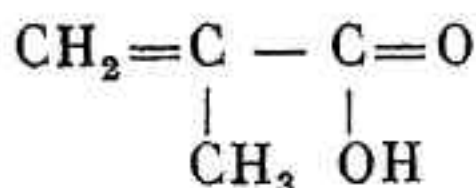
Таким образом, и в этом случае природа заместителя играет очень большую роль, определяя способность к полимеризации.

Положение заместителей у ненасыщенных альдегидов, кетонов и карбоновых кислот также весьма существенно. В данном случае имеется большое сходство с дпенами, как видно на следующих примерах.

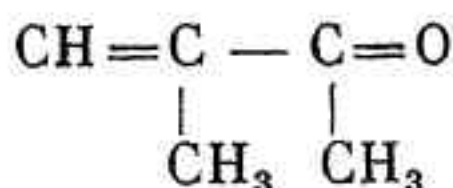
Легко полимеризуются



Изокротоновый альдегид

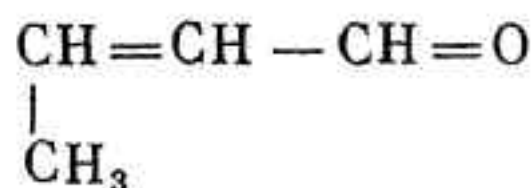


Метакриловая кислота

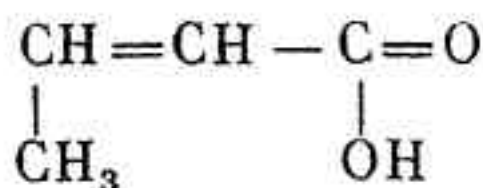


Метилизопропенил-кетон

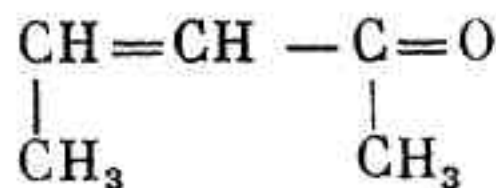
Плохо полимеризуются



Кротоновый альдегид



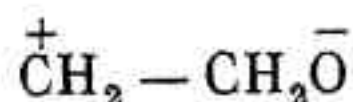
Кротоновая кислота



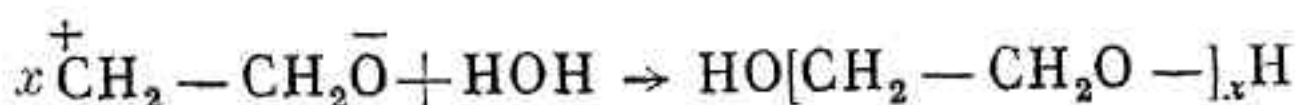
Метилметаллил-кетон

Гетероциклы. Способность некоторых гетероциклов полимеризоваться, значительно превосходящую таковую у чисто углеродных соединений, можно объяснить полярностью гетероатомов.

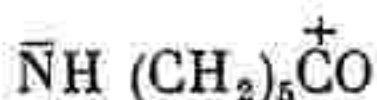
Например, для окиси этилена Зимаков принимает следующую резонансную структуру¹⁰⁶



объясняющую процесс полимеризации ее под влиянием воды, спиртов и т. п.



Очевидно, в случае других гетероциклов механизм поляризации будет сходным. Так, в случае ϵ -капролактама можно допустить следующую структуру:



Следует отметить, что реакционная способность этих циклических соединений в основном согласуется с теорией напряжения Байера.

Семичленные циклы размыкаются труднее, чем трехчленные, что видно при сравнении склонности к полимеризации окиси этилена¹² и ϵ -капролактона,¹⁴ а также этиленimina¹³ и ϵ -капролактама.¹⁵

4. СОВМЕСТНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Совместная полимеризация (сополимеризация) приобрела в настоящее время большое значение в синтезе новых высокомолекулярных соединений, как важнейший метод, позволяющий изменять свойства полимера в желаемом направлении. Очень большое количество новых продуктов является сополимерами: бутилкаучук, буна S, буна N, саран и мн. др. Приведенные примеры не исчерпывают всего списка известных и широко применяющихся на практике сополимеров. Можно сказать, без преувеличения, что сополимеры различных типов несомненно будут являться в будущем основным видом синтетических полимеров и вытеснят полимеры, получаемые из одного какого-либо мономера, так как, подбирая различные сочетания соответствующих мономеров, мы можем в очень широком диапазоне изменять свойства получаемого полимера: увеличивать и уменьшать его механическую прочность, повышать и понижать его температуру плавления, растворимость и т. д. Кроме того, оказывается возможным расширить круг исходных веществ, так как значительное число соединений, не способных полимеризоваться в чистом виде, легко полимеризуются совместно с другими непредельными веществами. К таким соединениям относятся малеиновый ангидрид, эфиры малеиновой кислоты, стильбен, двуокись серы, гликоли, диамины и пр.

Впервые подобный случай совместной полимеризации наблюдал в 1899 г. Солонина.¹⁰⁷ Он нашел, что при действии двуокиси серы на аллиловые эфиры образуются высокомолекулярные полисульфоны. Впоследствии реакция образования полисульфонов изучалась другими авторами на большом числе олефинов.¹⁰⁸

Закономерности совместной полимеризации изучены еще мало. Известно, что не все полимеризующиеся соединения могут совмещаться друг с другом и давать сополимеры. Так, смесь стирола и винилацетата образует только полистирол, а полимеризация винилацетата задерживается.¹⁰⁹ Известно, что бутадиен не дает сополимеров с винилхлоридом, метилвиниловым эфиром и винилкарбазолом и легко образует сополимеры с винилиденхлоридом, бензальацетоном, изопропенилметилкетон, метилметакрилатом, метилакрилатом, α -диизобутилакриламидом, β -винилнафталином, хлоропреном и дихлорстиролом. С другой стороны, как уже отмечалось выше, многие не способные к полимеризации соединения легко вступают в совместную полимеризацию с другими веществами. Например, полимеризуется диэтиленгликолевый эфир малеиновой кислоты со стиролом.¹¹²

Вагнер-Яурегг обнаружил, что стильбен и малеиновый ангидрид дают сополимер⁹² несмотря на то, что в отдельности ни тот, ни другой не способны к полимеризации. Он предложил называть этот процесс «гетерополимеризация».

Лосев и Тростянская наблюдали совместную полимеризацию метилвинилового эфира с акрилатами и малеиновым ангидридом.¹¹³

Очевидно, все эти случаи могут быть объяснены в соответствии с изложенным ранее, на основании стереохимических факторов, а также полярности реагирующих веществ. Исследована попарная сополимеризация стирола, метилметакрилата, акрилонитрила и винилиденхлорида.¹¹⁴ Цифры, показывающие относительную скорость реакции, приведены в табл. 21.

Таблица 21

Относительная скорость сополимеризации

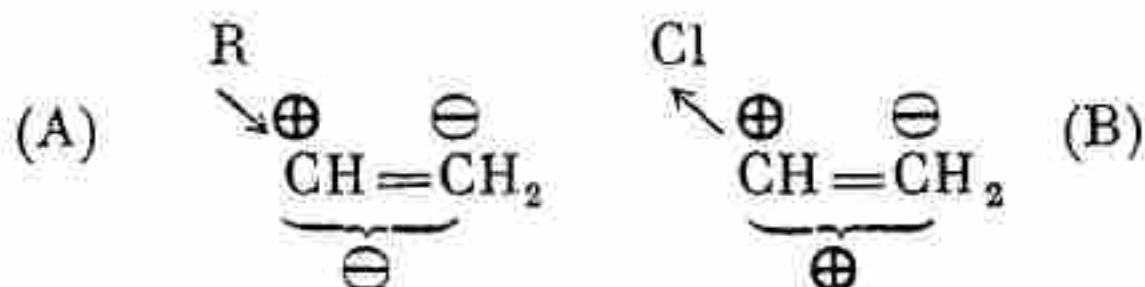
Наименование мономера	Стирол	Акрилонитрил	Метилметакрилат	Винилиденхлорид
Стирол	(1.0)	25.0	2.0	7.0
Акрилонитрил	2.5	(1.0)	0.8	2.7
Метилметакрилат	2.0	7.0	(1.0)	4.1
Винилиденхлорид	0.5	1.1	0.4	(1.0)

Как видно из таблицы, единого порядка в реакционной способности мономеров нет. В каждом случае имеется различная

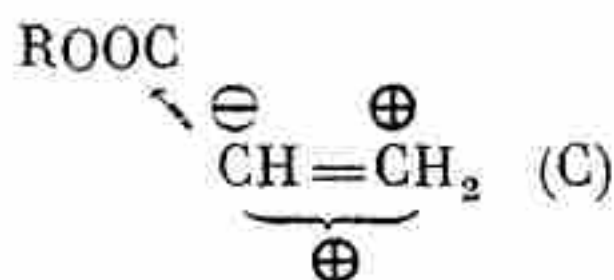
скорость, определяемая характером свободного радикала, с которым реагирует мономер.

Эти зависимости объясняются полярностью двойной связи, вызываемой влиянием заместителя, вследствие чего имеет место различная тенденция к сочетанию с различными радикалами.¹¹⁶

Заместители у двойной связи не только поляризуют лабильные π -электроны, но также притягивают или отталкивают электроны. Поэтому возможны, как и в бензольном кольце, три случая: алкильная группа, алкокси- и аминогруппы (схема А) и атом галоида (схема В) поляризуют лабильные π -электроны, отталкивая их к β -атому. Кроме того, алкильная группа увеличивает электронную плотность у двойной связи, а галогид ее уменьшает

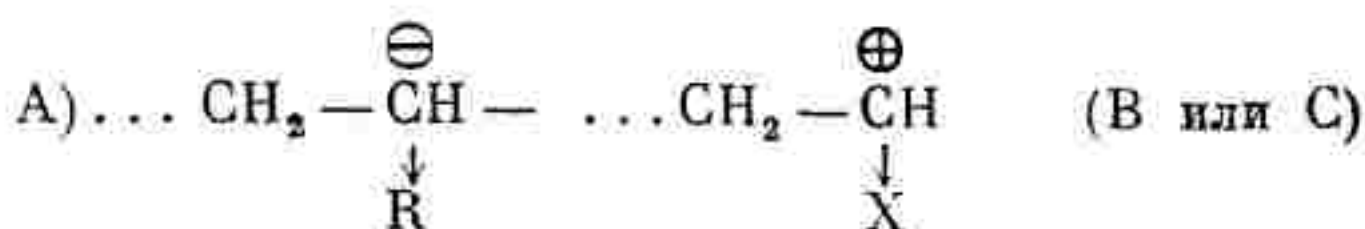


Заместители, ориентирующие в бензольном ядре в мета-положение (карбонильная, нитрильная, сульфо- и нитрогруппа) (схема С), подобно галогиду отталкивают электроны от двойной связи, однако поляризуют π -электроны в противоположном направлении:



Понятно, что совместно полимеризуются такие мономеры, у которых более богатая электронами (отрицательная, типа А) двойная связь принадлежит одному, а более бедная электронами (положительная, типа В или С) двойная связь — другому. Если принять, что заместитель, вызывающий полярность двойной связи, может подобным же образом вызывать полярность соответствующего свободного радикала, то из мономеров типа А отдавать электроны должен более отрицательный углерод, в то время как у мономеров типа В или С это должен делать более положительный атом углерода. Присоединение отрицательного (или положительного) радикала к положительной (или отрицательной) двойной связи должно являться фактором,

способствующим совместной полимеризации вследствие понижения энергии активации процесса роста цепи:¹¹⁶



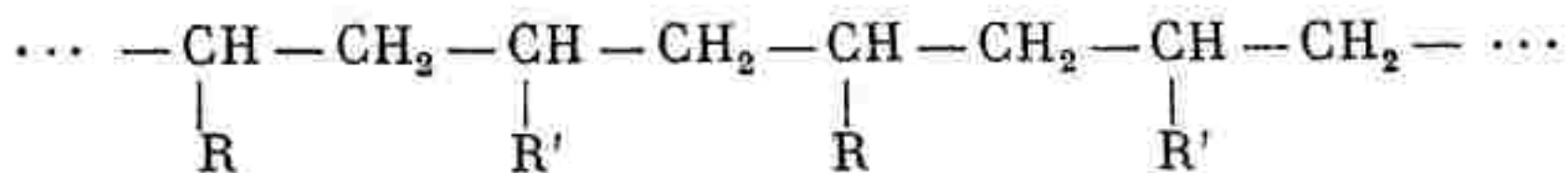
Известно, что при совместной полимеризации исходные компоненты взаимодействуют в определенном соотношении и поэтому, если взять избыток одного из них, то наряду с сополимерами может образоваться полимер, состоящий только из молекул избыточного мономера. Возможно также, что избыток мономера остается незаполимеризованным.

Гиндин, Абкин и Медведев доказали, что могут существовать такие «азеотропные» смеси двух мономеров, при полимеризации которых оба мономера исчерпываются с одинаковой скоростью и входят в одинаковом проценте в состав полимера.¹¹⁸

Сополимеры двух винильных соединений обычно имеют более низкую температуру плавления и лучше растворимы, чем каждый из соответствующих полимеров. Например, сополимер хлористого винила и винилацетата (15—20%) растворяется значительно лучше и более прочен механически (винилит).¹¹⁹ Другими примерами являются сополимер винилхлорида и винилиденхлорида (саран),¹²⁰ сополимер винилхлорида и метилакрилата (миполам),¹²¹ сополимер бутадиена со стиролом (буна S) и сополимер бутадиена с нитрилом акриловой кислоты (буна N).¹²²

Причина этих изменений заключается в нарушении регулярного строения цепей макромолекулы. Благодаря этому уменьшается возможность их более тесного соприкосновения, свойственная чистым полимерам, иногда приводящая к превращению последних в кристаллическое состояние и даже к потере способности растворяться (например поливинилиденхлорид).

Обычно сополимеры имеют довольно правильное строение и при эквимолекулярном соотношении исходных веществ остатки обоих мономеров располагаются поочередно¹²³

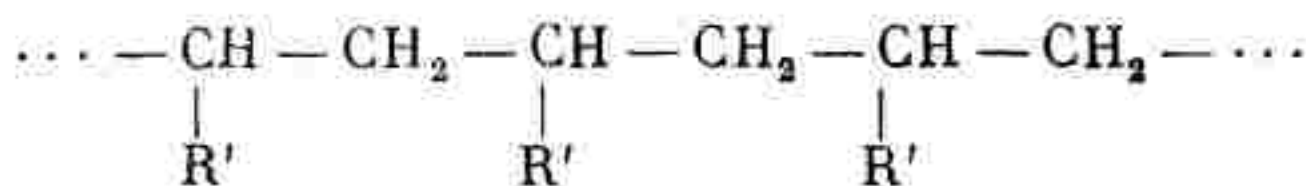
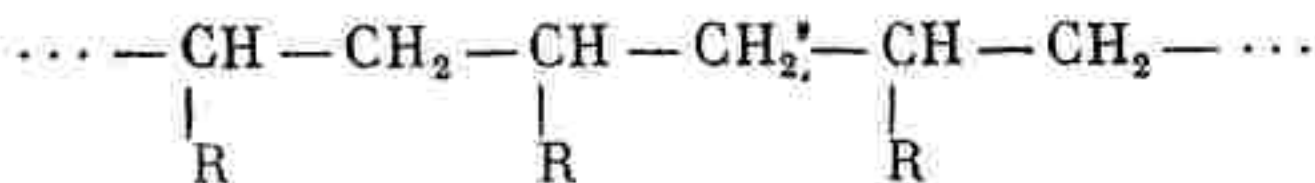


При иных соотношениях эта правильность в чередовании нарушается и цепи становятся менее однородными. Так,

сополимер хлористого винила и винилацетата может быть разделен на фракции с различным содержанием хлора и, следовательно, является неоднородным по составу.¹²⁴

Стирол и аллилхлорид дают сополимеры, молекулярный вес которых тем ниже, чем больше аллилхлорида взято в реакцию.¹²⁵

Иногда вместо сополимера получается смесь полимеров.



В ряде случаев найдено, что один из компонентов полностью сохраняется в виде мономера.

Способность к совместной полимеризации может быть установлена только опытом, и выяснению этого вопроса было посвящено много работ.¹²⁶

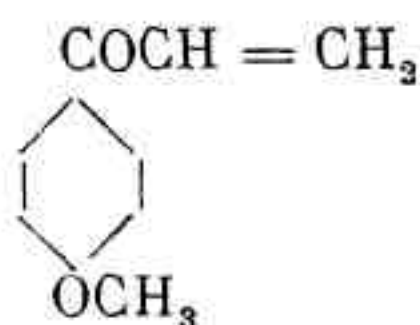
Совместная полимеризация может давать также и продукты с пониженной растворимостью и даже совершенно не растворимые и соответственно более высокоплавкие и более прочные механически («сшитые» молекулы). Для этого применяют в качестве второго компонента соединение, имеющее две разделенные двойные связи, например дивинилбензол, дивинилацетилен, дивинилсульфид, дивинилсульфон, 1,3,5-гексатриен, аллиловый эфир акриловой или метакриловой кислоты, диаллиловый эфир адипиновой или любой другой дикарбоновой кислоты и т. п.

Активность «сшивающих» добавок со стиролом и метилметакрилатом уменьшается в следующем порядке: дивинилацетилен > дивинилсульфид > дивинилсульфон > гексатриен > дивиниловый эфир, дивинилсульфоксид, диаллил, изопрен.¹⁰³

Дивинилсульфоксид, диаллил и бутадиев совсем не образуют трехмерных молекул со стиролом и метакриловыми эфирами. Дивиниловый эфир не дает трехмерного сополимера со стиролом, но легко сополимеризуется, давая трехмеры с эфирами акриловой и метакриловой кислот и с винилацетатом.¹⁰³ В результате совместной полимеризации с подобными веществами происходит «сшивание» макромолекул поперечными мостиками, приводящее к образованию трехмерных молекул.

Интересно отметить, что существуют соединения, имеющие всего одну двойную связь и тем не менее дающие неплавкие и нерастворимые полимеры. Примером может служить кетобутанол $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, который легко полимеризуется при стоянии, образуя нерастворимый и неплавкий стеклообразный продукт.⁹⁷

Вторым примером является параанизилвинилкетон

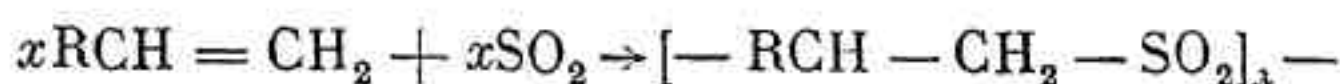


который на свету легко превращается в нерастворимый полимер.⁹⁸

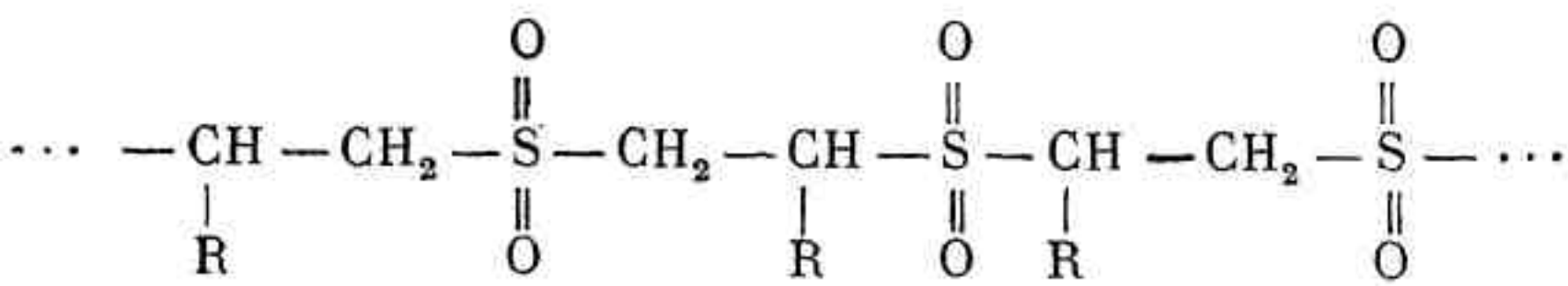
Другой способ улучшения свойств при помощи сополимеризации представляет бутилкаучук.¹²⁹

Полимер изобутилена благодаря своему насыщенному характеру не способен вулканизоваться, но если к исходному бутилену добавить 5% дивинила, то получающийся полимер — бутилкаучук содержит двойные связи и поддается вулканизации.

Следует отметить также, что к совместной полимеризации относятся случаи образования полимера путем присоединения друг к другу молекул двух таких веществ, которые сами по себе не способны полимеризоваться. Примером подобной реакции является открытая Солониной реакция совместной полимеризации двуокиси серы с различными олефинами,^{107, 108} приводящая к образованию полисульфонов:

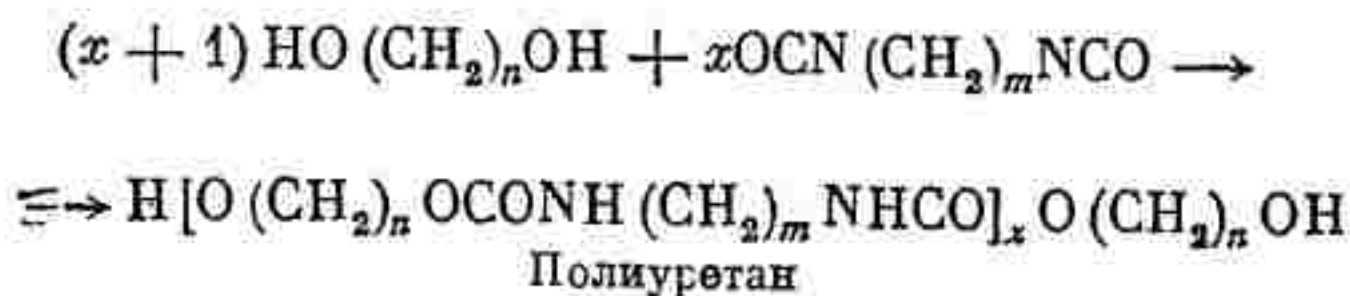


Этот полимер имеет следующее строение:



Подобная реакция гетерополимеризации изучена Ушаковым на примере взаимодействия этилцеллюлозы, содержащей небольшое число аллильных групп,¹³⁰ с сернистым ангидридом.

Другим примером такого типа реакции, которую с полным основанием можно назвать «ступенчатой сополимеризацией», является реакция образования полиуретанов, получающихся при реакции диизоцианатов с гликолями:



5. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Реакция полимеризации состоит в соединении друг с другом ряда молекул исходного вещества (мономера). При этом процессе большую роль играют условия, в каких он протекает. В разных условиях одно и то же исходное вещество может образовывать совершенно различные продукты. Так например, этилен при 600—700° образует жидкие углеводороды, состоящие главным образом из ароматических соединений;⁹³ под давлением в 70 атм полимеризация начинается уже при 325° и приводит к образованию парафинов ($\text{C}_5 - \text{C}_9$), нафтенов и небольшого количества высших олефинов¹³¹ и, наконец, при давлении 1000—2000 атм этилен превращается в настоящее высокомолекулярное вещество «политэн» с молекулярным весом 20 000 и выше.⁶⁴

Другим примером является полимеризация изобутилена; при повышенных температурах он образует смесь различных жирных и ароматических углеводородов,¹³² а при —80° он превращается в высокомолекулярный углеводород — полиизобутилен, употребляемый в технике под названием бутылкаучук.¹²⁹

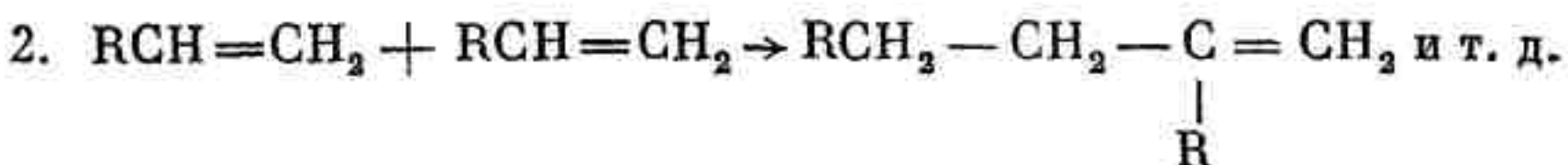
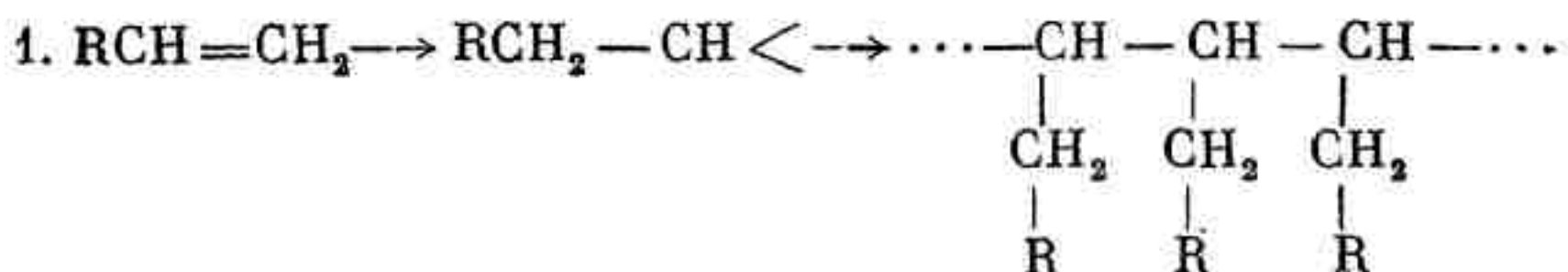
Эти примеры показывают, что одно и то же вещество может претерпевать различные превращения в процессе полимеризации и поэтому давать различные продукты.

В настоящее время принято делить процессы полимеризации в зависимости от механизма реакции на две следующие группы:

- 1) ступенчатая полимеризация;
- 2) цепная полимеризация.

Ступенчатая полимеризация характеризуется тем, что процесс протекает постепенно от одного этапа к другому и на каждом этапе сопровождается перемещением атома водорода.

Для неопределенных соединений теоретически возможно два направления реакции полимеризации:



Однако, насколько известно, первое направление не имеет места. Полимеризация по схеме (2) обычно протекает при высоких температурах и приводит к образованию низкомолекулярных продуктов, как это показано на примере этилена и изобутилена.

Изучение кинетики процесса ступенчатой полимеризации олефинов приводит к выводу, что этим путем не могут быть получены настоящие высокомолекулярные вещества, так как вероятность образования полимера, состоящего хотя бы из 10 молекул мономера, практически близка к нулю ¹³³ (табл. 22).

По склонности к полимеризации олефины можно расположить в следующий ряд:¹³⁴ этилен < пропилен < бутилен-2 < изобутилен; 2-метилбутен-1; 2-метилбутен-2 > пентен-2 > высшие олефины.

К этому же типу относится реакция полимеризации таких соединений, как формальдегид, этиленимин, окись этилена, ε-капролактон, ε-капролактамы и т. д.

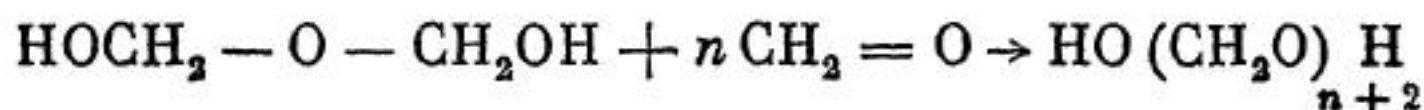
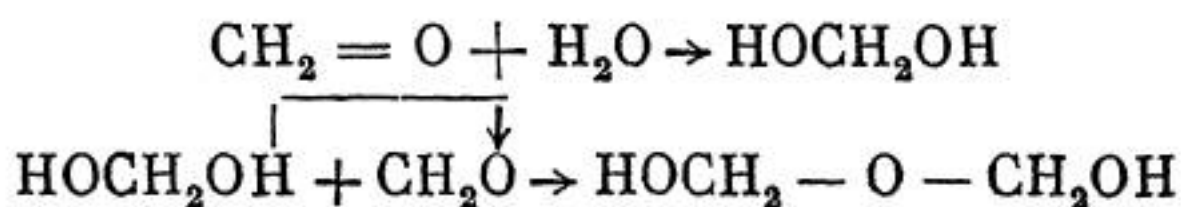
В чистом виде формальдегид и окись этилена очень устойчивы. Для полимеризации формальдегида и окиси этилена необходимо наличие хотя бы следов воды, спирта и тому подобных веществ, содержащих подвижные атомы водорода. Так же действуют малейшие следы кислот или щелочей.¹³⁵ На этом осно-

Таблица 22

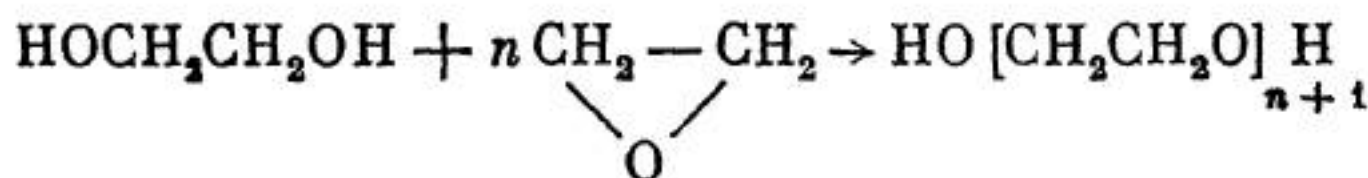
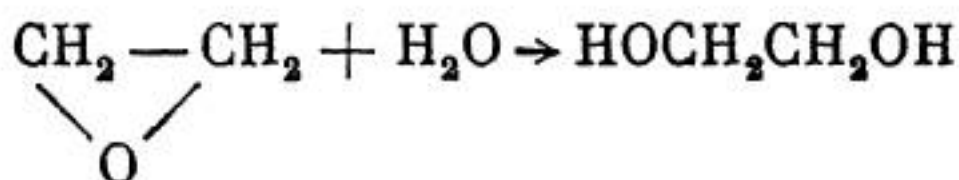
Вероятность образования полимеров
при полимеризации по схеме (2)

Степень полимеризации	% от общего количества полимера
Димер	38.6
Тример	26.3
Тетрамер	15.9
Пентамер	9.0
Гексамер	4.9
Гептамер	2.6
Октамер	1.34
Нонамер	0.686
Декамер	0.345
Всего	99.6

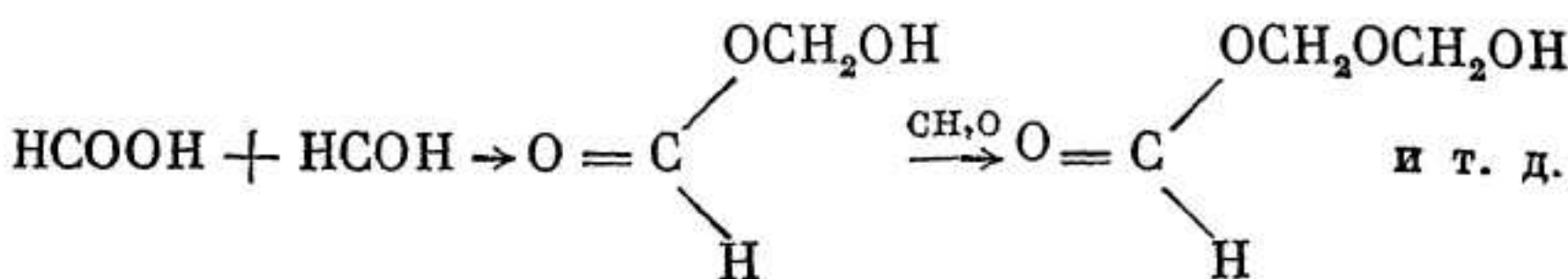
вании схему реакции полимеризации формальдегида¹³⁶ можно представить следующим образом:



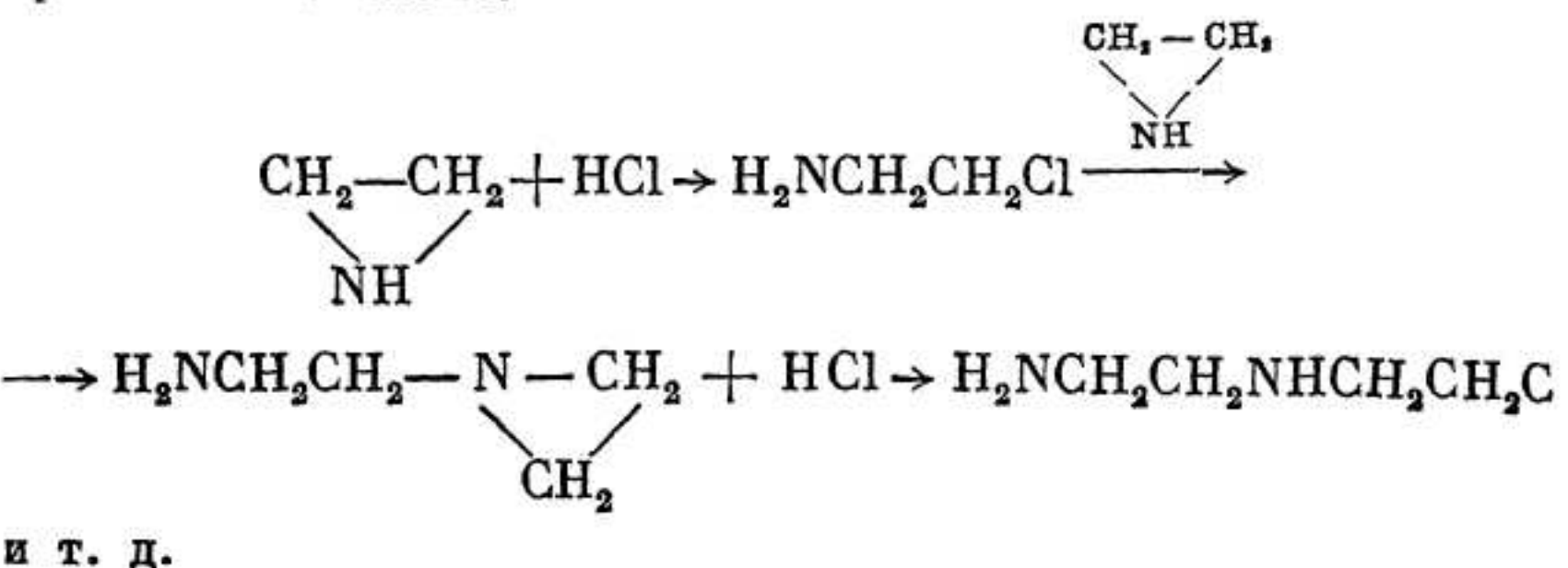
Аналогично можно изобразить полимеризацию окиси этилена:



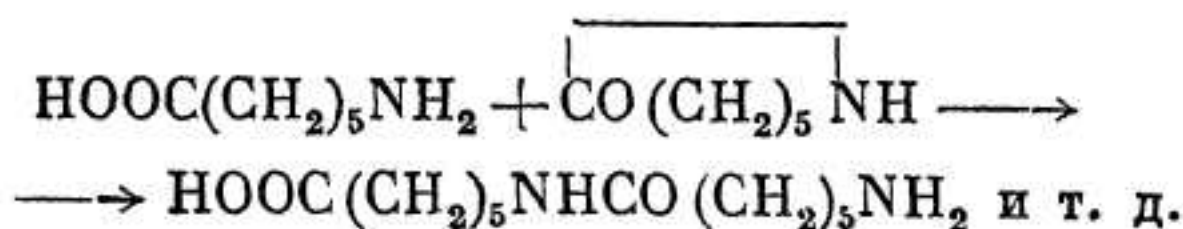
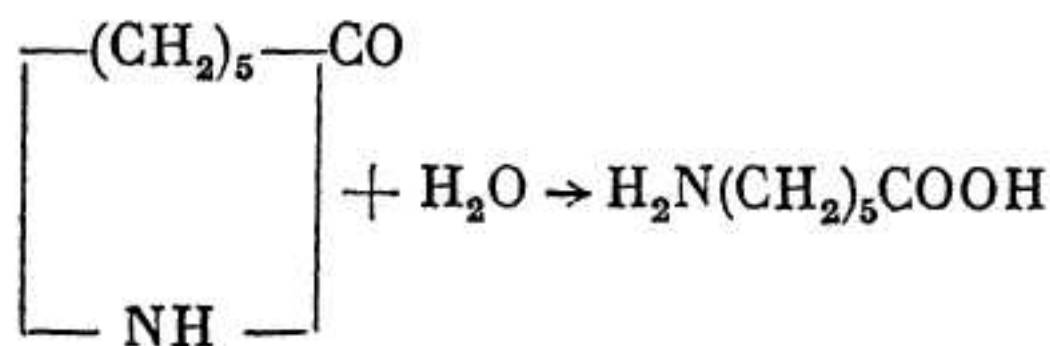
Муравьиная кислота ускоряет полимеризацию формальдегида и остается связанной с продуктом:¹³⁹



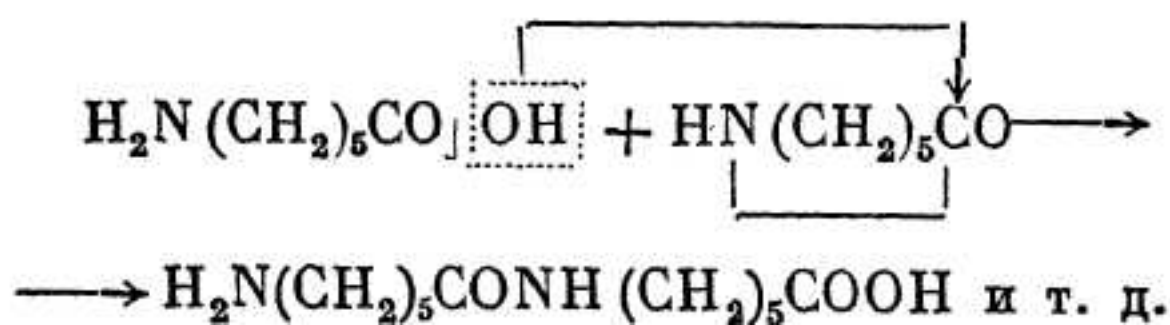
Полимеризация этиленimina в присутствии соляной кислоты протекает по схеме:¹³



Первым этапом полимеризации ϵ -капролактама в присутствии воды, по мнению Кнунянца, Роговина, Рымашевской и Хайт,¹⁵ является образование ϵ -аминокапроновой кислоты:

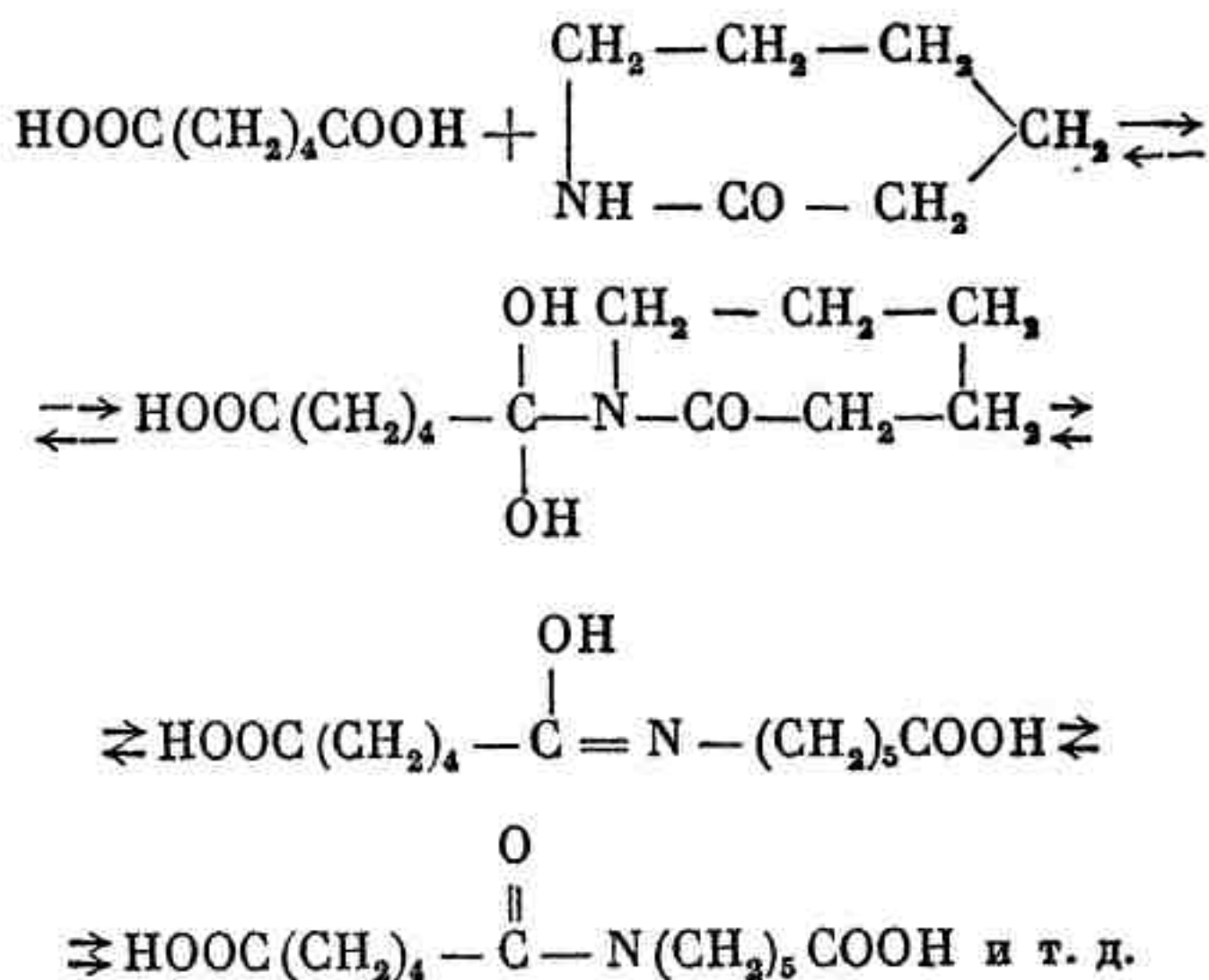


возможен также и иной механизм реакции роста цепи:



Неизвестно, какая из этих двух схем соответствует действительности. Не исключено, что правильны оба механизма, так как известно, что ϵ -капролактam способен полимеризоваться как в присутствии воды, щелочей, аминов, металлического натрия, так и в присутствии моно- и дикарбоновых кислот.¹⁴¹

В последнем случае механизм полимеризации можно изобразить схемой:



Эта схема подчеркивает обратимый и равновесный характер процесса. Вместе с тем, она объясняет отсутствие способности к полимеризации у замещенных при азоте капролактамов. Как нашел Прохадка,¹⁴¹ N-метилкапролактam и N-ацилкапролактam не полимеризуются. Предлагаемая схема включает обязательный этап перехода атома водорода от азота. Ясно, что отсутствие этого атома водорода делает невозможным весь ход процесса полимеризации.

Следует отметить, что механизм процессов, протекающих при полимеризации ϵ -капролактама, вероятно, отличается большой сложностью и не исчерпывается приведенными схемами.

Цепная полимеризация. Реакция полимеризации неопределенных соединений, приводящая к образованию больших линейных цепей высокомолекулярных соединений, имеет цепной механизм. При этом имеется полное совпадение

кинетических и структурных цепей, в то время как в случае ступенчатой полимеризации и поликонденсации имеется только структурная цепь.

Теория кинетических цепных реакций,¹⁴² разработанная Семеновым и другими учеными, оказалась очень плодотворной и приложение ее к процессам полимеризации позволило глубоко проникнуть в суть этого процесса.¹⁴³

Представление о том, что полимеризация приводит к образованию структурных цепей полимера, было высказано и развито Штаудингером.¹⁴⁴

Экспериментальное подтверждение цепного механизма реакции полимеризации было дано Медведевым¹⁴⁵ и другими учеными.^{136, 143, 145, 146, 147}

Особенностью цепной реакции является то, что молекулы полимера растут не все время, а каждая из них быстро вырастает до размера, определяемого условиями реакции, и затем стабилизируется тем или иным путем. Наряду с этим реакция отличается большой чувствительностью к катализаторам и ингибиторам, а также к различным энергетическим влияниям (свет, тепло).

Весь процесс этой реакции можно разбить на следующие этапы:

- 1) инициирование цепи $M \rightarrow M^*$;
- 2) рост цепи $M^* + M \rightarrow M_2^* \rightarrow \dots M_n^*$;
- 3) обрыв цепи $M_n^* \rightarrow M_n$.

Получающиеся в результате полимеризации молекулы высокомолекулярного вещества проходят через все этапы реакции. В каждом из них имеются факторы, как способствующие росту цепи, так и препятствующие ему. Поэтому мы кратко рассмотрим каждый из этих этапов и отметим важнейшие характерные закономерности.

1. Инициирование цепи. Начало образования цепи происходит таким образом, что первая молекула олефина переходит в активное состояние, в котором она становится способной реагировать с другой молекулой. Этим этапом начинается рост макромолекулы.

Известно, что энергия активации стирола равна 23 000—26 000 кал/мол. Очевидно, в случае других олефинов она является величиной того же порядка. Для перехода в активное состояние молекула должна получить эту энергию извне, что осуществляется следующими путями:

- а) воздействием световых лучей (фотополимеризация), электрического разряда или α -частиц;
- б) нагреванием (термическая полимеризация);

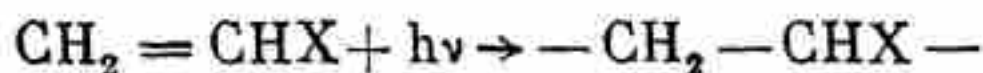
в) применением катализаторов (каталитическая полимеризация);

г) применением инициаторов (инициированная полимеризация).

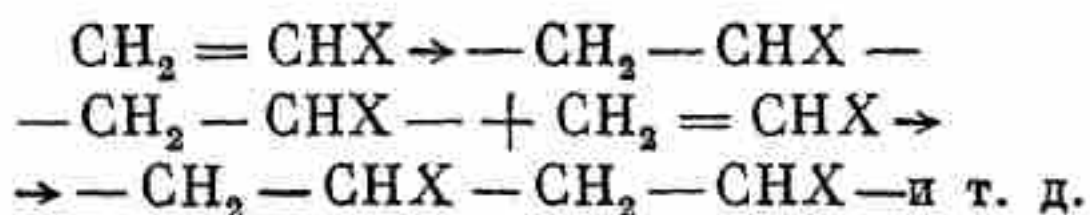
В первых двух случаях (пп. а, б) молекула активируется, получая энергию извне. В последних двух случаях (пп. в, г) применение катализаторов и инициаторов понижает энергию активации и позволяет осуществить реакцию в более мягких условиях.

Особенности протекания реакции полимеризации в каждом отдельном случае мы рассмотрим ниже. Здесь же остановимся на вопросе о механизме активации мономера.

В случае светового воздействия активация молекулы происходит в результате поглощения кванта энергии, что выражено в следующей схеме:



Для случая термической полимеризации Штаудингер¹³⁷ предложил такой же механизм:



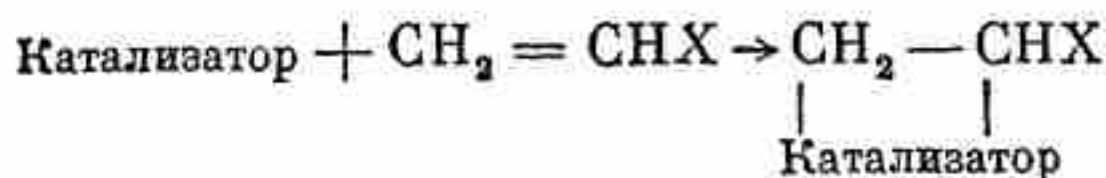
Однако это мало вероятно по энергетическим соображениям. Более вероятной является следующая схема:



В пользу этой схемы высказались Медведев,¹⁴³ Семенов¹⁴³ и другие ученые.^{145, 150, 151, 152, 153, 154, 155}

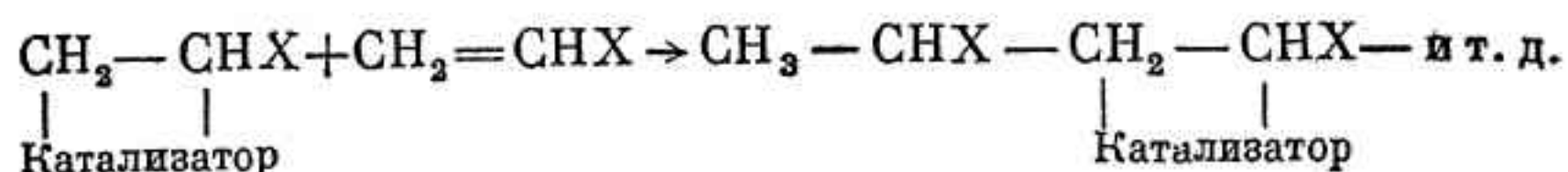
Следует отметить, что термическая полимеризация в чистом виде мало вероятна, обычно в той или иной мере имеется каталитическое действие кислорода воздуха, стенок сосуда и т. п.

Каталитическая полимеризация протекает так, что сначала образуется активный комплекс катализатора с олефинами:

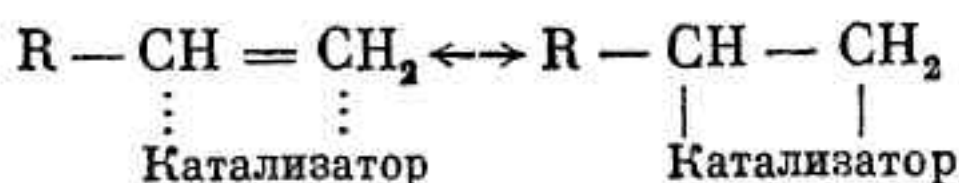


(эта схема условна, так как на самом деле никакого циклического продукта не образуется).

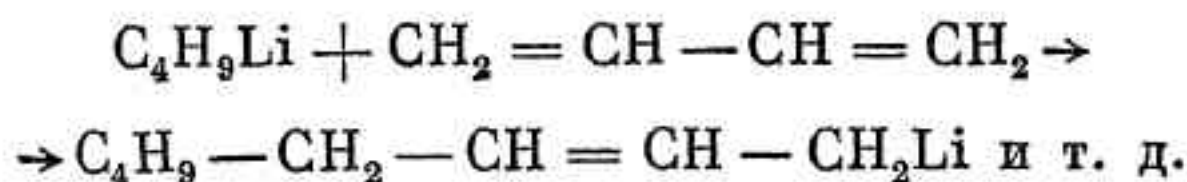
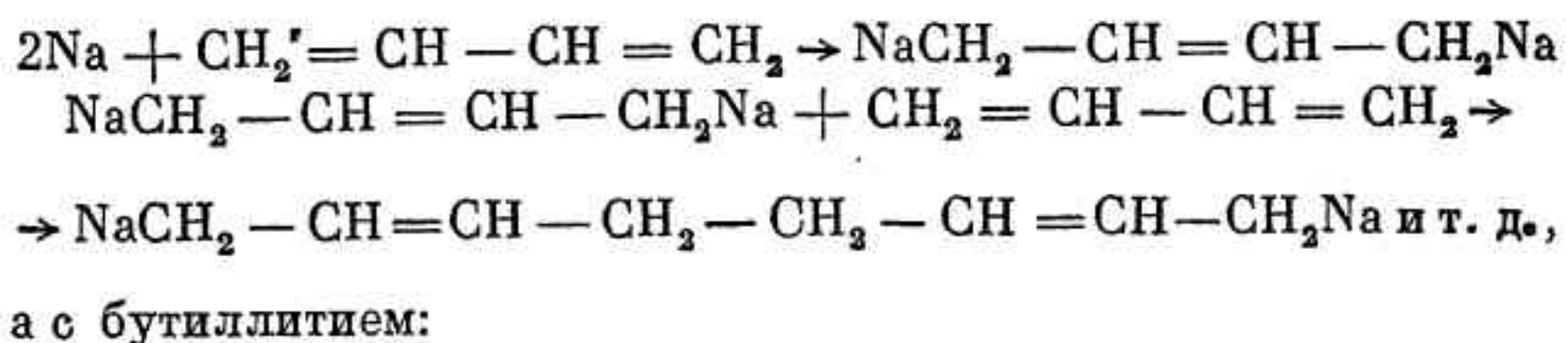
Дальнейший процесс изображается так:



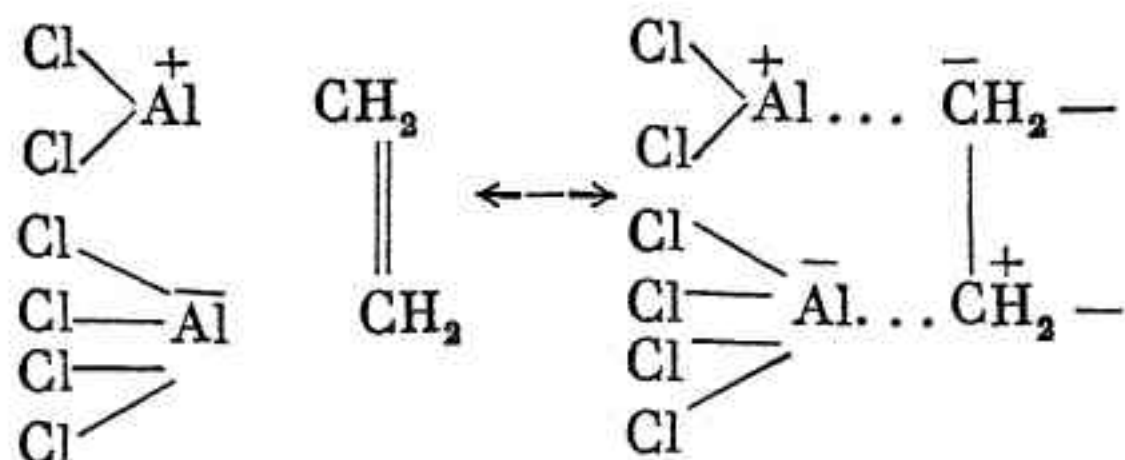
Эти комплексы нестойки и легко распадаются; строение их можно рассматривать в свете учения Несмеянова о квазикомплексных соединениях¹⁵⁶ как резонанс следующих структур:



В каждом отдельном случае схема эта будет выглядеть более конкретно. Например, схема полимеризации бутадиена под влиянием металлического натрия или лития такова:¹⁵⁷

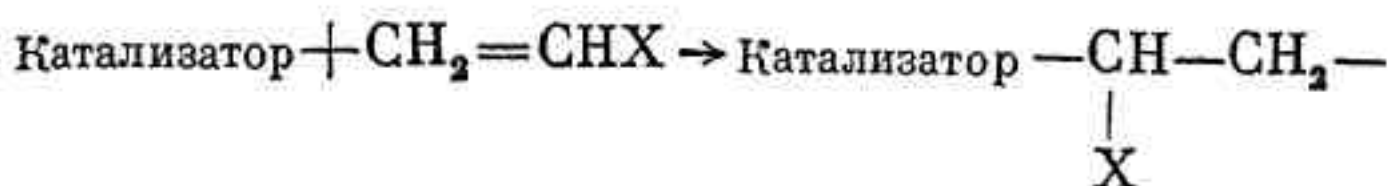


В случае применения хлористого алюминия можно представить себе следующий механизм взаимодействия, учитывающий резонансную структуру хлористого алюминия:¹⁵⁸

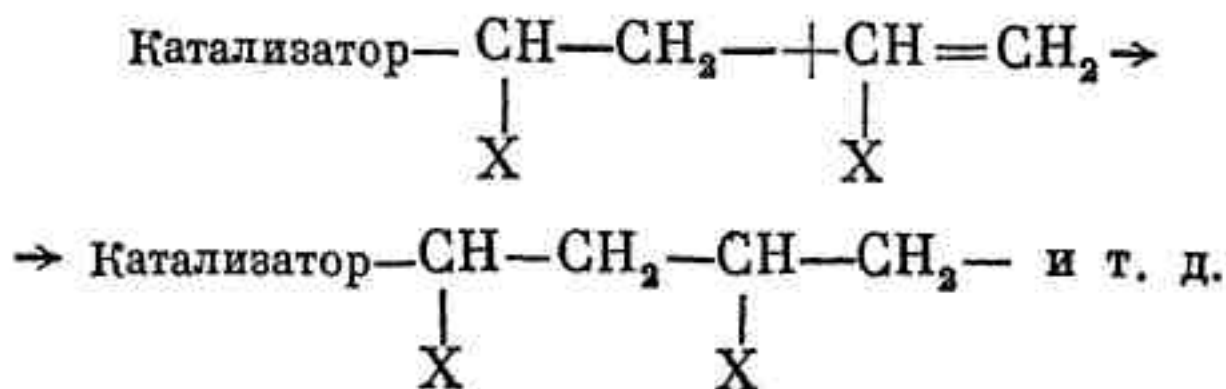


В результате этого возникает поляризованный бирадикал.

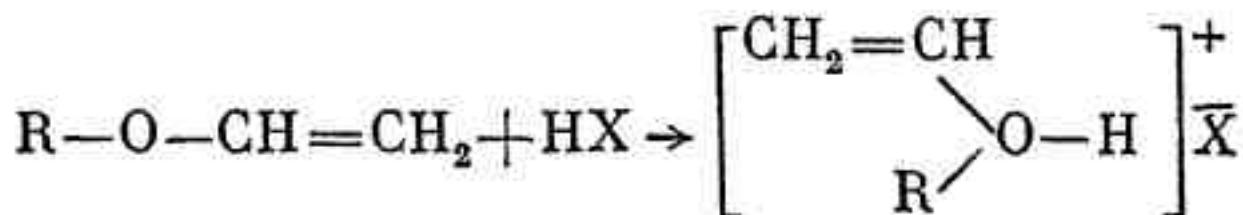
Не исключена возможность возникновения свободного радикала за счет действия катализатора по такой схеме:



Этот радикал растет в одну сторону по схеме

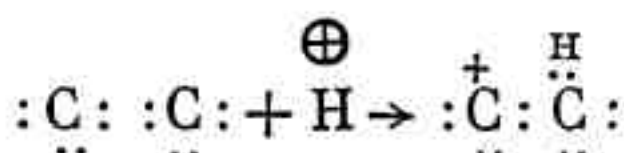


Для полимеризации простых виниловых эфиров под влиянием кислот Шостаковским предложена «оксониевая теория» полимеризации,¹⁵⁹ согласно которой кислые катализаторы образуют с простыми виниловыми эфирами солеобразные соединения по схеме:



Образование этих соединений активирует двойную связь, делая ее реакционноспособной.

Можно допустить, что при полимеризации олефинов под влиянием кислот водород кислоты присоединяется к двойной связи олефина и получающийся комплекс ведет себя, как соединение, содержащее атом углерода с шестью электронами:¹⁶⁰

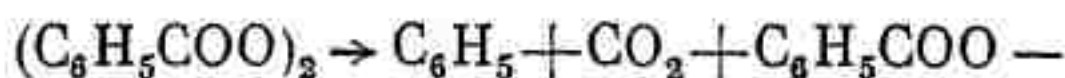
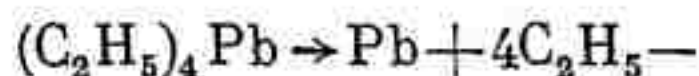
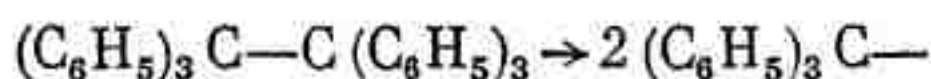


Этот комплекс заряжен положительно и может соединяться с отрицательными ионами или другой молекулой олефина.

В заключение остановимся на характеристике действия иницирующих веществ. В этом случае сначала имеет место образование свободных радикалов, которые, соединяясь с олефином, превращают его в свою очередь в свободный радикал по следующей схеме:¹⁶³

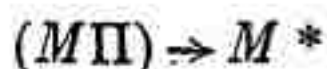
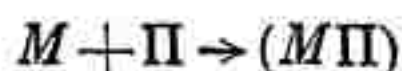


Свободные радикалы возникают при распаде или диссоциации исходного инициатора, как это видно на примере реакций образования свободных радикалов в случае гексафенилэтана,¹⁶¹ тетраэтилсвинца¹⁶² и перекиси бензоила¹⁶³



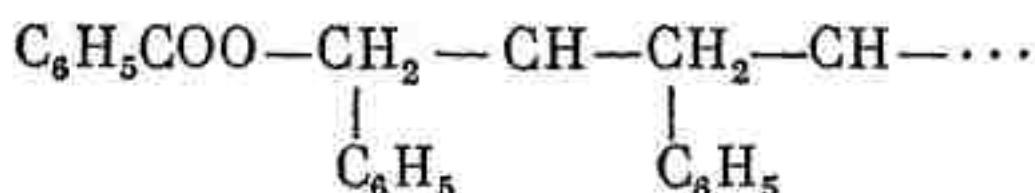
Сочетание свободных радикалов с неопределенными соединениями требует энергии активации порядка 5000 кал/мол и поэтому цепь, раз начавшись, будет расти далее.

По мнению ряда авторов,¹⁶⁴ сначала образуется эндотермический промежуточный продукт между мономером и перекисью бензоила, который затем разлагается мономолекулярно в активную форму, служащую началом цепи:



Следует отметить, что, в отличие от катализаторов, осколки молекул инициаторов входят в состав молекулы полимера в виде конечных групп.¹⁶³ Это было показано на примере полистирола, полиметилметакрилата, поливинилхлорида и полиакрилонитрила. Инициаторы, применявшиеся для доказательства этого, включали перекиси парабромбензоила, анизоила, 3,4,5-трибромбензоила, хлорбензоила и хлорацетила, а также парабромфенилдиазонийгидроксид и N-нитрозо-*p*-бром-ацетанилид.¹⁶⁵

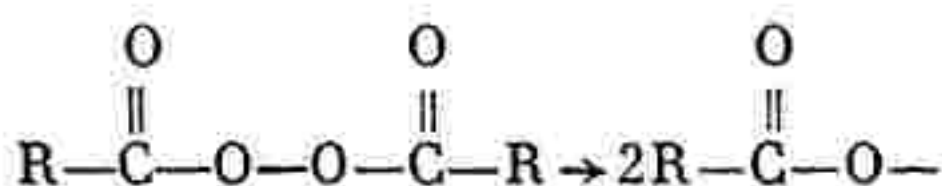
Абкин и Мамонтова показали, что при омылении тщательно экстрагированного и многократно переосажденного полистирола получается бензойная кислота за счет концевых бензоильных групп:¹⁶³



При помощи ультрафиолетовых спектров у полимера метилметакрилата, полученного в присутствии перекиси бензоила, на концах цепей было обнаружено наличие фенильных групп.¹⁶⁶

Остатки радиоактивных перекисей были обнаружены на концах макромолекул по их радиоактивности.¹⁶⁷

Пфанн, Вилльямс и Марк¹⁶⁸ применили инфракрасную спектроскопию для определения карбонильных групп на концах макромолекулы. Они нашли, что имеется линия поглощения 1720 см^{-1} , типичная для карбонильной группы. Количество карбонильных групп, найденное таким путем, совпадало с химическими определениями и измерением молекулярного веса. Эти результаты подтверждают представления Медведева о том, что бензоилоксигруппа, образующаяся при распаде перекиси бензоила по схеме



принимает участие в реакции, как инициатор полимеризации.¹⁶⁸

Кроме перечисленных способов полимеризации, имеются указания на возможность проведения полимеризации в тлеющем электрическом разряде. В этом случае, по наблюдениям Рубановского,¹⁶⁹ при давлении 0.1 мм активирование бутадиена происходит вследствие столкновения с атомами водорода. Всегда наблюдается индукционный период. Действие α -частиц также успешно применяется для полимеризации бутадиена.¹⁷⁰ Делались попытки применить электронные лучи и электромагнитное поле (стр. 152).

В заключение следует отметить, что, независимо от способа, который применяется для возбуждения реакции полимеризации, в результате получается свободный радикал или нечто крайне схожее с ним. Важно, что эти образования отличаются высокой реакционной способностью.

Вследствие того, что энергия активации, необходимая для начала цепи, довольно высока, процесс этот по сравнению с другими этапами является более медленным.

В случае диолефинов процесс начала (инициирования) цепи требует энергии активации $E=23-25$ кал/мол и имеет фактор вероятности $A \sim 10^{10}$. Это самая медленная часть всего процесса полимеризации. Так как скорость роста цепи в 10^6 раз больше, чем скорость инициирования, то эта стадия реакции с трудом поддается изучению.

Согласно современным представлениям волновой механики, каждый атом имеет непрерывное электронное облако, которое при образовании соединения деформируется различным образом

в зависимости от характера возникшей связи. Изучение распределения электронной плотности позволяет различать четыре типа химической связи, как ионная, гомеополярная, ван-дер-ваальсовская и металлическая.

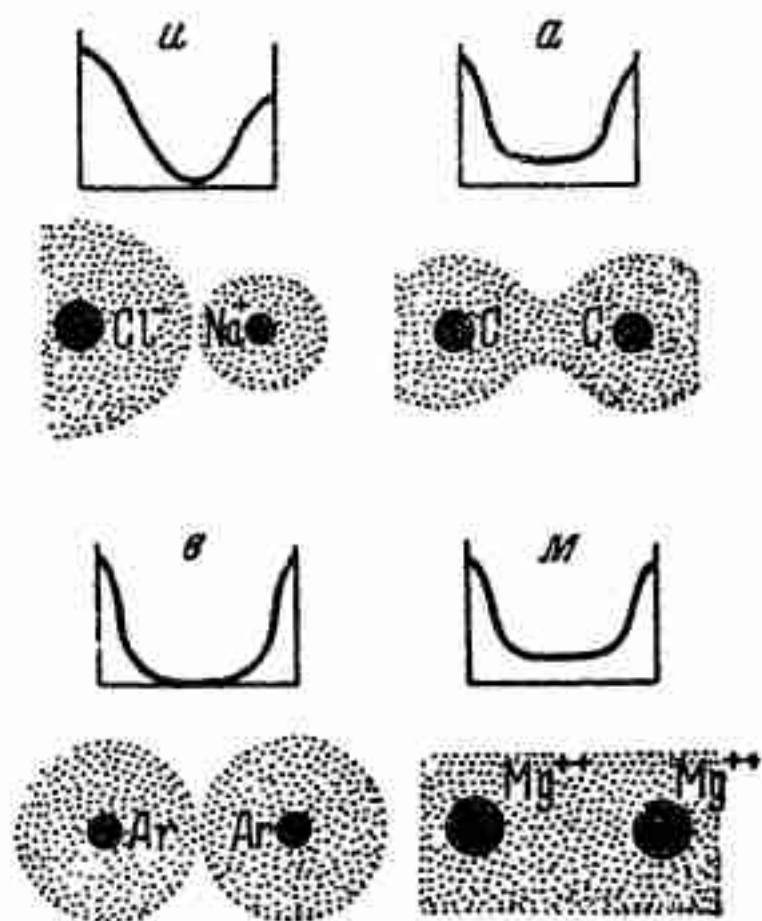


Рис. 32. Четыре типа химической связи:

α — ионная;
 α — атомная;
 β — ван-дер-ваальсовская;
 μ — металлическая

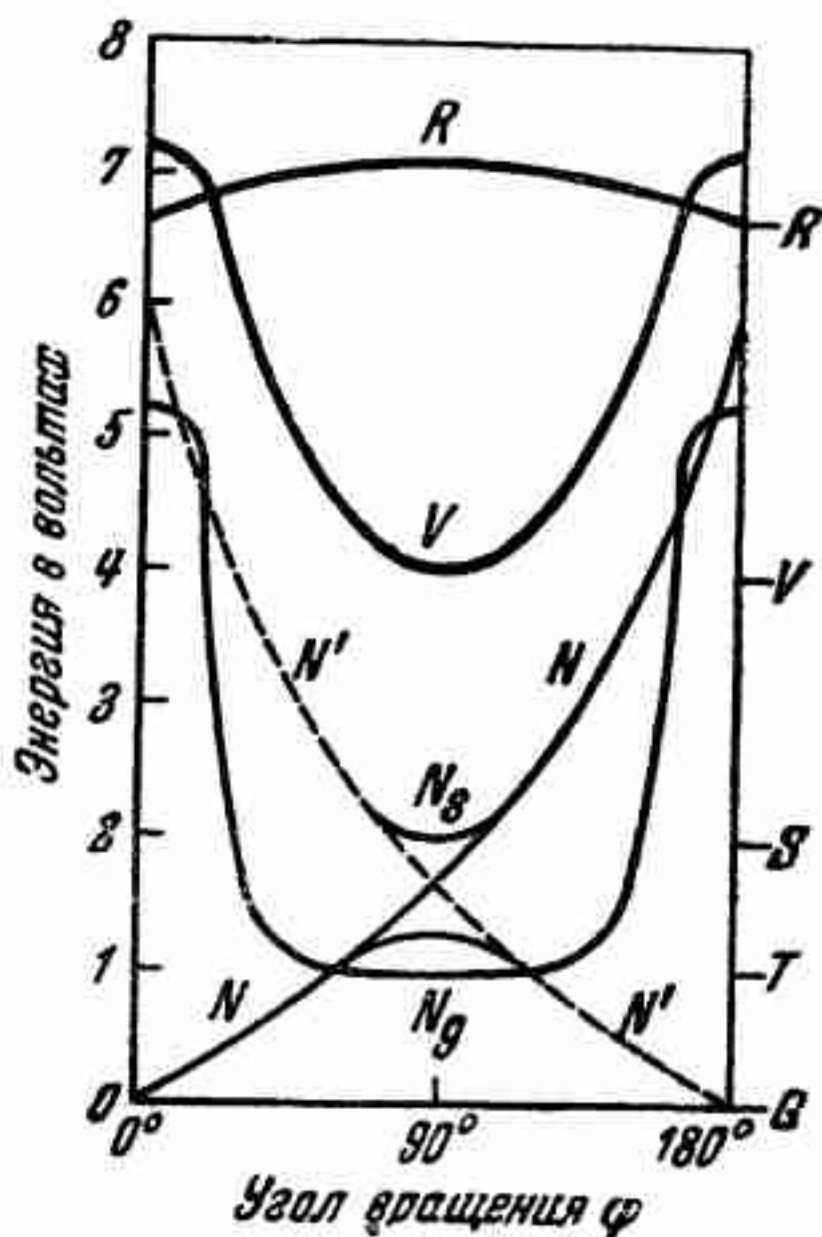


Рис. 33. Энергетические состояния ненасыщенных электронов в молекуле этилена

Схематически распределение электронной плотности для этих четырех типов химической связи приведено на рис. 32.

В случае ионной (гетерополярной) связи электроны переходят от положительно заряженного иона к отрицательному иону, и электронная плотность между двумя ионами падает до нуля. Примером этого типа связи может служить молекула хлористого натрия (α). В случае неполярной (гомеополярной) связи между двумя атомами образуются мостики из пар электронов, принадлежащие обоим атомам и связывающие их, — это обычная атомная связь между атомами углерода в этане и других углеводородах (α). В случае ван-дер-ваальсовской (мо-

лекулярной) связи (в) отдельные молекулы разделены промежутками с нулевой электронной плотностью. В случае металлической связи (м) наблюдается равномерное распределение электронной плотности между ионами. Примером может служить кристалл металлического магния.

Указанные четыре типа связи были изучены методом электронной плотности.¹⁷¹

В молекуле этилена десять из двенадцати электронов локализованы попарно, занимая позиции между углеродными и водородными ядрами и между двумя ядрами углерода; остальные два электрона распределены по всей молекуле в целом.¹⁷²

Не будучи локализованы, эти «ненасыщенные электроны», или π -электроны, являются причиной реактивности двойной связи.

Энергетическое состояние этих электронов показано на рис. 33, где энергия изображена как функция угла вращения одной метиленовой группы по отношению к другой. В низшем положении N оба электрона занимают связывающую орбиту, так что они должны иметь антипараллельные спины и состояние N должно быть состоянием обособленным. При возбуждении один из электронов переходит в несвязную орбиту, благодаря чему становятся возможными два состояния: обособленное V и строенное T , которое близко к основному состоянию N . Абсорбция света в ультрафиолетовой области обуславливается наличием состояния V . Кроме указанных состояний, имеется еще состояние N' , в котором оба ненасыщенные электрона находятся в антисвязных орбитах. Оптический переход к этому состоянию запрещен симметрией; но известно, что при вращении метиленовой группы энергия состояния N' становится меньше и меньше и при $\varphi = 180^\circ$ совпадает с основным состоянием. Следовательно, это ионное состояние N' взаимодействует с гомеоплярным состоянием N и реальное состояние является линейной комбинацией их обоих.

Таким образом, существуют только что упомянутое обособленное основное состояние N_g , строенное состояние T и обособленное состояние N_s . Состояние T соответствует внутреннему свободному радикалу, а состояние N в основном является ионным. Реакции олефинов могут идти через одно или другое из этих состояний, поэтому можно говорить о механизме «ионном» и «свободно-радикальном».¹⁷²

В случае «ионного» механизма раскрытия двойной связи происходит поворот метиленовой группы на 90° к полярному состоянию. Это происходит под действием кислот и галогидных

солей. В случае «свободно-радикального» механизма раскрытия двойной связи происходит передача одного из π -электронов, т. е. переход от одиночного к возбужденному строенному состоянию. Это вызывается либо внешними условиями, вносящими магнитный беспорядок в молекулу (свет, тепло и т. п.), либо внутренними — посредством введения полярных групп, а также действием свободных радикалов.

Опыт показывает, что у олефинов реакция, проходящая по ионному механизму, имеет крайне высокую энергию активации ($E_i \pm 45$ кал/мол) и высокий коэффициент вероятности, в то время как реакция, идущая по механизму свободных радикалов, требует более низкой энергии активации ($E_p \sim 25$ кал/мол) и имеет более низкий коэффициент вероятности ($A_p \sim 10^6$). У диолефинов, например у бутадиена, коэффициент вероятности выше ($A_p \sim 10^{10}$). Низкий коэффициент вероятности для механизма свободных радикалов объясняется тем, что обособленно строенные положения являются «запрещенными». При изменении температуры может происходить преобладание то одного, то другого механизма. (В случае бутадиена малая разница в коэффициенте вероятности не дает оснований для предположения о наличии ионного механизма, а не свободно-радикального.)

Соответственно двум механизмам имеется два различных типа катализаторов для полимеризации: катализаторы типа свободных радикалов (инициаторы) и ионные катализаторы. Катализаторы типа свободных радикалов увеличивают главным образом A_p ; катализаторы ионного типа уменьшают E_i . К катализаторам типа свободных радикалов относятся перекиси, персульфаты и диазоаминобензол, дающие при разложении свободные радикалы. Ионными катализаторами являются сильные кислоты или так называемые обобщенные кислоты $AlCl_3$, BF_3 и т. п.

Кинетический анализ и обильный экспериментальный материал¹⁷³ показывают, что зависимость инициирования и, следовательно, скорости реакции от концентрации катализатора различна для двух типов катализаторов: для катализаторов типа «свободных радикалов» скорость пропорциональна корню квадратному от концентрации, в то время как для катализаторов ионного типа она прямо пропорциональна концентрации. Это правило очень существенно для изучения механизма катализа.

В случае полимеризации стирола и бутадиена ионный механизм играет второстепенную роль и все употребляемые ка-

тализаторы принадлежат к типу «свободных радикалов». Ромм¹⁷⁴ вызывал полимеризацию в газовой фазе гомогенным катализом при помощи свободных радикалов. Каталитическое влияние свободных радикалов в жидкой фазе уже указывалось. Ионные катализаторы в чистом виде не оказывают влияния на эти мономеры, но могут вызвать полимеризацию в присутствии примесей, способных начать цепи по ионному механизму, как это имеет место в случае некоторых олефинов.

2. Рост цепи.

После того как в реакционной массе тем или иным путем возникли активные центры, обладающие высокой реакционной способностью, зависящей от сильного внутримолекулярного колебания, вращения или наличия свободных химических валентностей, происходит процесс роста цепи. Медведев рядом работ экспериментально доказал существование свободных радикалов при полимеризации и установил, что весь процесс протекает при помощи свободных радикалов, возникающих на концах растущей цепи полимера.¹⁷⁷

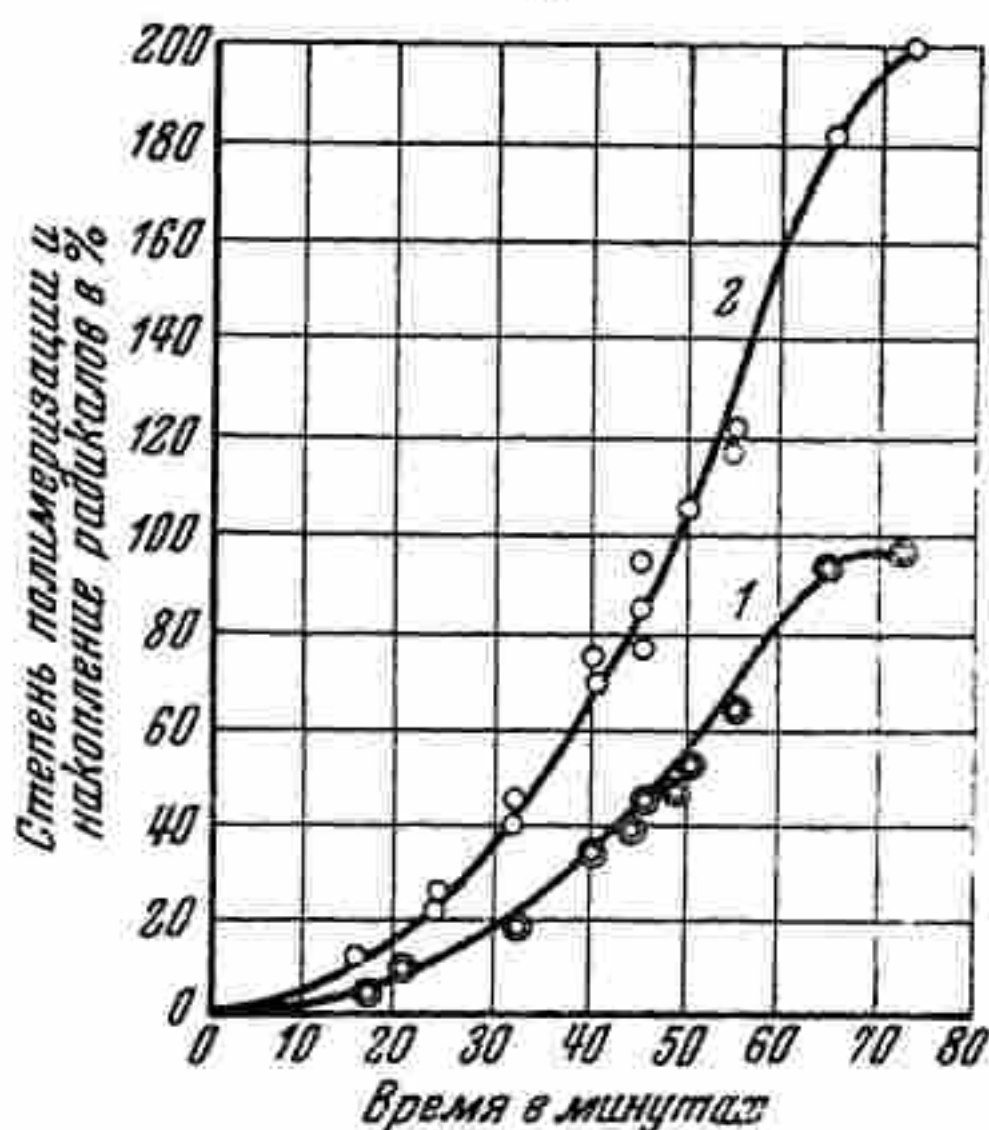


Рис. 34. Кривые полимеризации хлоропрена (1) и накопления радикалов (2) под влиянием перекиси бензоила

Медведев, Корицкая и Алексеева¹⁶³ показали, что при полимеризации хлоропрена под влиянием перекиси бензоила или гидроперекиси тетралина каждая растущая цепь является свободным радикалом. Качественно свободные радикалы были обнаружены по выделению иода из иодистого водорода, а количественно по присоединению иода. В процессе реакции количество свободных радикалов возрастает (рис. 34) вследствие увеличения вязкости среды, затрудняющей взаимодействие радикалов друг с другом (обрыв цепи), а также вследствие разветвления реакционных цепей.

Каждый активный центр обладает способностью очень быстро присоединять другие неопределенные молекулы. При этом элементарный акт присоединения имеет место при каждом столкновении. Это сопровождается освобождением большого количества энергии, каждый раз регенерирующей свободные валентности или соответствующую степень реактивности на конце цепи. Как правило, каждый нормальный элементарный акт роста не нарушает реакционной способности растущей цепи, а способствует ее поддержанию. Небольшая потребность в энергии реакции роста цепи, равная, например, для стирола, 800 кал/мол, способствует тому, что эта реакция протекает значительно быстрее, чем возникновение активных центров, и потому легко приводит к образованию длинных цепей. Продолжительность роста цепи у стирола равна ~ 1 мин.

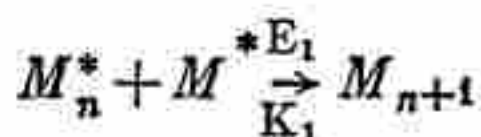
Бреслер, рассматривая процесс полимеризации диенов, приходит к выводу, что первым этапом является ионизация молекулы. Дальнейший рост цепи сводится к присоединению молекул мономера, причем избыточный электрон всегда переходит на конец цепи, вследствие квази-электропроводности цепей с сопряженными связями.¹⁷⁵

3. **Обрыв цепи.** Образование макромолекулы завершается моментом прекращения ее роста, называемого обрывом цепи. Обрыв цепи может происходить по разным причинам. Важнейшими из них являются столкновения с другой молекулой полимера или мономера, со стенкой реакционного сосуда или с молекулой растворителя.

Каждый тип механизма обрыва цепи требует различного количества энергии активации (E_1 , E_2 и т. д.) и различного фактора вероятности A_1 и, следовательно, более или менее преобладает при данной температуре и данной концентрации различных компонентов системы.^{176, 177}

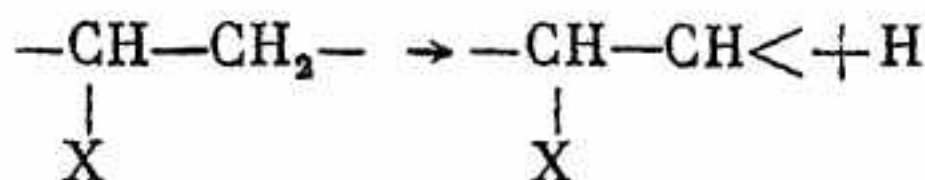
Остановимся несколько подробнее на каждом из них.

1) Столкновение растущей цепи с активной молекулой мономера приводит к обрыву цепи по схеме

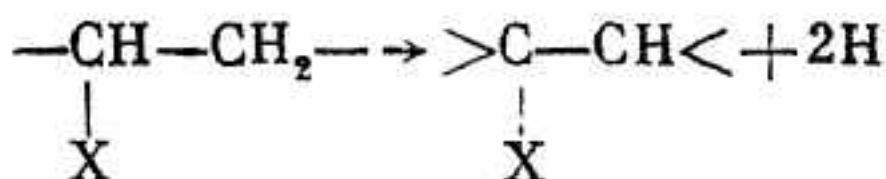


Наряду с этим может иметь место разложение активного мономера с отщеплением водорода, который, присоединяясь к активному концу растущей цепи, прекращает ее рост.

Выделение водорода возможно по следующей схеме:

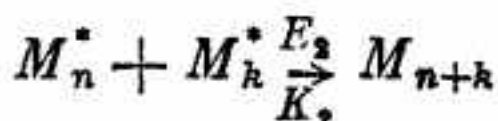


или

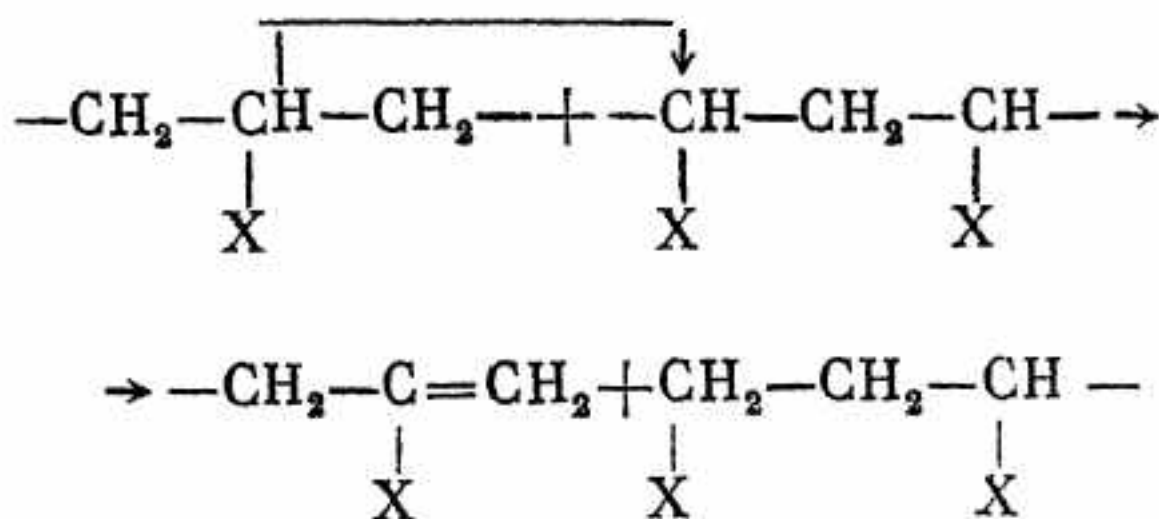


При этом имеет место также и разветвление реакционных цепей, в результате которого образуются разветвленные молекулы.

2) Столкновение с активной или неактивной цепью полимера приводит к обрыву цепи. Возможны два варианта реакции, а именно, соединение друг с другом растущих цепей

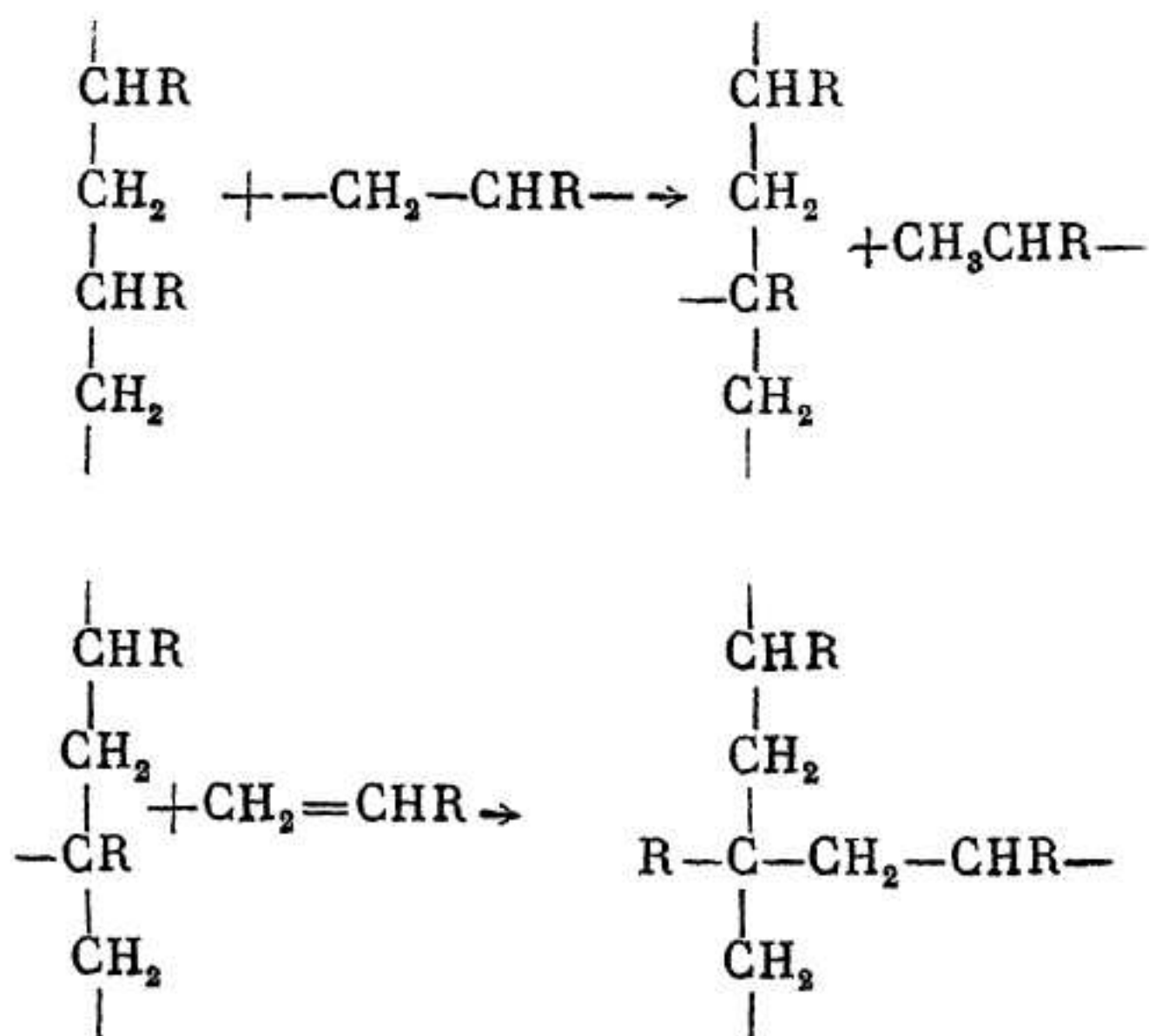


или же переход атома водорода одной реагирующей цепи к другой, вследствие чего прекращается рост обеих молекул, так как у одной молекулы возникает двойная связь, а другая становится насыщенной



В случае столкновения с неактивированной макромолекулой последняя играет ту же роль, что и молекула растворителя; при этом происходит, как это установил Медведев, передача цепи, а также возможно образование разветвленной цепи

вследствие такой же передачи цепи через макромолекулу по схеме¹⁷⁷

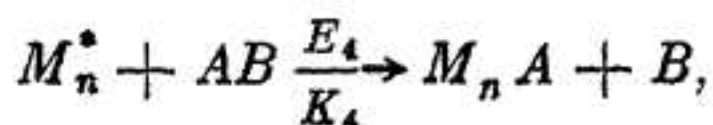


3) При столкновении со стенками реакционного сосуда $M_n^* + \text{стенка} \xrightarrow{\frac{E_3}{K_3}} M_n$ этот фактор отчетливо проявляется в цепных реакциях. Увеличение поверхности сосуда заметно снижает скорость цепной реакции, что является одним из признаков цепного механизма.

4) Столкновение с молекулой растворителя, мономера или полимера.

В этом случае имеет место главным образом перенос цепи, в результате которого прекращается рост цепи, а активированная молекула растворителя, мономера или полимера начинает новую цепь реакции.

В случае растворителя схема будет следующая:



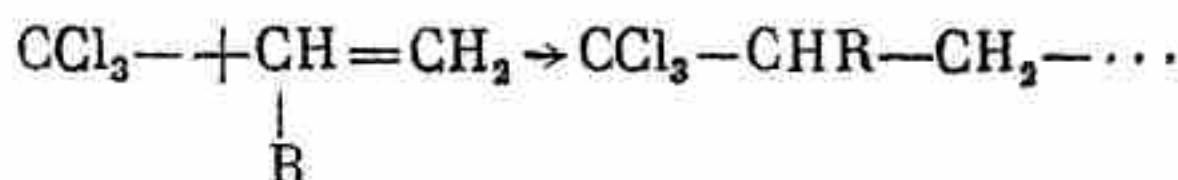
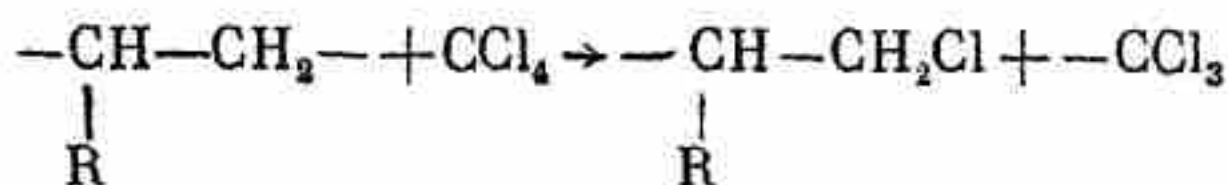
где AB — молекула растворителя.

В случае мономера это можно изобразить так:



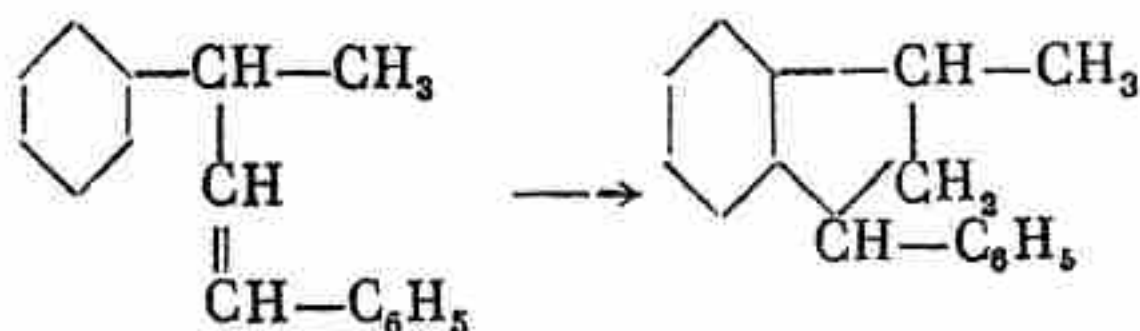
Реакцию с полимером мы приводили выше.

Перенос цепи играет большую роль среди причин обрыва цепи. В частности, этим объясняется более низкий молекулярный вес у полимеров, полученных в растворе, по сравнению с полученными в отсутствие растворителя. Некоторые растворители отличаются особенно большой склонностью к таким реакциям. На примере реакции полимеризации винилацетата в бензоле и стирола в четыреххлористом углероде Медведев^{177, 178} показал, что в этом случае обрыв цепи происходит за счет реакции с растворителем (передача цепей) по схеме



В последнее время эта реакция получила практическое применение для получения низкомолекулярных полимеров винилацетата,¹⁷⁹ стирола,¹⁸⁰ трифторхлорэтилена³⁷ и др. С этой целью полимеризацию проводят в растворе четыреххлористого углерода, хлороформа и т. п.

Некоторые ученые считают, что растущая макромолекула стирола может остановиться в росте вследствие образования небольшого цикла на конце цепи. Это наблюдалось в случае дистирола, который при нагревании с серной кислотой превращается в 4-метил-1-фенилгидринден:¹⁸¹



Следует также иметь в виду возможность обрыва цепей вследствие стереохимических причин, если у двойной связи имеются большие заместители, подобно тому как это наблюдали Коршак и Самплавская в случае α, α -дифенилэтилена.¹⁷

Для термодинамической и кинетической характеристики отдельных этапов реакции полимеризации необходимо знать величину констант отдельных этапов реакции (K_1 , K_2 , K_3 и т. д.), их энергии активации, а также вероятность отдельных способов обрыва цепи. В табл. 23 приведены некоторые данные, опубликованные в литературе.

Таблица 23

Термодинамические и кинетические характеристики отдельных этапов полимеризации

Наименование соединения	E_1	K_1	E_2	K_2	E_3	K_3	E_4	K_4	Литература
Стирол (25°, на свету 3000—4000 Å)	—	$6.0 \cdot 10^{15}$	—	4.5	—	0.0013	$1 \cdot 10^5$	66	111
Бутадиен	23—25 кал/мол	—	5	—	5	—	—	67	111

6. КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Рассмотрим вкратце, как выглядит процесс полимеризации на всем его протяжении в зависимости от протекания отдельных элементарных его этапов. Марк¹⁸² указывает на следующие пять важнейших примеров.

Если реакция протекает сравнительно медленно за счет лишь одной активной молекулы, то кинетическая картина мономолекулярного процесса изображается кривой, приведенной на рис. 35. С течением времени скорость реакции в этом случае плавно понижается.

Если в начальной стадии имеется большое количество активных центров, то скорость реакции пропорционально возрастает. На рис. 36 изображена кривая в случае трех активных центров. Но обычно активные центры возникают не все сразу, а постепенно, причем этот процесс происходит вначале особенно медленно. В результате появляется индукционный период. На рис. 37 изображена кривая для только что рассмотренного случая, если активные центры возникают через равные промежутки времени. В этом случае мы получаем совсем иное распределение цепей по их величине, чем в предыдущем. Здесь цепи будут трех различных размеров, так как различно время их роста.



Рис. 35. Кривая медленного мономолекулярного процесса полимеризации



Рис. 36. Кривая быстрого процесса полимеризации

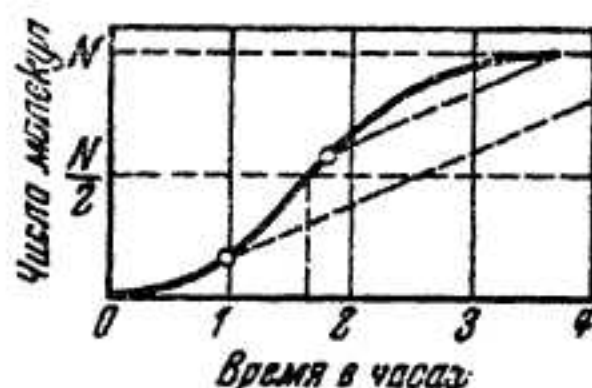


Рис. 37. Кривая быстрого процесса полимеризации с индукционным периодом



Рис. 38. Кривая процесса полимеризации с обрывом цепи



Рис. 39. Кривая процесса полимеризации с быстрым обрывом цепи

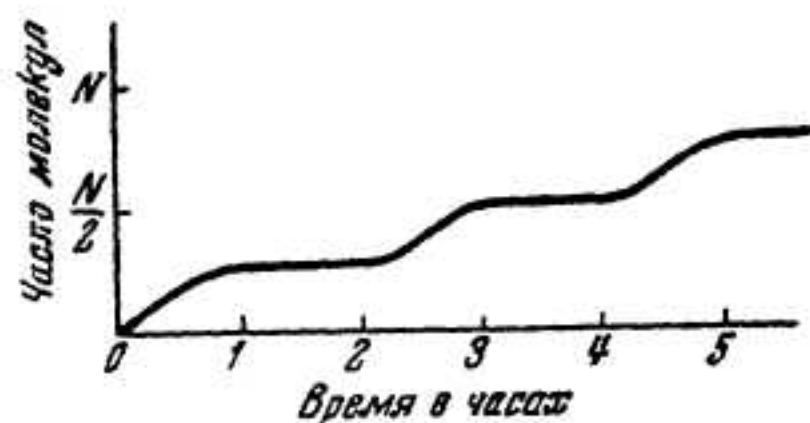


Рис. 40. Кривая процесса полимеризации с медленным обрывом цепи

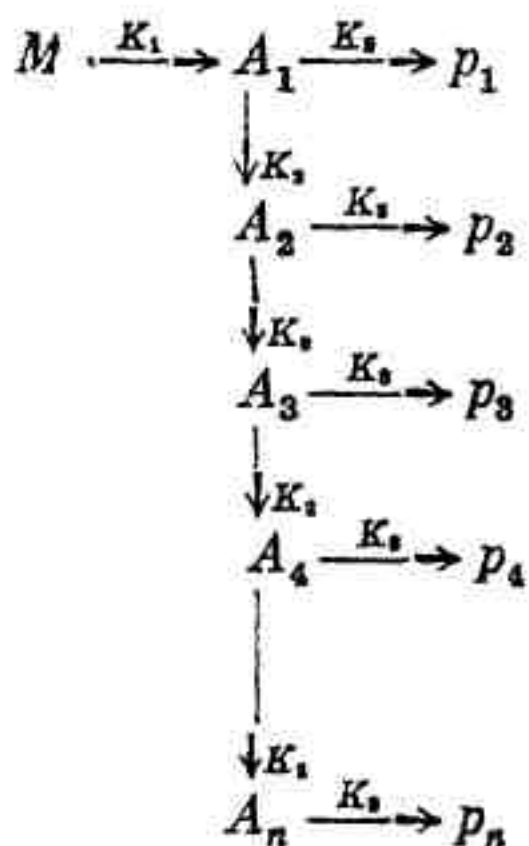
До сих пор не учитывалось влияния обрыва цепи. Если учесть этот процесс, то кривая рис. 35 примет совсем иной вид. На рис. 38 изображен ход процесса, если скорость обрыва велика. В этом случае возникает не длинная цепь, а лишь короткие молекулы (димеры, тримеры и т. п.).

Подобно этому, если учесть обрыв цепи для трех активных центров, то в случае быстрого обрыва получается кривая, изображенная на рис. 39.

Если же обрыв цепи будет медленной реакцией, то кривая будет иметь вид, изображенный на рис. 40.

Рассмотренные простейшие случаи дают элементарное представление о том, какие особенности кинетических кривых могут иметь место при изучении реальных процессов полимеризации.

Из этих примеров видно, что кинетическая кривая, если она сопровождается знанием распределения полимера по молекулярным весам, может явиться вполне достаточным материалом для того, чтобы составить себе картину механизма всех этапов исследуемого случая полимеризации. Для большей наглядности можно показать эту связь при помощи такой схемы:



где M — мономер; A — активные цепи; p — полимеры; K_1 , K_2 , K_3 — соответственно константы скорости иницирования, роста и обрыва цепи.

Длина цепи N , или средняя степень полимеризации, зависит от трех скоростей K_1 , K_2 и K_3 , от концентрации мономера и ка-

тализатора и может быть выражена в общем виде следующим образом:¹⁷⁶

$$N \sim \frac{(K_2)^n}{(K_1)^m (EK_3)^s} \cdot \frac{[M]^2}{[C]^t [I]^u}, \quad (I)$$

где M , C и I — концентрация мономера, катализатора и ингибитора, а значения n , m , r , s , t , и u — лежат между 1/2 и 3 в зависимости от механизма. Из уравнения (I) следует, что возрастание концентрации катализатора C или его каталитической активности K приведет к коротким цепям; так же действует возрастание скорости реакции обрыва и концентрация ингибитора. Под ингибитором подразумевается любое вещество, реагирующее с растущей цепью, обрывая ее.

Начальная скорость полимеризации K выражается так:

$$K = \frac{(K_1)^m (K_2)^n}{(EK_3)^s} \frac{[M]^2 [C]^t}{[I]^u}. \quad (II)$$

7. СПОСОБЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Как уже указывалось, для начала реакции полимеризации, в большинстве случаев, необходимо активирование мономера. Это достигается либо прямым сообщением необходимой энергии освещением, нагреванием, действием электрического разряда, воздействием α -частиц, либо применением катализаторов или инициаторов. Нередко имеет место комбинирование обоих способов.

Фотополимеризация начинает приобретать все большее значение при исследованиях в области полимеризации.^{50, 54, 58, 59, 187, 188, 189} Это объясняется тем, что степень освещения легко регулировать и дозировать и поэтому можно получать сравнимые и воспроизводимые условия полимеризации, что особенно важно при выяснении сравнительной полимеризационной способности различных соединений.

Обычно применяют освещение ртутной лампой. Для большей точности пользуются светофильтрами, выделяя более узкую часть излучения. Полимеризуемое вещество помещают в кварцевый сосуд, заполненный азотом или другим инертным газом, не содержащим кислорода. Это необходимо потому, что для многих веществ кислород является катализатором или ингибитором полимеризации.

Таким методом полимеризуют стирол,^{50, 54, 58, 59, 188} метилметакрилат¹⁸⁹ и винилацетат.

Багдасарьян¹⁸⁷ подробно исследовал фотополимеризацию винилацетата и нашел, что скорость полимеризации пропорциональна корню квадратному из интенсивности падающего света.

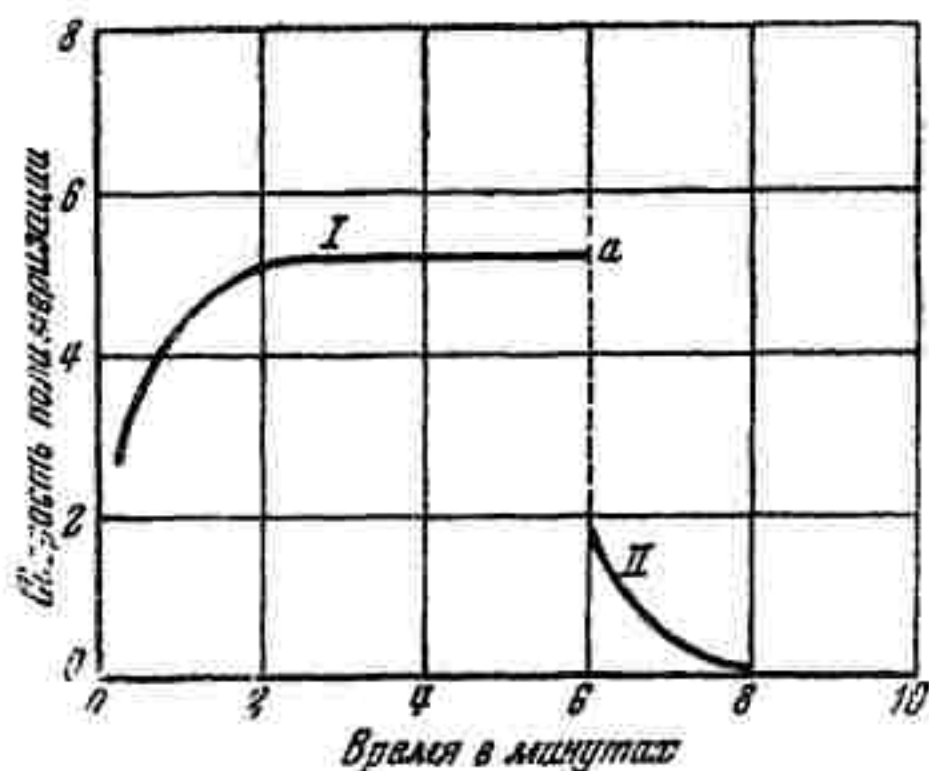


Рис. 41. Скорость фотохимической полимеризации бутадиена²⁷¹:

I — при освещении;
a — освещение прекращено;
II — в темноте

Аллильные группы при этом почти не затрагиваются.

Энергия активации оказалась равной 6.5 ккал. Длина цепи поливинилацетата пропорциональна концентрации мономера и не зависит от интенсивности падающего света. Ингибиторы (резорцин и гидрохинон) снижают скорость полимеризации и укорачивают длину цепи. При освещении аллилметакрилата ультрафиолетовыми лучами в присутствии перекиси бензоила происходит избирательная полимеризация метакрильных групп и получается растворимый полимер.¹⁸⁰

Фотополимеризация винилацетата²⁷²

Навеску винилацетата в открытой чашке Петри помещают в шкаф, освещаемый ртутно-кварцевой лампой. Время от времени берут пробы из чашки и испытывают их растворимость в спирте. Как только растворимость уменьшится, полимеризацию прекращают. Полученный поливинилацетат представляет собой бесцветную прозрачную массу. Выход 98% по весу.

Термическая полимеризация является наиболее распространенным способом получения высокополимеров. Как и у всех химических процессов, скорость реакции полимеризации увеличивается при повышении температуры. Одновременно с этим понижается молекулярный вес полимера. Подробнее эти особенности термополимеризации будут рассмотрены ниже (стр. 151).

Лебедев¹⁹¹ первый открыл способность бутадиена к термополимеризации и изучил этот процесс при 150°.

Подробное кинетическое изучение реакции полимеризации бутадиена в гомогенной среде в отсутствие кислорода было проведено Мамонтовой, Абкиным и Медведевым.¹⁹²

Валлинг и Бриггс изучали полимеризацию метилметакрилата в условиях, исключающих следы катализаторов и ингибиторов.¹⁹³ При 131° реакция имеет скорость 0.125% в час, что соответствует лишь 0.001 скорости полимеризации стирола. Энергия активации 16 ккал/мол. Энергия активации начала 22 ккал/мол. Средняя кинетическая цепь равна 3 мин., но полимерные цепи меньше вследствие передачи. Константа передачи для гидрохинона равна 0.01 .

Следует отметить, что изучение термополимеризации в чистом виде представляет очень трудную задачу, так как необходимо устранить возможное влияние катализаторов и ингибиторов. Среди них особенно существенным является присутствие даже ничтожных следов кислорода. Так, Медведев и Цейтлин показали, что уже при 70° стирол легко окисляется кислородом.¹⁹⁴ Талмуд, Гальдинг и Альдакушкин¹⁹⁵ обнаружили, что кислород воздуха окисляет бутадиен, образуя перекись, которая и является инициатором при эмульсионной полимеризации бутадиена по содовому способу. Следовательно, кислород может являться и катализатором реакции полимеризации и ингибитором, так как он легко реагирует со свободными радикалами и таким образом обрывает растущие цепи.

Термическая полимеризация стирола ^{48,55}

В стеклянную толстостенную трубку, запаивную с одного конца, помещают навеску стирола, стараясь занять не более половины объема трубки. Затем другой конец трубки запаивают на паяльной горелке и помещают трубку в сушильный шкаф, нагретый до 170° . Нагревают в течение $3-4$ час., затем трубке дают охладиться и осторожно вскрывают ее. Получается твердый прозрачный бесцветный полистирол с т. пл. $85-90^{\circ}$. Выход 98% по весу.

Электрический разряд как средство иницирования полимеризации был исследован рядом авторов. Однако во всех исследованных случаях образуются главным образом низкомолекулярные соединения (димеры и тримеры).

Бертело¹⁹⁶ нашел, что ацетилен полимеризуется под влиянием тихого электрического разряда, образуя жидкие и твердые продукты.

Демьянов и Прянишников,¹⁹⁷ а также Прянишников¹⁹⁸ исследовали полимеризацию изобутилена и бутилена; Рубановский исследовал полимеризацию бутадиена.¹⁹⁹

Щукевич¹⁹⁹ наблюдал полимеризацию этилена под влиянием тихого электрического разряда и нашел, что 95% исходного вещества превращается в смесь полимерных продуктов.

Андреев²⁰⁰ нашел, что под влиянием тихого разряда этилен, пропилен и бутилен наряду с полимеризацией (образуя главным образом димеры) расщепляются.

Электронные лучи в качестве инициатора полимеризации испытывались в случае ацетилен.

При действии медленных электронов на ацетилен образуется твердый купреноподобный полимер.²⁰¹

Полимеризация ацетилен происходит также под действием катодных лучей.^{202,203} При этом образуется твердое желтоватое вещество, поглощающее кислород.

Облучение α -частицами оказалось довольно эффективным методом полимеризации пропилена, бутадиена, винилацетилена и других олефинов.²⁰⁴

Полимеризацию ацетилен под влиянием α -частиц изучали многие ученые.²⁰⁵

Электромагнитное поле высокой частоты также оказалось способным вызывать полимеризацию; так, ацетилен быстро полимеризуется в электромагнитном поле высокой частоты, образуя светложелтый порошок.²⁰⁷

Шорыгина и Петрова²⁰⁵ исследовали влияние токов высокой частоты на полимеризацию стирола. Они нашли, что токи с дециметровыми волнами действуют положительно; полистирол получается с большим молекулярным весом и с лучшим выходом (в 3—4 раза), чем при полимеризации в тех же условиях, но без применения УВЧ. Напротив, токи с метровыми волнами действуют только как источник тепловой энергии. При этом отмечено, что ингибирующее действие кислорода на процесс полимеризации стирола весьма усиливается в поле высокой частоты.

Каталитическая полимеризация. В некоторых случаях полимеризация протекает самопроизвольно, однако, как правило, применяют катализаторы или инициаторы, при помощи которых можно управлять процессом полимеризации, изменяя их количество и природу.

В качестве катализаторов для процессов полимеризации предложено большое число химических элементов и их соединений:⁸³ *металлы*: щелочные¹¹⁰ и щелочноземельные, медь, железо, платина; *кислоты*: серная, уксусная, соляная, плавиковая, фосфорная; *галогениды*: алюминия, бора, цинка,

сурьмы, олова, меди; окислительные агенты: перекиси и гидроперекиси кислот; окислы: кремния, алюминия (флоридин), меди, железа, цинка, марганца, молибдена; персоли: персульфат калия и т. п., а также металлоорганические соединения, активированный уголь, органические основания и многие другие вещества.

Как видно даже из этого краткого перечня важнейших групп соединений, предложенных в качестве катализаторов, между ними очень мало общего и естественно, что выбор того или иного из них определяется чаще всего условиями проведения процесса полимеризации. Так, при полимеризации в растворе необходимо применять растворимый в данной среде катализатор, при полимеризации в газообразном состоянии можно воспользоваться лишь твердыми окислами и солями металлов или газообразным фтористым бором и т. д.

Большое применение в технике имеют щелочные металлы для полимеризации диенов, а при эмульсионной полимеризации виниловых и диеновых соединений употребляются перекиси минеральных и органических кислот.

Несмотря на столь большое разнообразие катализаторов общим принципом их действия является понижение энергии активации процесса полимеризации. В зависимости от природы катализатора и условий полимеризации могут быть различные схемы активирующего действия катализатора. Несомненно, что активирование в газовой фазе над твердыми катализаторами будет протекать иначе, чем в жидкой фазе с растворенным катализатором. Общей схемой активирования является образование нестойкого и легко распадающегося комплекса мономера с катализатором. На рис. 42 приведена типичная кривая полимеризации бутадиена по данным Абкина и Медведева.²²⁶

Можно представить, что катализаторы приводят к активации двух типов, катионоидной (I) или анионоидной (II).²⁰⁸

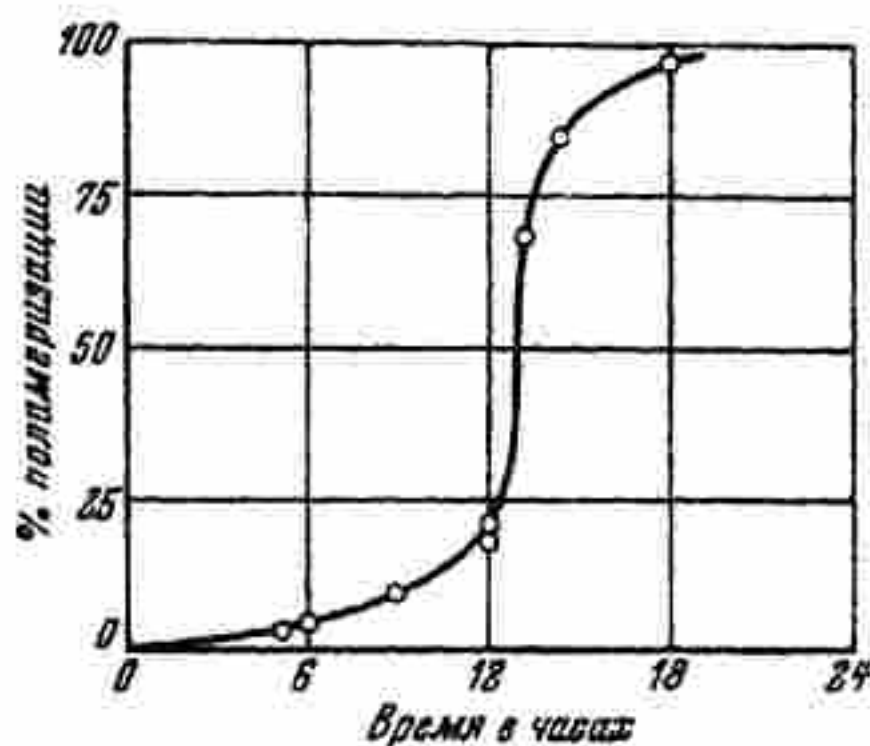
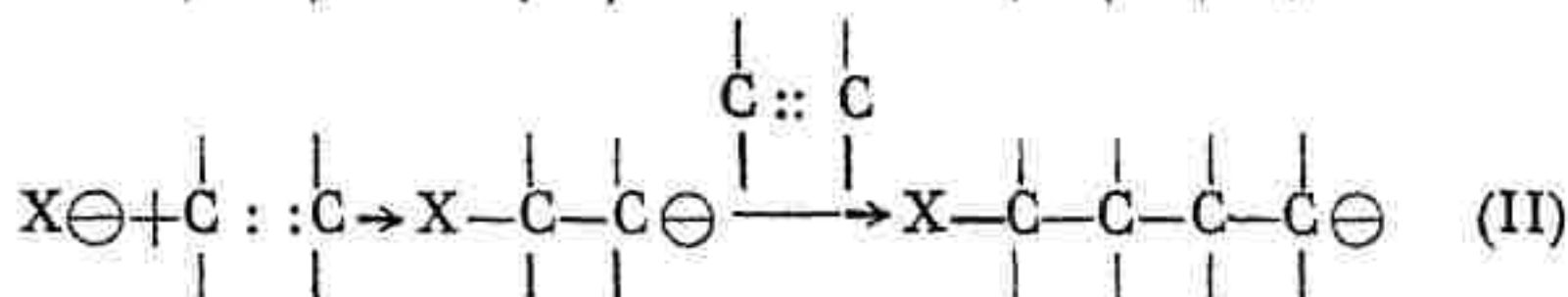
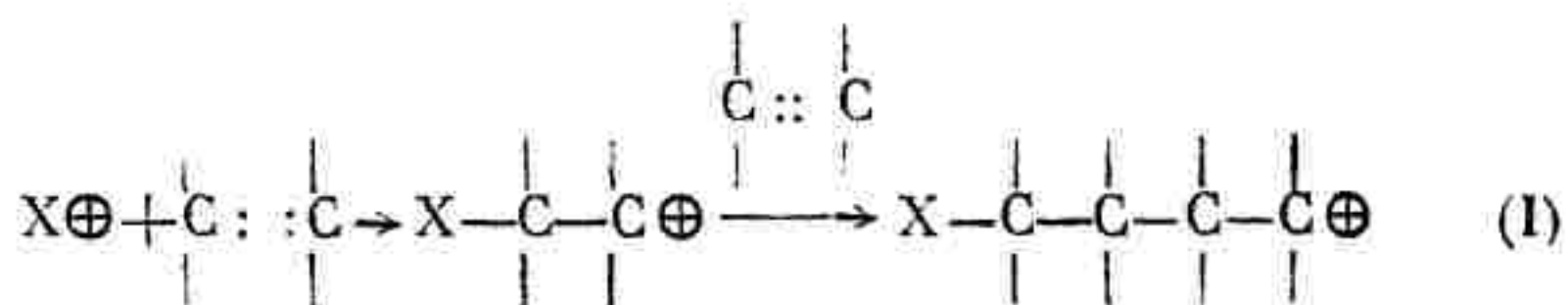


Рис. 42. Зависимость полимеризации бутадиена натрием от времени при 35°C



Найдено, что скорость реакции полимеризации прямо пропорциональна концентрации катализатора.^{172,173}

Возможные схемы механизма действия для некоторых катализаторов были уже рассмотрены ранее.

Следует также отметить, что катализаторы не входят в состав молекулы высокополимера, чем они принципиально отличаются от инициаторов.

Полимеризация сольвентнафты под влиянием хлористого алюминия

В колбу емкостью 500 мл помещают 100 г сольвентнафты, очищенной промыванием щелочью, крепкой серной кислотой и перегонкой (т. кип. 150—210°), и при охлаждении водой небольшими порциями прибавляют 4 г хлористого алюминия. Происходит бурная реакция полимеризации, заканчивающаяся через 45—60 мин. Конец реакции определяется по прекращению повышения температуры реакционной смеси. Затем полученный продукт нагревают 2 часа на водяной бане и промывают сначала слабым раствором щелочи, а затем водой до нейтральной реакции массы на лакмусовую бумажку. Нейтрализованную массу переносят в колбу Вюрца и отгоняют, нагревая до 240° на сетке или песчаной бане, все летучие примеси. Расплавленную массу выливают на лист железа и дают остыть. Получается твердая темнокоричневая смола с температурой каплепадения по Убеллоде около 80°. Выход около 30 г.

Иницированная полимеризация протекает в присутствии инициаторов, которые в процессе реакции распадаются и их осколки входят в состав образовавшегося высокополимера в виде конечных групп (см. стр. 136). Как указывает Медведев, общим принципом действия веществ этой группы является способность образовывать свободные радикалы путем диссоциации или в результате распада.²⁴⁷

Свободные радикалы, образующиеся при распаде перекисей, очень активны и способны вступать в реакцию с различными органическими соединениями.²⁰⁹

К группе инициаторов относятся: перекиси и гидроперекиси (перекись бензоила,²⁴⁸ перекись тетралина,²⁷¹ перекись водорода и др.), диазосоединения (диазоаминобензол^{203,210} и др.): гексаарилэтаны (гексафенилэтан, динитрил тетрафенилэтантарной кислоты²²⁵) и т. п.

Этот вид инициирования полимеризации является наиболее употребительным как в промышленной, так и в исследовательской практике. Изменение количества инициатора (рис. 43) оказывает влияние на молекулярный вес высокополимера, а также на скорость реакции.²²⁷ Существенна также и природа инициатора. Так, скорости полимеризации бутадиена, стирола и акрилонитрила в присутствии 1% перекиси бензоила относятся, как 1 : 500 : 100 000, а в присутствии 1% диазоаминобензола, как 1 : 3 : 25.¹²²

Найдено, что скорость реакции пропорциональна корню квадратному концентрации инициатора^{210, 211, 172} (рис. 44, 45).

Скорость исчезновения мономера выражается следующим уравнением:¹⁷³

$$d[M]/dt = K_p[RM_1^*][M],$$

где $0 \leq x \leq n$. Если скорость реакции активных радикалов

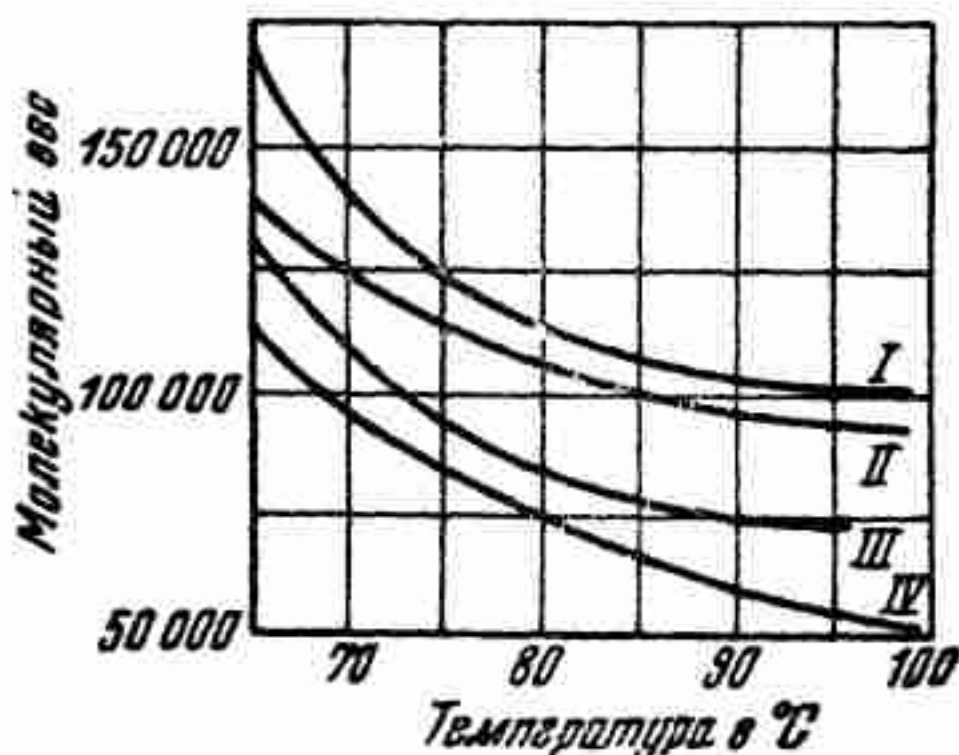


Рис. 43. Зависимость молекулярного веса полиметилметакрилата от количества инициатора:

- I — без инициатора;
- II — с 0.1% перекиси бензоила;
- III — с 0.5% перекиси бензоила;
- IV — с 1.0% перекиси бензоила

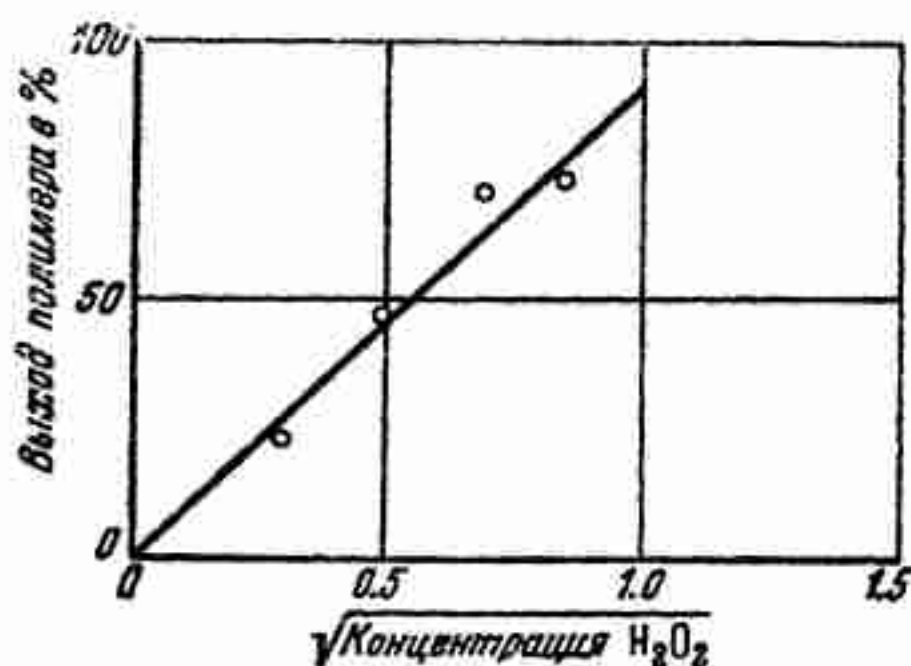


Рис. 44. Выход полибутадиена в зависимости от концентрации катализатора (перекись водорода)

(K_i и K_p) является большой по сравнению с их скоростью образования, то скорость реакции должна быстро стремиться к пределу:

$$\frac{d[RM_x^*]}{dt} = K_a [\text{катализатор}] = - \frac{d[RM_x^*]}{dt} = K_c [RM_x^*]$$

и, заменив

$$[RM_x^*] = \sqrt{\frac{K_a [\text{катализатор}]}{K_c}},$$

получим:

$$-\frac{dM}{dt} = \frac{K_p K_a^{1/2}}{K_c^{1/2}} [\text{катализатор}]^{1/2} [M] = K [\text{катализатор}]^{1/2} [M].$$

8. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Реакция полимеризации неопредельных соединений очень чувствительна к действию различных физических и химических факторов, под влиянием которых может происходить ускорение

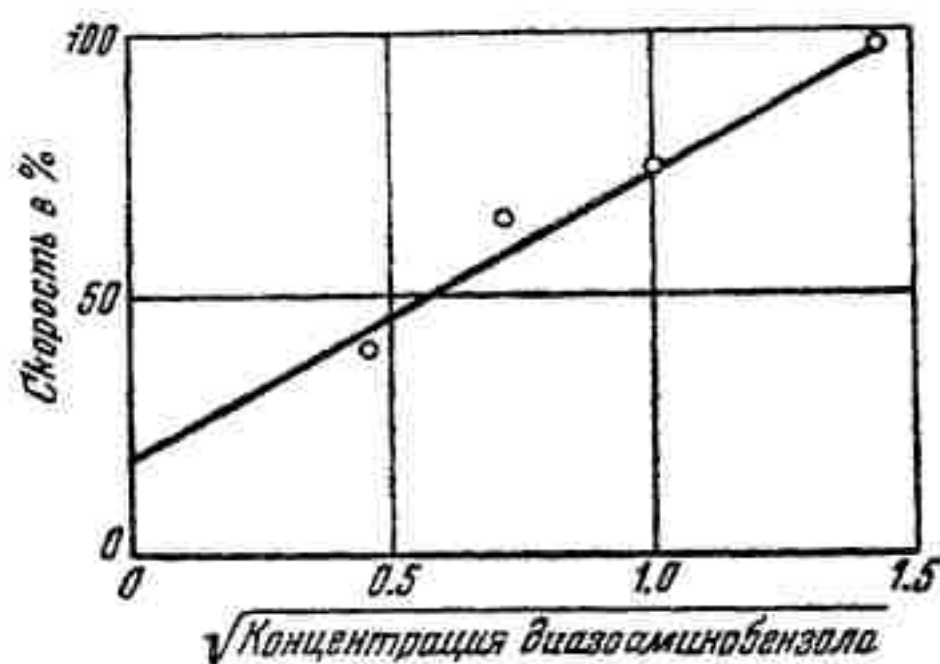


Рис. 45. Скорость полимеризации бутадиена в эмульсии в зависимости от концентрации диазоаминобензола

или замедление процесса роста цепи. Важнейшими факторами, влияющие на которые мы рассмотрим подробнее, являются температура, давление, концентрация мономера, а также присутствие различных примесей и особенно ингибиторов, регуляторов и стабилизаторов.

Температура.

Как и у всех химических реакций, скорость полимеризации большинства соединений увеличивается при повышении температуры. Для иллюстрации на рис. 46 приведены кривые скорости полимеризации бутадиена при различных температурах, составленные по данным Лебедева,²¹² Коблянского²¹³ и Хохловкина.²¹⁴

Особенно важно отметить влияние температуры на величину молекулярного веса образующегося полимера. Общим правилом является повышение молекулярного веса при понижении

температуры реакции. Это происходит вследствие того, что при повышении температуры увеличивается число активных

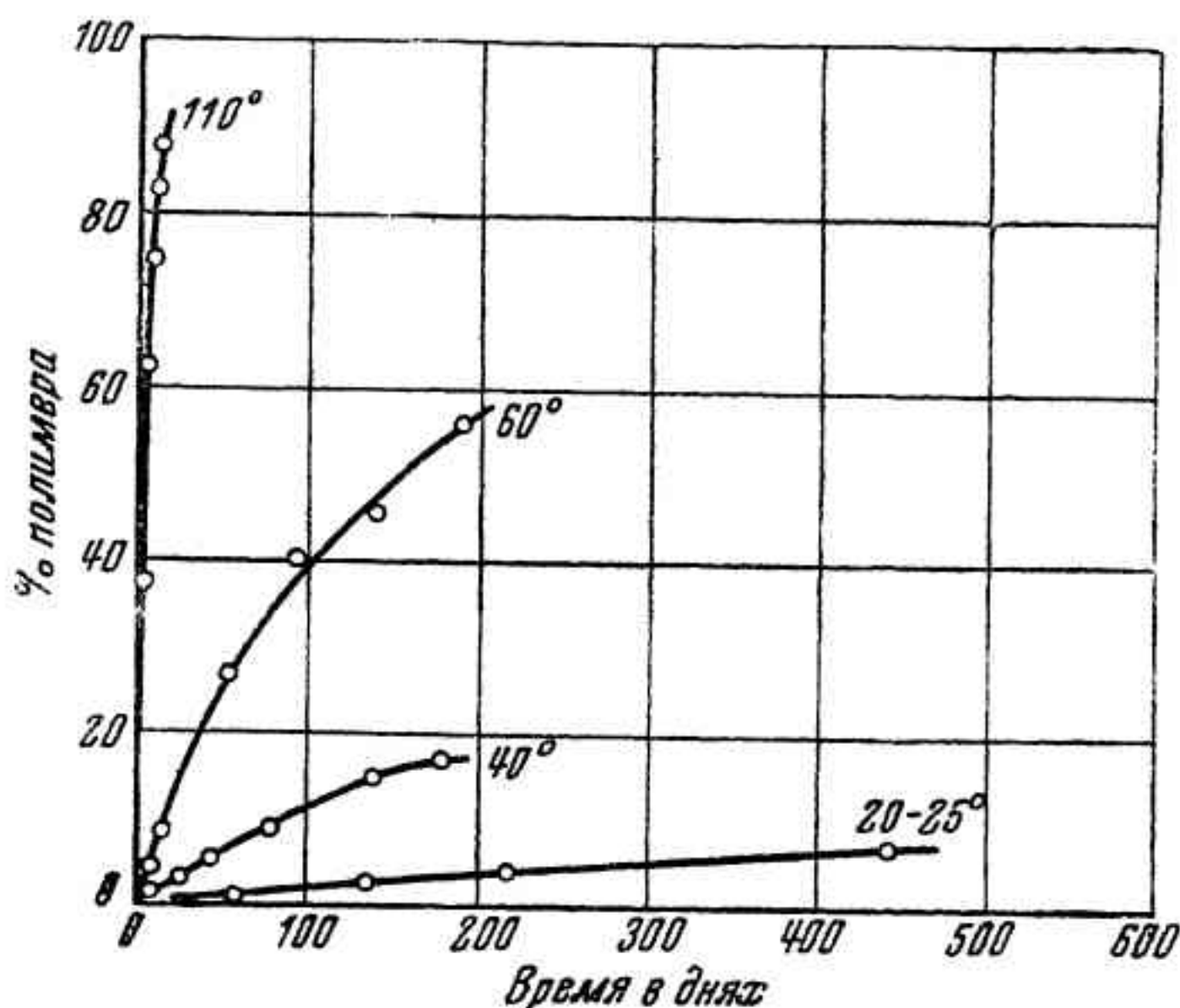


Рис. 46. Термополимеризация бутадиена при различных температурах (20—110°) как функция времени

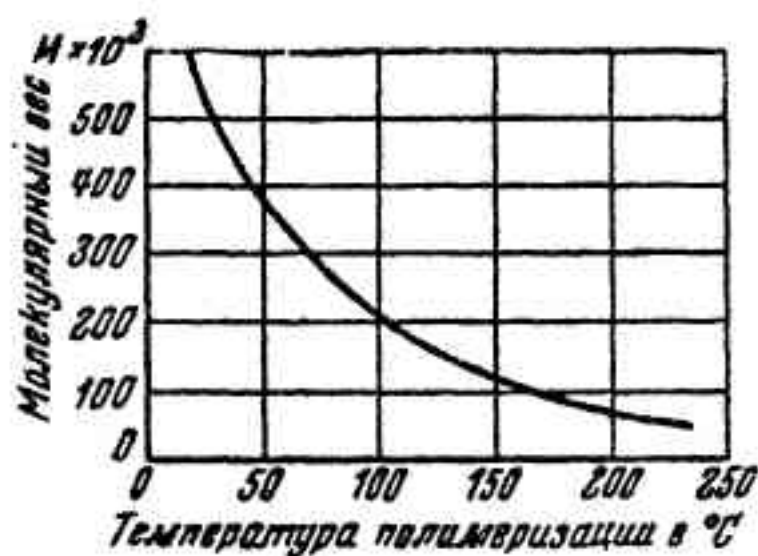


Рис. 47. Зависимость молекулярного веса полистирола от температуры полимеризации

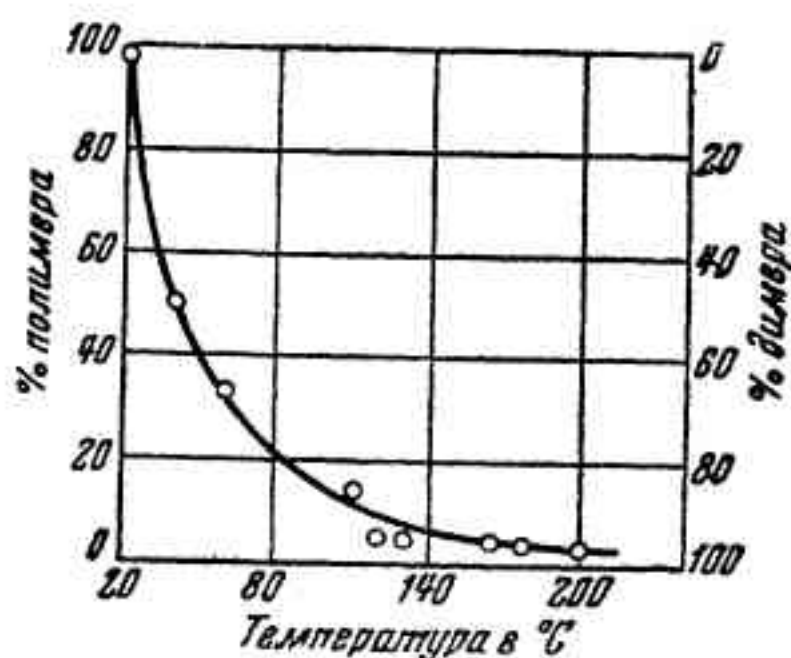


Рис. 48. Влияние температуры полимеризации на отношение выходов полимера и димера

центров и наряду с этим возрастает скорость реакции обрыва цепей вследствие увеличения скорости движения молекул,

а также за счет всевозможных превращений в низкомолекулярные вещества. Медведев и Цейтлин¹⁹⁴ нашли, что молекулярный вес полистирола возрастает с понижением температуры. Шульд и Хуземан²¹⁵ нашли, что молекулярный вес полистирола изменяется в зависимости от температуры в соответствии с уравнением: $M = Ke^{\frac{5700}{RT}}$. На рис. 47 показана найденная ими зависимость молекулярного веса полистирола от температуры.

Любопытный пример представляет бутадиев, у которого при возрастании температуры полимеризации падает выход полимера и растет выход димера. На рис. 48 изображена кривая выходов полимера бутадиев с изменением температуры по данным Лебедева²¹² и Хохловкина.²¹³

Особенно интересными примерами являются изобутилен и α -метилстирол, которые дают высокополимеры лишь при очень низких температурах. Изобутилен полимеризуется только при -80° , а α -метилстирол при -130° .⁶⁰

Известно, что средняя длина цепи полимера уменьшается с повышением температуры полимеризации. Это означает, что с повышением температуры скорость обрыва растет быстрее, чем скорость роста цепи, т. е. обрыв требует большей энергии активации. Можно принять, что энергия активации самого быстрого обрыва больше чем 5 кал.²¹⁶ Так как скорость реакции обрыва определяет не только рост основной цепи, но также рост разветвлений, то ясно, что очень малые перемены в физических условиях могут сильно изменить свойства полученного полимера.

Д а в л е н и е. Повышение давления значительно увеличивает скорость полимеризации и снижает температуру, при которой идет реакция. Рядом исследователей это было установлено для давлений до 12 000 атм. Так, дивинил при 7000 атм и 48° полимеризуется на 95 % через 46 час., а при 61° — через 19 час., в то время как при 1 атм для этого необходимо несколько сот дней.²¹⁸

Зелинский и Верещагин²¹⁹ изучали полимеризацию циклогексена и винилциклогексена под давлением 1000—3000 атм и получили твердый полимер винилциклогексена, который при обычном давлении постепенно деполимеризовался.

Верещагин, Деревицкая и Роговин²²⁰ нашли, что процесс полимеризации метилметакрилата при давлении 3000 атм происходит в 3—6 раз быстрее и дает продукты с молекулярным весом, большим в 2 раза, чем получаемые при обычном давлении. Они нашли, что при этих условиях гидрохинон не препятствует полимеризации метилметакрилата.

Влияние давления объясняется тем, что оно способствует более частому столкновению растущей цепи с мономером и по-

этому происходит ускорение процесса и увеличение молекулярного веса полимера. В этом случае давление действует в том же направлении, как и увеличение концентрации мономера.

Концентрация мономера. При полимеризации в растворе обычно имеет место уменьшение скорости реакции и молекулярного веса полимера. Это явление было установлено Штаудингером в случае полимеризации винилацетата в бензольном растворе,²²¹ а также этилакрилата в растворе бутилацетата.²²² Это же наблюдалось и в случае индена в бензольном растворе.²²³ Чем меньше концентрация раствора, тем меньше молекулярный вес получающегося полимера. В случае стирола средний молекулярный вес полимера изменяется, как корень квадратный концентрации мономера.²¹⁵ По своей активности в отношении стирола растворители можно расположить в следующий ряд:²²⁴

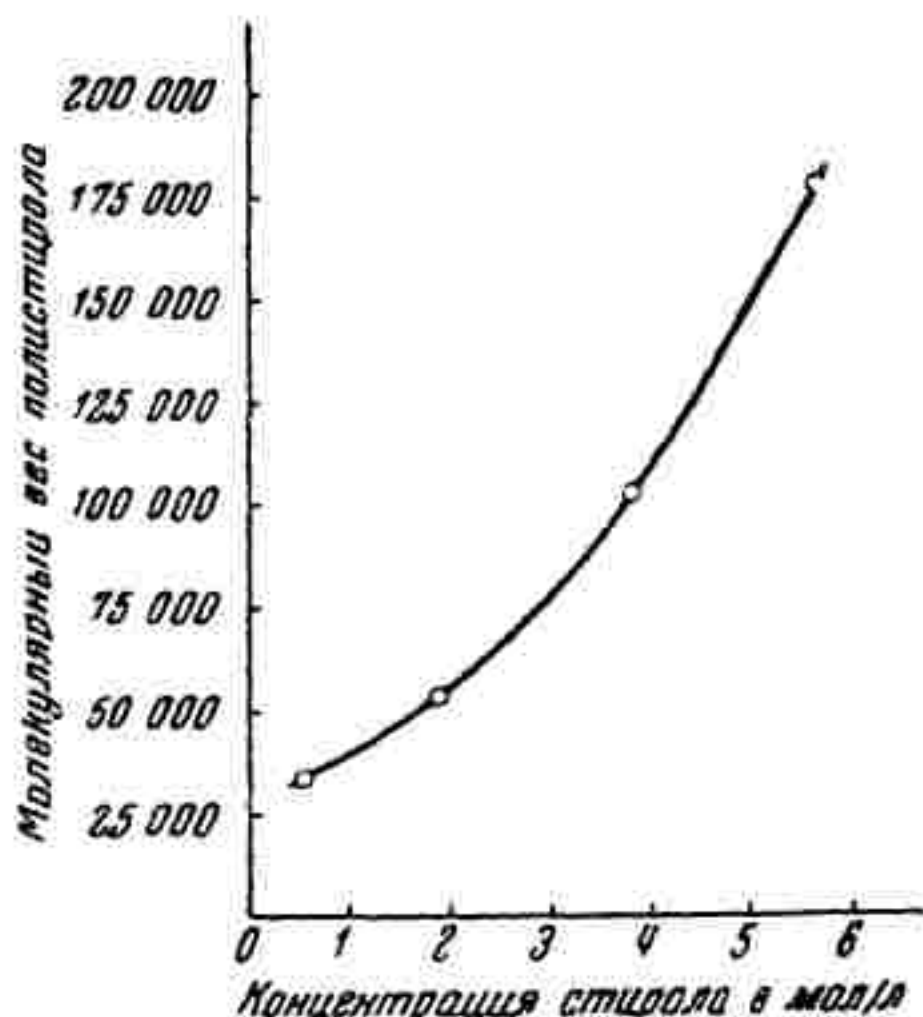
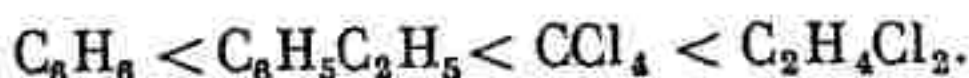


Рис. 49. Зависимость молекулярного веса полистирола от концентрации мономера



Природа-растворителя сильно влияет на достижимую величину молекулы;²²⁷ так, 20%-ные растворы метилметакрилата при 65° без катализатора дают полимер различного молекулярного веса в зависимости от растворителя: в диоксане он равен 37 000, в ацетоне — 75 000, в метиленхлориде — 78 000, в бензоле — 95 000, в смеси метилового спирта и воды (1 : 1) — 166 000. В последнем случае влияние растворителя сказывается меньше всего потому, что полимер не растворим в этой смеси.

На рис. 49 показана зависимость молекулярного веса полистирола от концентрации мономера в толуоле.²¹⁵ С понижением концентрации мономера уменьшается также и скорость реакции полимеризации.

На рис. 50 показана зависимость скорости полимеризации бутадиена от концентрации раствора, установленная Абкиным и Медведевым.²²⁶

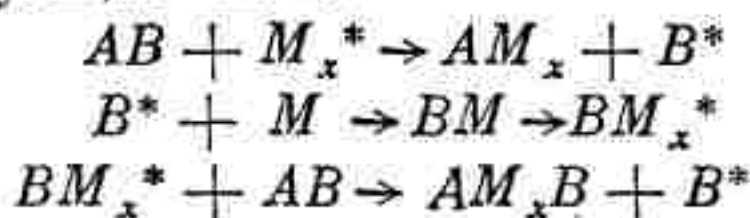


Рис. 50. Скорость полимеризации бутадиена в растворе, в зависимости от концентрации:

- 1 — концентрация катализатора 0.065 N;
 2 — концентрация катализатора 0.019 N;
 3 — концентрация катализатора 0.065 N в сосуде с поверхностью вдвое большей

Понижение концентрации приводит к тому, что уменьшается число столкновений молекул мономера с растущими активными центрами. Наряду с этим имеет место значительное ускорение реакции обрыва цепей при встрече с молекулами растворителя и стенкой сосуда. Очень усиливается также процесс передачи цепей при столкновении молекул растворителя и растущих цепей, что приводит также к укорочению

цепей. Обычно удается доказать, что в состав цепи полимера, полученного в растворе, входят осколки молекулы растворителя по следующей схеме:



где AB — молекула растворителя.

Ввиду этого влияние различных растворителей неодинаково: одни из них более активны, другие менее. Обычно употребляются для получения низкомолекулярных полимеров такие активные растворители, как четыреххлористый углерод,³⁷ хлороформ и др.

Примеси. В связи с описанным выше влиянием растворителей необходимо отметить, что присутствие всяких примесей в мономере никогда не бывает безразличным. Примеси вредны даже в малом количестве. Степень вредности определяется их реакционной способностью в отношении тех активных атомов и групп, которые возникают в процессе полимеризации.

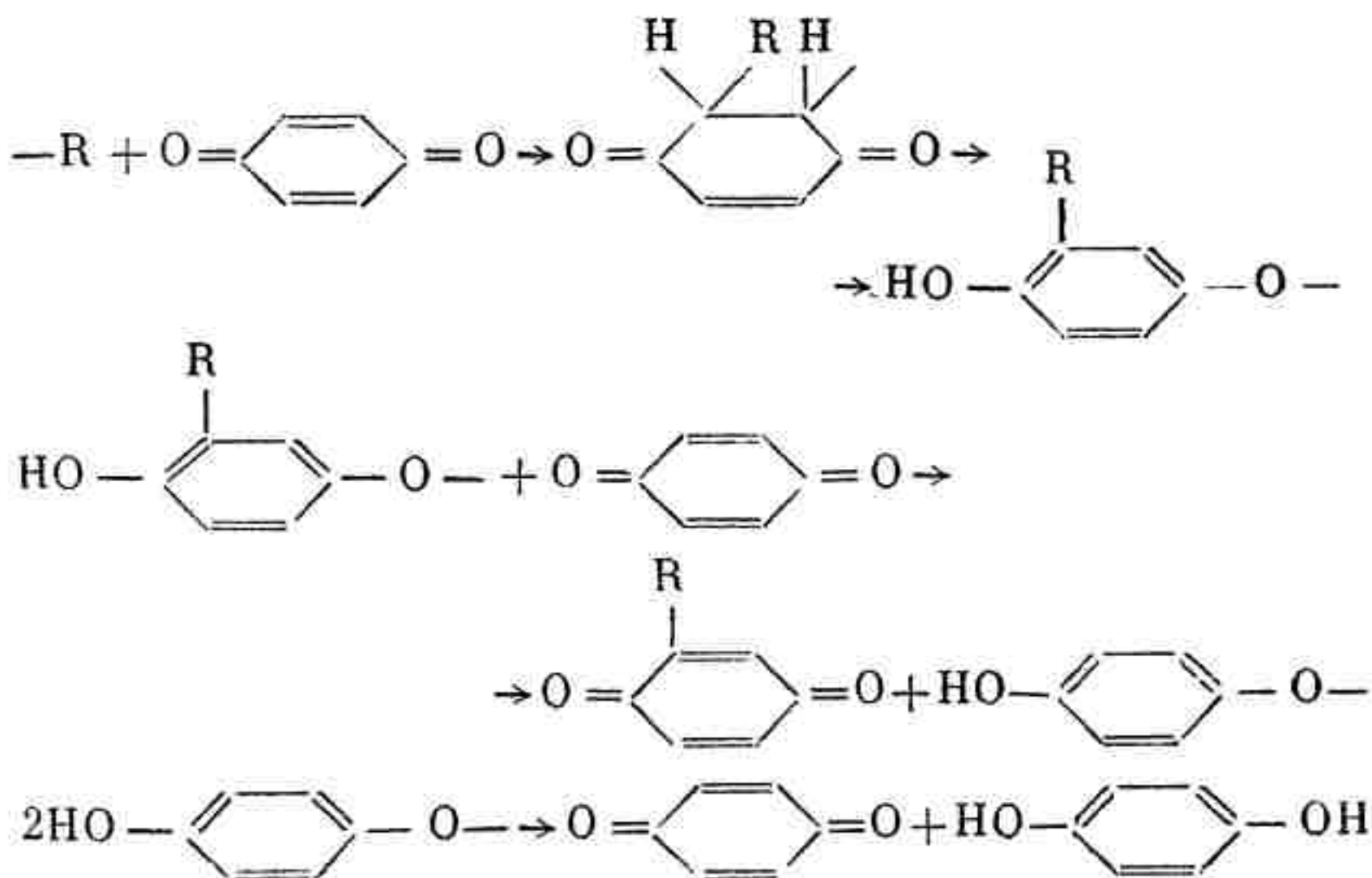
Бызов, Лурье и Игнатюк,²²⁸ а также Догадкин²²⁹ с сотрудниками показали, что те же самые катализаторы, кото-

рые полимеризуют бутадиен, полученный из керосина, не действуют на бутадиен, полученный, по Лебедеву, из спирта. Это, вероятно, происходит из-за следов специфических загрязнений, присутствующих в каждом из этих продуктов.

Существует целая группа химических веществ, обладающих способностью вступать в реакции с перекисями и свободными радикалами и таким путем прерывать рост цепей и препятствовать полимеризации. Особенности некоторых из них, употребляемых в качестве ингибиторов и регуляторов, мы рассмотрим ниже. Здесь же отметим еще раз, что следует всегда добиваться максимальной очистки исходного мономера.

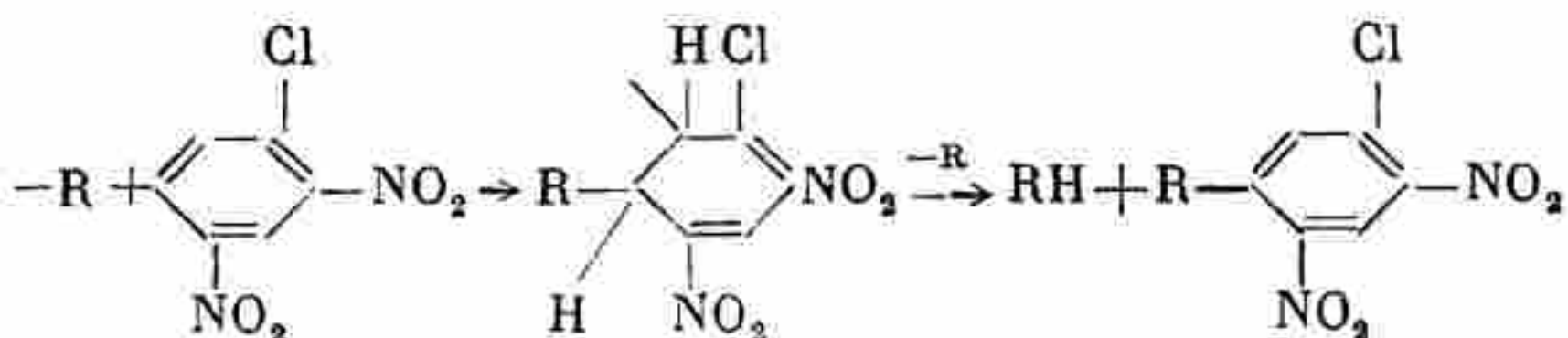
И н г и б и т о р ы. Прекращение полимеризации или ее замедление может происходить в присутствии даже небольших количеств таких веществ, как хинон, гидрохинон, тринитробензол и мн. др. Эти вещества обладают способностью обрывать растущие цепи, превращая активные радикалы в устойчивые соединения с нормальной валентностью конечных атомов. Гидрохинон действует как ингибитор вследствие того, что он, являясь сильным восстановителем, легко отдает свой водород свободным радикалам, перекисям или продукту соединения мономера с перекисью, превращаясь в хинон по схеме $2R\cdot + HO-C_6H_4-OH \rightarrow 2RH + O=C_6H_4=O$. Хинон в свою очередь легко соединяется со свободными радикалами и этим путем обрывает цепи.²²⁴

Для хинона вероятна следующая схема дезактивирования:



Эта схема подтверждается тем, что при нагревании хинона со стиролом,²³⁰ а также при известных реакциях хинона со свободными радикалами, приводящими к образованию замещенных хинонов,²³¹ получается гидрохинон.

В случае 2,4-динитрохлорбензола²³² оказалось, что полистирол содержит остатки этого вещества, что можно объяснить схемой²³³



В соответствии с этим индукционный период в полимеризации прямо пропорционален количеству прибавленного ингибитора, чем доказывается наличие стехиометрических отношений в реакции связывания ингибитора.^{232,234}

Клебанский и Сорокина²³⁵ нашли, что при полимеризации хлоропрена в присутствии больших количеств некоторых ингибиторов (H_2S , S , HSCH_2COOH и др.) реакции не происходит. Если же эти вещества взяты в небольших количествах, то получаются полимеры, содержащие химически связанный сернистый продукт в количестве 0.1—0.2%. В случае тиогликолевой кислоты имеет место образование продуктов следующего состава: $(\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl})_n\text{HSCH}_2\text{COOH}$, где $n=2, 3, 4 \dots 12$.

Применяя небольшие количества тиогликолевой кислоты, можно регулировать молекулярный вес полимера и избегать образования разветвленных цепей, так как регулятор закрывает активные места, препятствуя их дальнейшему росту.

Березан, Добромислова и Догадкин²¹¹ нашли, что ингибиторами полимеризации бутадиена являются фенол, первичные (β -нафтиламин, толуидины) и вторичные (дифениламин) амины и пиперидин в концентрациях около 0.1%. Третичные амины не обладают этой способностью.

Медные соли высших алифатических кислот, растворимые в бутадиене, оказались эффективными ингибиторами в полимеризации бутадиена,²³⁶ так же как и в случае неопрена.²³⁷ Механизм действия медных солей объяснен Лурье.²³⁸

Ниже мы даем обобщенную схему влияния различных факторов в полимеризации по радикальному и каталитическому механизму.²³⁹

Факторы, влияющие на винильную полимеризацию

	Радикальный механизм	Каталитический механизм
Начало цепи и инициационный период	$RCH=CH_2 \rightarrow R\dot{C}H-CH_2-$	$R-CH=CH_2 + \text{Катализатор} \rightarrow$ $\rightarrow R-CH-CH_2$ <p style="text-align: center;"> Катализатор</p>
Рост цепи	$R-CH-CH_2- + RCH=CH_2 \rightarrow$ $\rightarrow R-CH-CH_2-CH-CH_2- \text{ и т. д.}$ <p style="text-align: center;"> R R</p>	<p>(только символически; на самом деле не образуется циклической структуры с катализатором)</p> $R-CH-CH_2- + R-CH=CH_2 \rightarrow$ <p style="text-align: center;"> Катализатор</p> $\rightarrow RCH_2-CH_2-CH-CH_2 \text{ и т. д.}$ <p style="text-align: center;"> R Катализатор</p>
Окончание цепи и передача цепи	$R-CH-CH_2-(CH-CH_2)_n-CH-CH_2+$ <p style="text-align: center;"> R R</p> $+ R\dot{C}H=CH_2 \rightarrow$	$R-CH_2-CH_2-(CH-CH_2)_n-CH-CH_2+$ <p style="text-align: center;"> R Катализатор</p> $+ R-CH=CH_2 \rightarrow$

Таблица 24 (продолжение)	Каталитический механизм	Радикальный механизм	
	$\rightarrow \text{RCH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 (\text{CH} - \text{CH}_2)_n \text{C} = \text{CH}_2$ <p style="text-align: center;">Катализатор</p>	$\rightarrow \text{RCH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 (\text{CH} - \text{CH}_2)_n - \text{CH} - \text{CH}_2$ <p style="text-align: center;">и т. д.</p>	
Температура уменьшает длину цепи	Диссоциация или передача катализатора из комплекса облегчается	Процесс передачи цепи имеет более высоких температурный коэффициент, чем процесс роста цепи	
Разбавление уменьшает длину цепи	Облегчается диссоциация катализатора от полимера, прекращающая рост цепи	$\text{R} - \text{CH} - \text{CH}_2 (\text{CH} - \text{CH}_2)_n - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \text{R}_2'' \rightarrow \text{R} - \text{CH} - \text{CH}_2 (\text{RCH}_2 - \text{CH}_2)_n - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 + \text{R}'\text{CHR}''$ <p style="text-align: center;">↑ Растворитель</p>	
Мол. вес полимера иногда не зависит от процента полимеризации	Механизм передачи цепи имеет тот же порядок, что и механизм распространения цепи	Механизм передачи цепи имеет тот же самый порядок, что и механизм распространения цепи	

9. СПОСОБЫ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

На практике применяют следующие основные способы полимеризации: в блоке, в растворе, в газовой фазе и в эмульсии. Каждый из них имеет свои преимущества и недостатки и находит применение в зависимости от назначения изготавливаемого полимера.

Полимеризация в блоке

В этом случае мономер с добавкой катализатора помещают в форму, где он при нагревании, иногда под давлением, затвердевает, превращаясь в сплошную массу (блок). Таким образом, можно получать готовые изделия, а также плиты и листы. В большинстве случаев эти блоки являются полуфабрикатом. Этот способ применяется для получения прозрачных изделий из стирола и метилметакрилата.

Полимер, полученный таким методом, содержит остатки мономера и катализатора. Он отличается повышенной полидисперсностью и потому большой склонностью к старению, что является результатом затруднений с отводом тепла, выделяющегося при экзотермической реакции.

Полимеризация метилметакрилата²⁷²

Метилловый эфир метакриловой кислоты, к которому добавлено 0.1% перекиси бензоила, помещают в колбу, снабженную обратным холодильником, и нагревают на водяной бане при 60—70° до превращения всей массы в вязкий сироп. Затем этот сиропообразный продукт переливают в пробирки или другие цилиндрические или прямоугольные сосуды и нагревают их в термостате, постепенно повышая температуру с 70 до 100° до тех пор, пока содержимое сосудов не превратится в твердую, прозрачную стекловидную массу, по форме соответствующую сосуду.

Полимеризация винилацетата

Винилацетат (т. кип. 71—72°) помещают в круглодонную колбу с боковым тубусом, снабженную обратным холодильником, и, добавив 0.1% перекиси бензоила, нагревают на водяной бане при 70—75° в течение 6—8 час.

Полимеризация в растворе²⁷²

Этот способ можно осуществить в двух вариантах. В первом случае применяют растворитель, в котором хорошо растворяется образующийся полимер (лаковый способ). В результате получается раствор полимера (лак). Процесс проводят, растворяя мономер и катализатор и затем нагревая для завершения реакции. Образовавшийся раствор выливают в жидкость, не растворяющую полимер, который и выпадает в осадок. После

промывки и сушки получают конечный продукт. Продукт получается более равномерный в отношении полидисперсности, но, как правило, более низкомолекулярный. При этом способе возможно более точное поддержание температуры за счет поглощения тепла растворителем и снижения скорости процесса.

Причины более низкого молекулярного веса у полимеров, полученных в растворе, заключаются в обрыве цепей под влиянием растворителя, как это было подробно изложено ранее. Особенное значение этот способ приобретает для получения низкомолекулярных полимеров. В качестве растворителей употребляют четыреххлористый углерод, хлороформ и т. д.

Этот способ полимеризации дает возможность регулировать молекулярный вес получаемых полимеров применением различных количеств растворителей, что в ряде случаев может быть существенным.

Вторым вариантом этого способа является применение таких растворителей, которые растворяют мономер и не растворяют полимер. Образующийся полимер выпадает в виде осадка или слоя масла, постепенно твердеющего. При этом получается более равномерный, чем в первом случае, продукт с несколько более высоким молекулярным весом.

Процесс полимеризации проводят таким образом: к раствору мономера прибавляют катализатор и нагревают при энергичном перемешивании механической мешалкой. Когда полимеризация заканчивается, отфильтровывают выпавший осадок полимера, промывают свежей порцией растворителя и высушивают.

Этот способ полимеризации является переходным к эмульсионному способу, в котором употребляется в качестве среды жидкость, не растворяющая ни мономера, ни полимера.

Совместная полимеризация хлористого ²⁷² винила и винилацетата в растворе

Винилхлорид (80 г) и винилацетат (20 г) растворяют в ацетоне (150 г) и, прибавив 1 г перекиси бензоила, нагревают при непрерывном перемешивании в освинцованном автоклаве при 40° в течение 60 час.

Полимеризация трифторхлорэтилена в присутствии регуляторов ³⁷

Небольшой стальной автоклав (можно газовый баллон) эвакуируют и затем при охлаждении сухим льдом вдавливают жидкую реакционную смесь.

Смесь готовят из 2700 г хлороформа, 300 г трифторхлорэтилена и 15 г перекиси бензоила. Хлороформ очищают от спирта и перегоняют над пятиокисью фосфора. Трифторхлорэтилен также предварительно перегоняют. Перекись бензоила добавляется в виде свежеприготовленного

раствора в хлороформе. Заполненный автоклав помещают в баню и нагревают при 100° 1 час 45 мин.

После охлаждения автоклава спускают давление и непрореагировавший мономер отгоняют. Хлороформенный раствор перегоняют, собирая фракцию $110\text{--}240^{\circ}$ при 0,3 мм.

Полимеризация акролеина²⁷²

Свежеперегнаный акролеин (100 г с т. кип. 52°) помещают в круглодонную колбу и постепенно прибавляют при энергичном взбалтывании 60 мл 5%-ного раствора едкого натра. Затем к колбе присоединяют обратный холодильник и нагревают на водяной бане, доводя ее до кипения.

Через 1—2 часа жидкость мутнеет и выпадает белый осадок полимера. Когда весь акролеин заполимеризуется, что легче всего обнаружить по исчезновению его резкого раздражающего запаха, нагревание прекращают и осадок отсасывают на воронке Бюхнера. Промывают водой до нейтральной реакции и сушат в вакууме.

Полимер акролеина — бесцветная прозрачная смола, растворимая в спирте, эфире и других растворителях.

Полимеризация в газовой фазе

Реакция полимеризации в газовой фазе может протекать как в присутствии катализаторов, так и без них. Для этой цели рекомендовано большое число катализаторов: активный уголь, карбонилы железа, никеля, кобальта, молибдена, вольфрама и хрома,²⁴⁴ металлический никель, алюминий, силикагель, стеклянная вата и др.

При высоких температурах, обычно применяющихся при газовой полимеризации, получаются сравнительно низкомолекулярные продукты, как это наблюдали для бутадиена Лебедев, Жаворонков,²⁴¹ Волжинский, Коган и Неймарк.²⁴²

Лебедев и Коблянский,²⁴³ а также Слободин и Рачинский²⁴⁵ изучали полимеризацию ряда олефинов под влиянием флоридина в паровой фазе. В большинстве случаев получались низкомолекулярные вещества (от димеров до пентамеров). Подробнее о полимеризации в газовой фазе см. у Эглоффа.²⁴⁶

Полимеризация в эмульсии

Полимеризация в эмульсии является сравнительно новым способом получения высокополимеров. Впервые исследование этой реакции в эмульсии было опубликовано Остромысленским в 1915 г.²⁴⁸ Впоследствии этот способ всесторонне изучался рядом ученых и получил большое распространение в промышленности.

Догадкин исследовал полимеризацию дивинила,^{210, 211, 229} Павлович — хлористого винила,²⁴⁹ Вилльямс и Валкер —

хлоропрена.²³⁷ Специальные вопросы эмульсионной полимеризации изучали: Штаудингер,²⁵⁰ Марк,^{251—254} Юрженко,²⁵⁵ Воюцкий^{256, 258} и др.^{259, 260, 261}

Описанные ранее способы полимеризации в блоке и в газовой фазе имеют тот недостаток, что при низкой температуре реакция протекает слишком медленно, а при высокой температуре становится трудно регулировать температуру и во многих случаях, например у дивинила, резко повышается выход димера.

Регулирование температуры можно осуществить, применяя растворитель, но это удорожает и усложняет производство и приводит к получению более низкомолекулярных продуктов.

Полимеризация в эмульсии лишена этих недостатков; ее осуществляют следующим образом: исходный мономер при помощи механической мешалки или энергичного взбалтывания распределяется в воде, к которой добавлен эмульгатор и катализатор (часто добавляют также и регулятор). Применение водной среды, обладающей малой вязкостью, обеспечивает большую скорость реакции во всех стадиях, легкий отвод тепла, контроль за температурой, а также образование равномерного продукта. При этом получается обычно так называемый «латекс», представляющий коллоидную систему, в которой дисперсной средой является вода, а диспергированной фазой — частицы полимера. Этот латекс часто применяется непосредственно в таком виде для пропитки тканей и т. д. Свойства синтетических латексов и их применение подробно описаны Воюцким.²⁵⁸

Для выделения полимера латекс обрабатывают различными кислотами или солями, под действием которых происходят коагуляция и выделение полимера. Тот же результат достигается центрифугированием латекса.

Э м у л ь г а т о р ы. В качестве эмульгаторов употребляют соединения с полярной молекулой, одна конечная группа которых является гидрофильной, а другая гидрофобной (растворимая в мономере), благодаря чему образуется защитный слой вокруг капель эмульсии. Обычно употребляется мыло, олеаты аммония, натрия и магния, миристинат натрия, сапонин, соли линолевой кислоты, натриевые соли изопропилнафталинсульфокислоты, солянокислый цетилдиметилбензилпиридиниум и мн. др.

Следует отметить, что природа эмульгатора, как это установили Догадкин и др., изучая полимеризацию бутадиена, играет существенную роль и сказывается на скорости реакции и на свойствах полимера.^{210, 211, 229}

И н и ц и а т о р ы. Обычно применяются перекисные соединения, растворимые в воде или в мономере: перекись

водорода, персульфат калия или аммония, перекись натрия, перекись бензоила, перекись мочевины, перборат натрия, диазоаминобензол,²¹⁰ окисленный натуральный каучук²²⁹ и мн. др.

Перечисленные соединения либо сами являются инициаторами, способными образовывать свободные радикалы, либо относятся к окислителям, под действием которых возникают перекиси неопределенного мономера, являющиеся источником свободных радикалов. В случае инициаторов, растворимых в мономере, инициирование происходит в среде последнего. Катализаторы, растворимые в воде, начинают реакцию в водной фазе.

Талмуд, Гальдинг и Альдакушкин¹⁹⁵ исследовали полимеризацию бутадиена без катализаторов в эмульсии по содовому способу Догадкина и нашли, что в отсутствие кислорода воздуха полимеризации не происходит. Инициатором реакции является перекись бутадиена, образующаяся при действии кислорода воздуха.

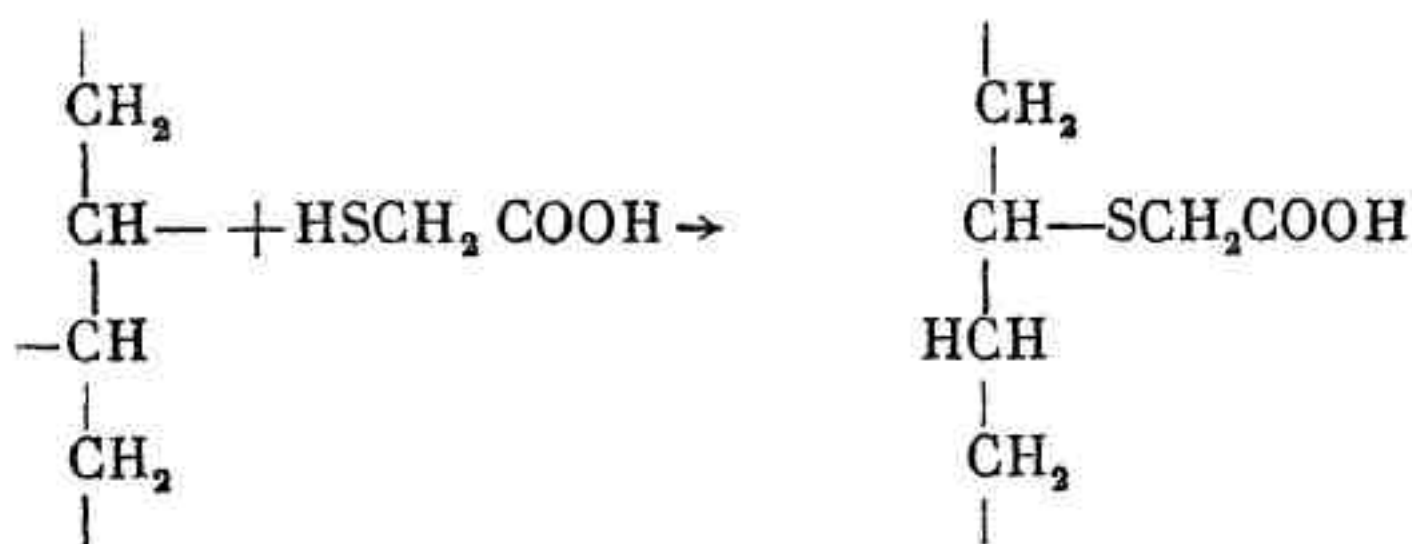
Природа катализаторов сказывается на свойствах полученного латекса. Растворимые в воде катализаторы дают нормальный латекс, а не растворимые в воде дают простую суспензию полимера в воде, наиболее крупнозернистая часть которой при этом оседает на дно.¹¹⁵

Прибавление небольшого количества азотнокислого серебра (0.15 ч. по весу) при эмульсионной полимеризации бутадиена и стирола сильно ускоряет реакцию и повышает выход полимера.²⁶² Действие азотнокислого серебра более эффективно, чем железистосинеродистого калия, и объясняется тем, что ион серебра ускоряет разложение персульфата калия (но не перекиси водорода).

Регуляторы. Назначение регуляторов — устранять разветвление цепей у растущей молекулы. Это разветвление цепей может приводить к образованию поперечных связей между цепями, что дает полимеры с повышенной твердостью и пониженной растворимостью. В качестве регуляторов^{235, 263} употребляются различные меркаптаны, сера, полисульфиды, четыреххлористый углерод и т. п.

Как показали Клебанский и Сорокин,²³⁵ регуляторы и ингибиторы имеют одинаковый механизм действия и лишь отличаются по активности. Они могут заменить друг друга в зависимости от количества. Регуляторы прибавляются обычно в небольших количествах. Будучи взяты в больших количествах, они действуют как ингибиторы. Регуляторы вступают в химическое соединение с молекулой полимера.

Схема действия изученной Клебанским и Сорокиным тиогликолевой кислоты следующая:



Кольтгофф и Гаррис²⁸⁴ исследовали полимеризацию стирола с бутадиеном и нашли, что меркаптаны являются промоторами и модифицирующими средствами в эмульсионной полимеризации. Особенно активным оказался додецилмеркаптан. Авторы предлагают следующее эмпирическое уравнение, связывающее вязкость полученного полимера со степенью превращения мономера и количеством меркаптана, вступившего в реакцию

$$[\eta] = \left[\frac{a_p}{R_0 R} + \frac{b}{R_0} \int_0^p \frac{dp}{dR} dp \right]^c,$$

где $[\eta]$ — приведенная вязкость, равная $\frac{\ln \eta_r}{c}$;

η_r — относительная вязкость;

c — концентрация в граммах на 100 мл растворителя;

p — степень превращения мономера в полимер;

R — использованное количество меркаптана;

R_0 — взятое количество меркаптана;

a — константа, равная 0.22;

b — константа, равная 1.12.

Авторы исходят из предположения, что на конце каждой макромолекулы имеется один остаток меркаптана. Исходя из вышеприведенной формулы, мол. вес определяется по уравнению:

$$\lg M = 4.95 + 1.49 \lg [\eta].$$

pH среды. Реакция среды оказывает большое влияние на скорость полимеризации, выход полимера и его свойства. Это объясняется тем, что скорость разложения таких катализаторов, как перекись водорода, персульфат калия и другие, зависит от pH среды.

Чем выше рН, тем энергичнее разлагаются эти соединения и, следовательно, тем больше будет активных центров и тем больше скорость полимеризации. Для всякого катализатора имеется такое рН, при котором скорость разложения оптимальна. Кроме того, рН среды очень существенно для устойчивости латекса. Но самое главное влияние рН на процесс полимеризации в эмульсии определяется тем, что от него зависит сопряженное растворение.

Т а б л и ц а 25
Влияние рН на выход полибутадиена
(по Догадкину ^{210, 211, 229})

рН	Выход полимера в %, от мономера
8.65	40.88
8.90	50.88
9.10	47.80
9.35	101.60

В процессе полимеризации необходимо поддерживать постоянное значение рН.²⁵⁹ С этой целью Догадкин прибавляет фосфаты. В результате этого возрастает скорость полимеризации и выход полимера. Кроме того, фосфаты осаждают ионы тяжелых металлов, являющиеся ингибиторами полимеризации.

Механизм реакции. Механизм эмульсионной полимеризации изучен еще не во всех деталях и поэтому имеется много моментов, требующих объяснения. Однако имеющиеся в литературе данные позволяют нарисовать общую схему превращений.

Процесс полимеризации происходит тремя путями, а именно, в водном растворе мономера, в каплях мономера и в сопряженном растворе мономера. Удельный вес каждого из этих процессов зависит от природы мономера (его растворимости в воде и пр.), от количества эмульгатора, от катализатора, рН среды, температуры и т. п.

Обычно меньшее значение имеет процесс полимеризации мономера, растворенного в воде, ввиду незначительной растворимости большинства мономеров (так, например, стирол растворяется в воде в количестве 0.0022%). Полимеризация в растворе протекает очень медленно.^{251, 260}

Процесс полимеризации в каплях имеет тем большее значение, чем грубее эмульсия и чем меньше взято эмульгатора.

Вообще, полимеризация возможна и в отсутствие эмульгатора в грубой дисперсии, не содержащей мицелл, получаемой путем механического раздробления при помощи встряхивания.²⁵² При этом получают шарики полимера диаметром от 0.1 до 10 мм. В этом случае лучшими катализаторами оказались те, которые растворимы в углеводороде. Закономерности этого процесса такие же, как и в конденсированной фазе.

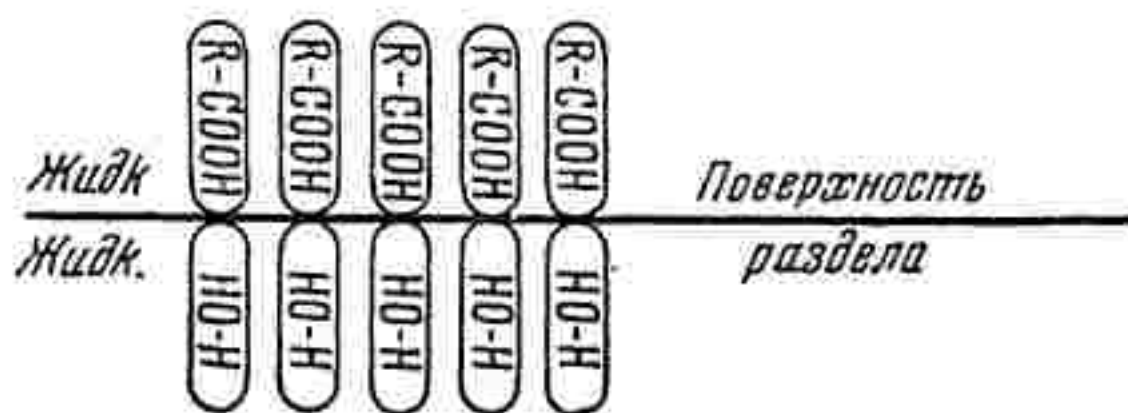


Рис. 51. Строение адсорбционного слоя на поверхности раздела двух жидкостей

Наиболее важным из перечисленных выше трех путей является полимеризация в сопряженном растворе.

Подробный обзор по вопросу сопряженной растворимости и ее значении в эмульсионной полимеризации имеется в статье Воюцкого и Зайцевой.²⁵⁷

Сопряженный раствор образуется за счет проникновения мономера в слой пластинчатых мицелл, образованных гидрофобными хвостами молекул эмульгатора.²⁶⁵ Как это доказано еще Лэнгмюром,²⁶⁰ полярные молекулы на поверхности воды располагаются в виде мономолекулярного слоя, имеющего сходство с частоклом, причем гидрофильные полярные группы соприкасаются с поверхностью воды, а неполярные гидрофобные — направлены в противоположную сторону (рис. 51).

Такое же расположение имеется в концентрированных растворах мыл и в строении больших мицелл. Углеводородные молекулы могут проникать в мицеллы между неполярными группами, образуя сопряженный раствор. На рис. 52 приведена схема такой мицеллы для 9.12%-ного раствора олеата натрия, содержащего 0.791 г бензола на 1 г олеата. В этом случае бензол проникает между слоями молекул мыла и образует прослойку толщиной в 36 Å.

Молекулы мономера, попав вглубь мицеллы, ориентируются и полимеризуются.

Некоторые ученые считают, что полимерные ядра инициируются путем полимеризации мономерного слоя ~ 10 Å тол-

щиной, растворенного в мыльной мицелле.²⁶⁴ Образовавшиеся там полимерные молекулы извергаются из мицеллы в водную фазу, где и образуют полимерное ядро ($d = 25 \text{ \AA}$), которое растворяет мономер и образует частичку в латексе. Размер частиц является обратной функцией от концентрации мыла. Рост полимерных частиц зависит от диффузии мономера из капелек эмульсии в частицы полимера.

Сопряженная растворимость очень сильно зависит от присутствия электролитов, их концентрации и, следовательно, от pH среды. Наличие сопряженной растворимости приводит к тому, что значительная часть полимера в синтетических латексах присутствует в виде мельчайших частиц²⁶⁶ ($0.01-0.1 \mu$), величиной того же порядка, что и мицеллы, и во много раз меньше тех капелек мономера, которые имеются в исходной эмульсии²⁶⁷ ($0.8-7.2 \mu$).

Энергия активации E_w и фактор вероятности A_w , характеризующий число столкновений при полимеризации без эмульгаторов в капельном состоянии, равны:²⁵¹

$$E_w = 25\,000 \text{ кал/мол}; A_w = 1.2 \cdot 10^{16},$$

т. е. такие же, как и при полимеризации стирола в конденсированной системе. При введении мыла реакция ускоряется и значения этих величин оказываются равными:

$$E_w = 17\,200 \text{ кал/мол}; A_w = 1.8 \cdot 10^{11},$$

что является результатом ориентации и поляризации молекул мономера, попавших в высокоориентированную структуру мицеллы. Понижение энергии активации на 800 кал/мол при неизменном A_w должно было бы увеличить скорость реакции

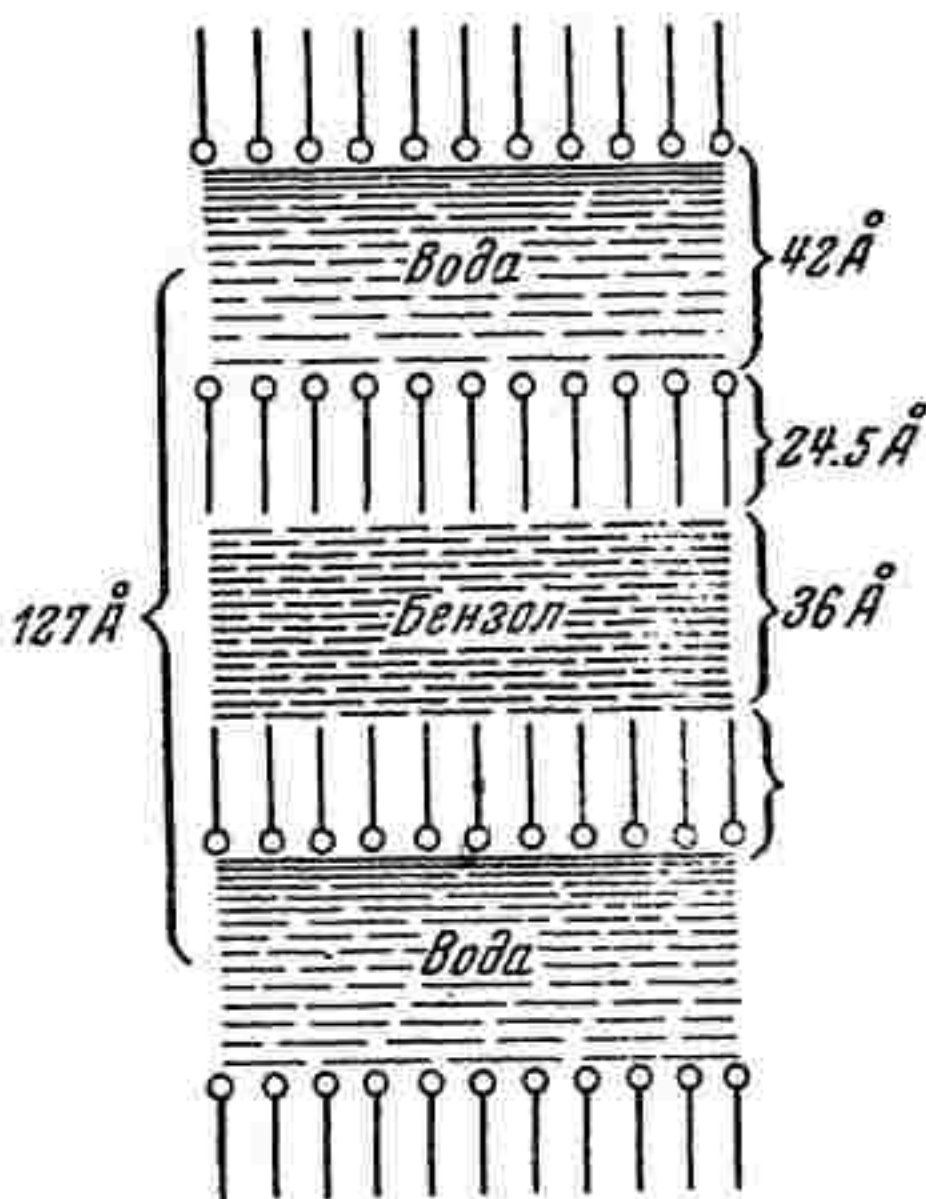


Рис. 52. Строение коллоидной мицеллы

в 10^6 раз. Однако снижение энергии активации в каталитических реакциях обычно сопровождается одновременным уменьшением фактора A , в данном случае:

$$\frac{A_w}{A_s} = 6 \cdot 10^4.$$

Таким образом, общее увеличение скорости реакции полимеризации составляет величину порядка 160 по сравнению с реакцией в конденсированной фазе.

Понижение фактора A_w в случае гетерогенного процесса показывает, что молекулы, находящиеся в мицелле, гораздо менее доступны для инициатора, чем те же молекулы в конденсированной фазе.²⁵¹ Очевидно, такая же зависимость имеется и для частиц, вызывающих передачу или обрыв цепи. Этим объясняется то обстоятельство, что полимеры, полученные полимеризацией в эмульсии, имеют обычно более высокий молекулярный вес, чем при полимеризации в блоке.

Полимеризация бутадиена в эмульсии²⁶⁹

В качестве реакционного сосуда употребляются толстостенные пробирки (или небольшие бутылочки) емкостью 175—250 мл. В реакцию берут следующие количества реагентов: мономера (бутадиен) 10.0 г, воды 18.0 г, эмульгатора (олеат аммония) 2.0 г, катализатора (персульфат аммония) 0.03 г и регулятора (изогексилмеркаптан) 0.05 г. Сначала дистиллированную воду помещают в реактор вместе с эмульгатором и катализатором. Затем водный раствор замораживают при помощи сухого льда, прибавляют бутадиен и, закрыв пробирку, вносят ее в термостат, содержащий механизм для встряхивания со скоростью ~ 50 —70 раз в минуту. Полимеризация продолжается несколько дней при температуре 30° .

После вскрытия трубки быстро испаряют неиспользованный мономер, разбухшие частички полимера удаляют (это может быть следствием окисления) и получают эмульсию, подобную латексу природного каучука.

Совместная полимеризация бутадиена со стиролом²⁶⁴

В склянку для полимеризации объемом 175—250 мл помещают 50 мл 3.65%-ного мыльного раствора и 15.7 мл 0.68%-ного раствора персульфата калия (при 50° C), затем охлаждают в ледяной бане, прибавляют 10 мл стирола, содержащего известное количество додецилмеркаптана и 28 г бутадиена, и дают части его выкипеть так, чтобы его осталось 26.63 г. Благодаря этому удаляется воздух из реакционного сосуда. Это необходимо потому, что кислород действует как ингибитор в реакции полимеризации. Сосуд закрывают и взбалтывают в термостате при 50° нужное время. Интенсивность перемешивания влияет на результат реакции. Достаточно, если склянка будет вращаться в круге диаметром 25 см со скоростью 35 об/мин. После окончания полимеризации сосуд охлаждают, открывают и, медленно нагревая, испаряют неиспользованный бутадиен. Полимер выделяют из латекса, добавляя 10 мл уксусной кислоты. Отсасывают и промывают осадок водой.

Если хотят определить выход более точно, то, согласно Кольтгоффу и Харрису,²⁶⁴ поступают следующим образом. После окончания полимеризации сосуд помещают на лед. Пробы латекса в количестве 3—5 г переводят в 10-мл алюминиевые сосуды при помощи латунного запорного крана.²⁶⁵ Затем в эти сосуды добавляют небольшое количество спирта, содержащего ~ 0.05 г β -нафтола или гидрохинона. Содержимое алюминиевых сосудов высушивается при нагревании до 80° в течение ночи. Процент превращения мономера в полимер вычисляют из содержания сухого остатка, внося поправку на примеси. Превращение определяется с точностью до 1%.

Л и т е р а т у р а

1. П. П. Шорыгин, Химия целлюлозы, Госхимиздат, 1939; E. H e i s e r, The Chemistry of cellulose, N. Y., L., 1946; The chemistry of the Amino Acids and Proteins, edited by C. L. A. Schmidt, Springfield, Illinois, 1945.
2. Berzelius, Jahresber. 12, 63 (1833).
3. Н. Н. Семенов, Усп. хим. 5, 321 (1936).
4. O. B a u e r, Modern Plastics 27, 10, 149 (1947).
5. В. В. Коршак, С. Р. Рафинов, Введение к изучению высокомолекулярных соединений, изд. АН СССР, 1946, стр. 23—25.
6. С. В. Лебедев и сотр., ЖРХО 42, 949 (1910); 43, 1124 (1911); 45, 1925 (1913); С. В. Лебедев, С. Сергиенко, ДАН 3, 79 (1935); ЖОХ 5, 1839 (1935); С. В. Лебедев, М. А. Хохловкин, Л. И. Кулибина, В. П. Бегатова, Синт. каучук 5, 2 (1936); К. Березин, А. Добромыслова, Б. Догадкин, Изв. АН СССР, ОХН, 409 (1936); А. Абкин, С. Медведев, Ж. физ. хим. 13, 705 (1939).
7. С. В. Лебедев, Мережковский, ЖРХО 45, 1249 (1913).
8. Burk, Ind. Eng. Chem. 30, 1054 (193); Усп. хим. 8, 83 (1939); А. Д. Петров, Л. И. Анцус, Изв. АН СССР, ОХН 2, 271 (1940); Ж. физ. хим. 14, 1308 (1940).
9. H. S t a u d i n g e r, M. L u t h i. Helv. Chim. Acta 8, 41, 65, 67 (1925); H. S t a u d i n g e r и сотр., Ann. 474, 145 (1929); F. W a l k e r, J. Am. Chem. Soc. 55, 2821 (1933); N. W a d a n o, C. T r o g u s, K. H e s s, Ber. 67, 174 (1934).
10. А. Я. Якубович, Усп. хим. 14, 314 (1945).
11. B ö h l e r, Герм. пат. 335984 (1917).
12. П. В. Зимаков, Окись этилена, Госхимиздат, 1946; A. V. L o u r e n c o, Ann. Chim. Phys. (3) 67, 275 (1863); H. S t a u d i n g e r, O. S c h w e i t z e r, Ber. 62, 2395 (1929); H. S t a u d i n g e r, H. L o h m a n n. Ann. 505, 41 (1933); H. S t a u d i n g e r, M. S t a u d i n g e r, Z. phys. Chem. 37, 403 (1937).
13. J o n e s, L a n g s j o e r, N e u m a n, Z o n l e f e r, J. org. Chem. 9, 125 (1944).
14. F. J. V a n N a t t a, I. W. H i l l, W. H. C a r o t h e r s, J. Am. Chem. Soc. 56, 445 (1934).
15. И. Кнунянц, З. Роговин, Ю. Рымашевская, Э. Хайт, ЖОХ 17, 987 (1947).
16. И. Н. Назаров, Усп. хим. 14, 3 (1945).
17. В. В. Коршак, К. К. Самплавская, ДАН 59, 497 (1948).

18. Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ, Л., 1935, стр. 153—224; H. Staudinger, W. Frest, Ber. 63, 2351 (1935); H. Staudinger, E. Husemann, Ber. 68, 1691 (1935); H. Staudinger, A. Steinhöfer, Ann. 517, 35 (1935); П. П. Шорыгин, Н. В. Шорыгина, ЖОХ 5, 555 (1935); Signéte, Trans. Far. Soc. 32, 296 (1936); Н. Е. Томпсон, Р. Е. Бурк, J. Am. Chem. Soc. 57, 711 (1935); С. Медведев, П. Цейтлин, Acta Phys. Chem. 20, 3 (1945); Ж. физ. хим. 18, 13 (1944).
19. С. В. Лебедев, Е. П. Филоненко, Ber. 58, 163 (1925); В. Н. Белов, Б. М. Лебедев, ЖОХ 11, 745 (1941); В. В. Коршак, К. К. Самплавская, ДАН 59, 497 (1948).
20. С. В. Лебедев, Е. П. Филоненко, Ber. 58, 163 (1925); G. Ciamiciani, P. Silber, Ber. 35, 4129 (1902).
21. Hell, Wiegandt, Ber. 37, 1431 (1907).
22. Norris, Thomas, Brown, Ber. 43, 2958 (1910).
23. М. Львов, Ber. 11, 1258 (1878); М. Кучеров, Ber. 14, 1533 (1881); И. И. Остромысленский ЖРФХО 44, 213 (1912); 47, 1915 (1911); Сабанеев, Ann. 216, 255 (1883).
24. Савич, ЖРФХО 431 (1869); Сабанеев, Ann. 216, 255 (1883); E. Demole, Ber. 11, 1307 (1878).
25. Сабанеев, Ann. 178, 116 (1875); 216, 252 (1883); Anschütz, Ann. 221, 141 (1883).
26. Сабанеев, Ann. 178, 122 (1875); Сабанеев, Дворнович, Ann. 216, 280 (1883).
27. Biltz, Ber. 35, 1530 (1902).
28. В. Г. Моор, Н. В. Стригалова, А. В. Фрост, ЖОХ 7, 860 (1937); H. Tropsch, C. I. Parrish, T. Egloff, Ind. Eng. Chem. 28, 581 (1936).
29. А. М. Бутлеров, ЖРФХО 5, 187, 302 (1873); 8, 279, 351 (1873); 9, 38 (1877); 11, 197 (1879); 14, 199 (1882); С. В. Лебедев, Е. П. Филоненко, Ber. 58, 163 (1925); С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянский, Ber. 63, 103 (1930); H. L. Fischer, Ind. Eng. Chem. 34, 202 (1942); Rubb. Age 51, 408 (1942).
30. С. В. Лебедев, Е. П. Филоненко, Ber. 58, 163 (1925).
31. И. И. Остромысленский, ЖРФХО 48, 1192 (1916); П. И. Павлович, ПОХ 2, 127 (1936); Ж. резин. пром. 12, 1041 (1935); М. Кучеров, Ber. 14, 1533 (1881); Baumann, Ann. 163, 317 (1872); H. Staudinger, M. Brunner, W. Feist, Helv. Chim. Acta 13, 805 (1930); C. S. Marvel, I. H. Sampel, M. F. Roy, J. Am. Chem. Soc. 61, 3241 (1939); H. Staudinger, Schneiders, Ann. 541, 151 (1939); В. В. Коршак, В. А. Замятина, ЖПХ 14, 809 (1941).
32. А. Е. Фаворский, И. Иодич, ЖРФХО 30, 998 (1898); И. И. Остромысленский, ЖРФХО 48, 1136, 1150 (1916); H. Staudinger, W. Feist, Helv. Chim. Acta 18, 832 (1930).
33. Burk, Ind. Eng. Chem. 30, 1054 (1938); Усп. хим. 8, 83 (1939).
34. Monneurat, Bull. (3) 19, 182 (1898); Prins, J. Prakt. chem. (2) 89, 415 (1914).
35. E. L. Martin, Ам. пат. 2396713; Chem. Abs. 40, 3936 (1946).
36. А. И. Лазарев, М. Ф. Сорокин, Хим. пром. 20 (1946); C. B. Jelton, Plastics and Resins 5, 5, 14 (1946); M. M. Renfrew, C. E. Lewis, Ind. Eng. Chem. 38, 870 (1946).

37. W. T. Miller, A. L. Dittmar, R. L. Ehrenfeld, M. Prober, *Ind. Eng. Chem.* 39, 333 (1947).
38. В. В. Коршак, *Изв. АН СССР, ОХН* (1948).
39. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, *Химическая связь и строение молекул*, Госхимиздат, 1946, стр. 228.
40. G. S. Whitby, W. Gallay, *Can. J. Research.* 6, 280 (1932).
41. В. Н. Белов, Б. М. Лебедев, *ЖОХ* 11, 745 (1941).
42. В. В. Коршак, К. К. Самплавская, *ДАН* 59, 497 (1947).
43. A. E. Dunstan, E. Hague, R. Wheeler, *J. Soc. Chem. Ind.* 51, 131 (1932); A. Dunstan и сопр., *Ind. Eng. Chem.* 26, 307 (1934); М. В. Краузе, М. С. Немцев, Е. А. Соскина, *ДАН* 2, 301 (1934); *ЖОХ* 5, 343, 356 (1935); А. А. Баландин, Я. Т. Эйдус, Н. Г. Залогин, *ДАН* 4, 132 (1934); А. Д. Петров, Л. И. Анцус, Е. А. Пожилцова, *ЖПХ* 5, 790 (1932).
44. E. W. Fawcett, R. O. Gibson, *J. Chem. Soc.* 386 (1934); E. Hunter, W. Oakes, *British Plastics* 17, 190, 94 (1945); F. Hahn, M. Macht, D. Fletcher, *Ind. Eng. Chem.* 37, 516 (1945); R. B. Richards, *British Plastics* 17, 191, 146 (1945); Bunn, *Trans. Far. Soc.* 35, 482 (1939); G. S. Meyers, *Modern Plastics* 21, 12, 174 (1944); G. M. Kline, *Там же* 23, 2, 152 (1945); А. И. Лазарев, М. Ф. Сорокин, *Хим. пром.* 20 (1946); Н. Hopff, Goebel, *Modern Plastics* 23, 9, 141, 190, 192 (1946).
45. A. V. Grosse, *Ind. Eng. Chem.* 28, 461 (1936); С. В. Лебедев с сопр. *Ber.* 63, 103, 1432 (1930); *ЖОХ* 4, 13 (1934).
46. H. Staudinger, K. Frey, W. Starck, *Ber.* 60, 1782 (1927); H. W. Starkweather, J. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* 52, 4708 (1930); K. G. Blaikie, R. N. Crozier, *Ind. Eng. Chem.* 28, 1155 (1936); W. H. McDowell, W. O. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* 62, 416 (1940); С. Каменская, С. С. Медведев, *Acta Phys. Chm.* 13, 565 (1940); C. S. Marvel, E. H. Riddle, *J. Am. Chem. Soc.* 62, 2666 (1940).
47. J. Wislicenus, *Ann.* 192, 106 (1878); W. Chalmers, *Can. J. Research* 7, 472 (1932); А. Е. Фаворский, М. Шостакровский, *ЖОХ* 13, 1 (1943); М. Ф. Шостановский, *ЖОХ* 13, 674 (1943); *ДАН* 41, 124 (1943); *ЖОХ* 14, 102 (1944); В. В. Коршак, В. А. Замятина, *ЖОХ* 15, 947 (1946).
48. П. П. Шорыгин, Н. В. Шорыгина, *ЖОХ* 5, 555 (1935).
49. H. Staudinger, W. Heyer, *Ber.* 67, 1164 (1934).
50. C. S. Marvel, J. H. Saunders, C. Y. Overberger, *J. Am. Chem. Soc.* 68, 1085 (1946).
51. C. S. Marvel, R. E. Allen, C. G. Overberger, *J. Am. Chem. Soc.* 68, 1088 (1946).
52. C. S. Marvel, C. G. Overberger, *J. Am. Chem. Soc.* 66, 475 (1944).
53. С. Н. Ушаков, П. А. Матузов, *ЖОХ* 14, 120 (1944); C. S. Marvel, Y. E. Scherz, *J. Am. Chem. Soc.* 65, 2054 (1943).
54. C. S. Marvel, C. G. Overberger, *J. Am. Chem. Soc.* 67, 2250 (1945); 68, 2106 (1946).
55. П. П. Шорыгин, Н. В. Шорыгина, *ЖОХ* 9, 845 (1939).
56. R. L. Frank, C. E. Adams и др., *J. Am. Chem. Soc.* 68, 1365 (1946).
57. C. S. Marvel, N. S. Moon, *J. Am. Chem. Soc.* 62, 45 (1940).

58. C. S. Marvel, C. G. Overberger, R. E. Allen, J. H. Saunders, J. Am. Chem. Soc. 68, 736 (1946).
59. C. S. Marvel, C. G. Overberger, R. E. Allen, H. N. Johnston, J. H. Saunders, J. D. Young, J. Am. Chem. Soc. 68, 86 (1946).
60. A. B. Hersberger, J. C. Reid, R. G. Heiligmann, Ind. Eng. Chem. 37, 1073 (1945).
61. H. J. Watermann, J. J. Leendette, A. C. Poorten, Rec. Trav. Chim. 54, 245 (1935).
62. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 66, 1594 (1944); R. M. Fuoss, G. J. Cathers, J. Polymer Sci. 2, 19 (1947).
63. J. I. Jones, British Plastics 18, 286 (1946); А. И. Лазарев, М. Ф. Сорокин, Хим. пром. 5, 148 (1947).
64. D. D. Reynolds, W. O. Kenyon, J. Am. Chem. Soc. 69, 911 (1947).
65. J. Braun, G. Kirschbaum, Ber. 52, 2261 (1920).
66. K. H. Meyer, H. Hopff, Ber. 54, 2274 (1921).
67. K. H. Meyer, Natural and Synthetic High Polymers, N. Y.—London, 1942, стр. 118.
68. T. Timell, Tek. Tid. 76, 578 (1946); Chem. Abs. 40, 5693 (1946).
69. М. Котон, А. П. Ватникова, Ф. С. Флоринский, ЖПХ 14, 181 (1941).
70. А. Е. Фаворский, Изв. АН СССР, ОХН, 979 (1937); С. В. Лебедев, ЖРФХО 45, 1249 (1913); И. Кондаков, J. Phys. Chem. (2), 64, 109 (1901); C. Harries, Ann. 383, 184 (1911); С. В. Лебедев, ЖРФХО 42, 949 (1910).
71. С. В. Лебедев, Н. А. Скавронская, ЖРФХО 45, 1249 (1913).
72. Н. Д. Зелинский, Я. И. Денисенко, М. С. Эвентова, С. Н. Хромов, Синт. научук 4, 11 (1933).
73. H. Staudinger, L. Lautenschlager, Ann. 488, 1 (1931); А. П. Терентьев, Л. А. Солохин, Синт. научук 5, 9 (1933).
74. W. H. Carothers, J. Williams, A. M. Collis, J. E. Kirby, J. Am. Chem. Soc. 53, 4203 (1931); С. Медведев, Л. Гиндин, М. Лазарева, Ж. физ. хим. 13, 1389 (1939); W. H. Carothers, D. D. Coffmann, J. Am. Chem. Soc. 54, 4071 (1932).
75. W. H. Carothers, Ind. Eng. Chem. 26, 30 (1934).
76. Sabatier, Senderens, C. R. 128, 1173 (1899); 130, 250, 1559 (1900); Nieuwland, Calcoff, Downing, Carter, J. Am. Chem. Soc. 53, 4197 (1931).
77. F. G. Miller, Helv. Chim. Acta 8, 826 (1925); F. Strauss, L. Kollek, Ber. 59, 1664 (1926).
78. Bayer, Ber. 18, 2269 (1885).
79. Иочич, ЖРФХО 35, 1269 (1903).
80. E. Ott, C. Dittus, Ber. 76, 13, 180 (1943).
81. Клебанский, Дранильцина, Добромильская, ДАН 2, 229 (1935).
82. Mignonas, Saint-Annog, C. R. 188, 959 (1929).
83. Волков, Меншуткин, ЖРФХО 30, 559 (1898).
84. J. Liebig, Ann. 14, 140 (1835); Grignard, Reif, Bull. (4), 1, 116 (1907); H. Pauly, K. Feuerstein, Ber. 62, 309 (1929).

85. C. Monreau, C. Dufraisse, Bull. (4), 81, 1152 (1922); 85, 1564, 1572, 1591 (1924); Soc. Chem. Ind. 47, 819, 848 (1928); 48, 736 (1928).
86. C. S. Marvel, C. L. Levesque, J. Am. Chem. Soc. 60, 280 (1938); 61, 3234 (1939).
87. H. Staudinger, B. Ritzenthaler, Ber. 67, 1773 (1934).
88. П. П. Шорыгин, В. В. Коршак, Ber. 68, 840 (1935).
89. G. W. Kaulbaum, Ber. 13, 2348 (1860); 18, 2108 (1885); H. Staudinger, E. Trommsdorf, Ann. 502, 201 (1933).
90. G. V. Schulz, A. Dinglinger, J. prakt. Chem. 157, 15 (1940); J. H. Bakendale, M. G. Evans, J. K. Kilhohn, J. Polymer Sci. I, 466 (1946).
91. Stenhouse, Ann. 35, 301 (1840); W. S. Penn, British Plastics 16, 182, 286 (1944); I. Delmoute, British Plastics 17, 191, 190 (1945); А. И. Лазарев, М. Ф. Сорокин, Хим. пром. 4, 23 (1946).
92. T. Wagner-Jauregg, Ber. 63, 3913 (1930).
93. Bertram, Kürsten, J. prakt. Chem. [2] 51, 325 (1895).
94. C. Monren, Bull. [3] 9, 386, 413, 424 (1893).
95. Doscher, Kaul, Cragwall, Stabner, Ind. Eng. Chem. 33, 315 (1941); W. Simpson, J. Soc. Chem. Ind. 65, 107 (1946).
96. Д. А. Кардашев, П. С. Левнов, В. П. Нуждина, ЖХП, 2, 5 (1945).
97. А. А. Берлин, Усп. хим. 8, 1850 (1939).
98. Mannich, Lawering, Ber. 55, 3510 (1922).
99. Lewis, Perkins, Ind. Eng. Chem. 15, 290 (1923).
100. С. Н. Ушаков, А. М. Итенберг, ЖОХ 7, 2495 (1937).
101. Ю. Вольнов, А. Реутт, ЖОХ 10, 1600 (1940).
102. Davis, Oxford, J. Chem. Soc. 224 (1931).
103. Norrish, Brockman, Proc. Roy. Soc. (London), A, 163, 205 (1937).
104. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, Госхимиздат, 1946, стр. 257, 260, 262.
105. P. I. Flory, J. Polymer Sci. 2, 37 (1947).
106. П. В. Зимаков, Опись этилена, Госхимиздат, 1946, стр. 27, 29.
107. В. Соловина, ЖРФХО 30, 826 (1898).
108. Seyer, King, J. Am. Chem. Soc. 55, 3140 (1933); D. S. Frederick, H. D. Cogan, C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc. 56, 1815 (1934); C. S. Marvel, Glovis, J. Am. Chem. Soc. 60, 2622 (1938); M. S. Kharasch, E. Sternfeld, J. Am. Chem. Soc. 62, 2559 (1940).
109. H. Hopff, Ang. Chem. 51, 432 (1938).
110. А. Кракау, ЖРФХО 10, 238 (1878).
111. E. R. Weidlein, Chem. Eng. News 24, 771 (1946).
112. J. B. Rust, Ind. Eng. Chem. 32, 64 (1940).
113. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская, ЖОХ 17, 122 (1947).
114. F. M. Lewis, F. R. Mayo, W. F. Hulse, J. Am. Chem. Soc. 67, 1701 (1945).
115. J. Procházka, Chem. Listy 37, 208 (1943).
116. C. C. Price, J. Polymer Res. 1, 84 (1946).
117. И. П. Лосев, ПОХ 12, 654 (1940).
118. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, ДАН 56, 177 (1947).

119. C. O. Curme, S. D. Douglas, Ind. Eng. Chem. 28, 1123 (1936).
120. M. C. Goggin, R. D. Lowry, Ind. Eng. Chem. 33, 327 (1942).
121. K. H. Meyer, Natural and Synthetic High Polymers N. Y., 1942, 106.
122. C. Koningsberger, G. Salomon, J. Polymer Sci., I, 200 (1946).
123. Marvel, Jones, Mastin, Schertz, J. Am. Chem. Soc. 64, 2356 (1942).
124. H. Staudinger, Schneiders, Ann. 541, 151 (1939).
125. T. Alfrey, J. G. Harrison, J. Am. Chem. Soc. 68, 299 (1946).
126. Б. Н. Рutowский, Г. С. Гончаров, ЖПХ 14, 542 (1944);
Б. Н. Рutowский, Н. И. Якобсон, ЖПХ 14, 528 (1941);
Marvel, Frank, J. Am. Chem. Soc. 64, 1675 (1942).
127. H. Staudinger, E. Husemann, Ber. 68, 1618 (1935).
128. А. А. Берлин, Усп. хим. 9, 664 (1940).
129. Thomas, Zimmer, Turner, Rosen, Frölich, Ind. Eng. Chem. 32, 299 (1940).
130. С. Н. Ушаков, Труды первой и второй конференции по высокомолекулярным соединениям, Изд. АН СССР, 1945, стр. 35.
131. H. Staudinger, Endle, Herold, Ber. 46, 2647 (1913);
Naturwissenschaften 26, 29, 479 (1938); Ann. phys. 34, 393 (1939).
132. Горяинов, Бутлеров, Ann. 169, 147 (1873); Ber. 6, 561 (1873);
Бутлеров, Ann. 189, 44 (1877); Ber. 9, 1605 (1876);
С. В. Лебедев, Коблянский, Ber. 63, 103, 1432 (1930);
С. В. Лебедев, Филоненко, Ber. 58, 163 (1925); Hurd, Spence, J. Am. Chem. Soc. 51, 3561 (1929).
133. Chalmers, J. Am. Chem. Soc. 56, 912 (1934).
134. A. Wachter, Ind. Eng. Chem. 30, 822 (1938).
135. Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ, Л., 1935, стр. 256.
136. Там же, стр. 254.
137. Там же, стр. 147.
138. Там же, стр. 223.
139. J. M. Carruthers, R. G. Norrish, Trans. Far. Soc. 32, 195 (1936).
140. Ам. пат. 2241321; 2241322; Chem. Abs. 35, 5128, 5129 (1941).
141. J. Prochazka, Chem. Abs. 40, 2113 (1946).
142. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, ОНТИ, 1933.
143. Н. Н. Семенов, Усп. хим. 5, 321 (1936).
144. H. Staudinger, Ber. 38, 1735 (1905); F. O. Rice, J. Greenberg, J. Am. Chem. Soc. 56, 2132 (1934).
145. H. Dostal, H. Mark, Z. phys. Chem. (B) 29, 299 (1935).
146. H. Mark, R. Raff, там же (B) 31, 275 (1936).
147. H. W. Melvill, Proc. Roy. Soc., London (B) 163, 511 (1937);
167, 99 (1938); 175, 392 (1940).
148. С. С. Медведев, ПОХ 3, 472 (1937).
149. K. G. W. Norrish, E. F. Brockmann, Proc. Roy. Soc. London (A) 163, 205 (1937).
150. W. Chalmers, J. Am. Chem. Soc. 56, 912 (1934).
151. H. Dostal, Mon. 67, 163 (1935); 69, 424 (1936); 70, 409 (1937).
152. G. Gell, Trans. Far. Soc. 32, 656 (1936).
153. G. Gell, E. K. Redeal, Trans. Far. Soc. 31, 969 (1936).

154. G. V. Schulz, Z. Phys. Chem. B. 30, 379 (1935).
155. G. V. Schulz, E. Husemann, Z. phys. Chem. 24, 187 (1936); I. Flory, Am. Chem. J. 59, 204 (1937); H. Dostal, H. Mark, R. Raff, Ind. Eng. Chem. 29, 595 (1937); H. Mark, Chem. Weekblad 33, 514 (1935); C. E. H. Bawn, Trans. Far. Soc. 32, 178 (1936).
156. А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН 239 (1945).
157. K. Ziegler, F. Grössmann, H. Kleiner, O. Schaffer, Ann. 473, 1 (1929); K. Ziegler, H. Kleiner, F. Dersch, a. H. Wollthian, Ann. 473, 57 (1919); 511, 1 (1934).
158. В. В. Коршак, Н. Н. Лебедев, ДАН 57, 265 (1947).
159. М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, ОХН 156 (1943); ЖОХ 13, 674 (1943).
160. Whitmore, Ind. Eng. Chem. 26, 94 (1934).
161. А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов, ЖОХ 2, 348, 368, 371 (1932); Sickman, Rice, J. Chem. Phys. 4, 608 (1936).
162. P. L. Cramer, J. Am. Chem. Soc. 56, 1234 (1934).
163. С. Медведев, О. Корицкая, Е. Алексеева, Ж. физ. хим. 17, 398 (1943); M. S. Kharasch, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc. 61, 3432 (1939); M. S. Kharasch, S. S. Kane, H. C. Brown, там же 63, 526 (1941); Gellesen, Germans, Ann. 513, 99 (1934).
164. Каменская, С. Медведев, Ж. физ. хим. 14, 922 (1940); J. W. Breitenbach, A. Springer, E. Abrachczik, Osten, Chem.-Ztg. 41, 182 (1938).
165. Price, Kell, Krebs, J. Am. Chem. Soc. 64, 1103 (1942); Price, Tate, там же 65, 517 (1943); Kern, Kammerer, J. prakt. Chem. 161, 81, 289 (1943); Bartleff, Cohen, J. Am. Chem. Soc. 65, 543 (1943); Blomquist, Johnston, Sykes, там же 65, 2443 (1943).
166. A. Katchalsky, H. Wechsler, J. Polymer Res. I, 229 (1946).
167. H. F. Pfann, D. J. Salley, H. Mark, J. Am. Chem. Soc. 66, 983 (1944).
168. H. F. Pfann, V. Z. Williams, H. Mark, J. Polymer Res. I, 14 (1946).
169. Л. Рубановский, Ж. физ. хим. 4, 431 (1933).
170. G. B. Heising, J. Am. Chem. Soc. 55, 2304 (1933).
171. H. G. Grimm, R. Brill, C. Hermann, C. Peters, Naturwissenschaften 26, 29, 479 (1938); Ann. phys. 34, 393 (1939).
172. H. M. Hulbert, R. A. Harman, A. V. Tobolsky, H. Eyring, Ann. N. Y. Acad. Sci. 44, 371 (1943); R. A. Harman, H. Eyring, J. Chem. Phys. 10, 557 (1942).
173. H. M. Hulburt, H. Eyring, Ann. N. Y. Acad. Sci. 44, 371 (1943); C. C. Price, там же 44, 351 (1943).
174. Ф. С. Ромм, ЖОХ 10, 1784 (1940).
175. С. Е. Бреслер, Труды первой и второй конференции по высокомолекулярным соединениям, изд. АН СССР, 1945, стр. 17.
176. J. Abere, G. Goldfinger, H. Mark, H. Natins, Ann. N. Y. Acad. Sci. 44, 267 (1943); C. C. Price, там же 44, 351 (1943); H. M. Hulburt, R. A. Harmon, A. V. Tobolsky, H. Eyring, там же 44, 371 (1943).

177. С. С. Медведев, Trans. Far. Soc. 32, 411 (1936); С. С. Медведев, О. Коридкая, Е. Алексеева, Ж. физ. хим. 17, 391 (1943); С. С. Медведев, Цейтлин, Ж. физ. хим. 18, 13 (1944).
178. С. Медведев, С. Каменская, Acta Phys. Chim. 13, 565 (1940).
179. J. Harmon, Англ. пат. 2396261; Chem. Abs. 40, 3466 (1946).
180. T. A. Ford, Ам. пат. 2394761; Chem. Abs. 40, 2469 (1946).
181. J. Risi, G. Gavin, Can. J. Research. 14, 255 (1936).
182. H. Mark, Allgemeine Grundlagen der hochpolymeren Chemie, 1940, Leipzig, стр. 317—320.
183. Fechter, Brisswinger, Ber. 36, 1200 (1903).
184. Hallo, Ber. 61, 895 (1928).
185. Drew, Haworth, Soc. 775 (1927).
186. W. H. Carothers, F. J. van Natta, J. Am. Chem. Soc. 52, 314 (1930).
187. X. С. Багдасарьян, Ж. физ. хим. 18, 294 (1944).
188. H. S. Taylor, A. A. Vernon, J. Am. Chem. Soc. 53, 2527 (1931).
189. H. W. Melville, Trans. Rub. Ind. 15, 209 (1939); Proc. Roy. Soc. 163, 511 (1937).
190. E. R. Blout, B. E. Ostberg, J. Polymer. Res. 1, 230 (1946).
191. С. В. Лебедев, ЖРФХО 41, 1818 (1909); 42, 726 (1910); 43, 1124 (1911).
192. О. Мамонтова, А. Абкин, С. Медведев, Ж. физ. хим. 14, 36 (1940).
193. C. Walling, E. R. Briggs, J. Am. Chem. Soc. 68, 1141 (1946).
194. С. Медведев, П. Цейтлин, Ж. физ. хим. 18, 13 (1944).
195. С. Л. Талмуд, Р. М. Гальдинг, В. Я. Альдакушкин, ЖОХ 17, 715 (1947).
196. Berthelot, C. R. 111, 471 (1890); 126, 570 (1898).
197. Демьянов и Прянишников, ЖРФХО 58, 462 (1926).
198. Прянишников, Ber. 61, 1358 (1928).
199. Szukiewicz, Roczniki, Chem. 13, 245 (1933).
200. Д. Н. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН, 1039 (1938); 297 (1941).
201. G. Glockler, F. N. Martin, Trans. Electrochem. Soc. 74, prepar. 16, 15 (1938).
202. Coolidge, Science 62, 441 (1925); Mc. Lennan, Perrin, Trefon, Proc. Roy. Soc. 125, 246 (1929).
203. Б. Бызов, ЖРФХО 53, 166 (1922).
204. Heising, J. Am. Chem. Soc. 53, 4460 (1931); 54, 2328 (1932).
205. Н. В. Шорыгина, Е. И. Петрова, ЖОХ 15, 173 (1945).
206. Lind, Bardwell, Science 62, 422 (1925).
207. Moens, Juliard, Bull. Sci. Acad. Roy. Belg. 13, 201 (1927).
208. C. C. Price, Advancing Front in Chemistry, m. 5, 1945, 39.
209. M. S. Kharasch, E. V. Jensen, W. H. Urry, J. org. Chem. 10, 386 (1945); M. S. Kharasch, H. C. McBay, W. H. Urry, там же 10, 394 (1945).
210. В. Баландина, К. Березан, А. Добромysłова, Б. Догадкин, Изв. АН СССР, ОХН 7, 397 (1936).
211. К. Березан, А. Добромysłова, Б. Догадкин, Изв. АН СССР, ОХН 7, 409 (1936).
212. С. В. Лебедев, М. А. Хохловкин, Н. И. Кулибина, А. П. Бегатова, ЖПХ 7, 130 (1936); Синт. каучук 5, 1, 2 (1936).

213. Г. Г. Коблянский, К. Б. Пиотровский, Синт. каучук 5, 3, 3 (1936).
214. М. А. Хохловкин, Синт. каучук 5, 4, 12 (1936).
215. G. V. Schulz, E. Huseman, Z. Phys. Chem. (B) 36, 194 (1937); (B) 39, 246 (1938).
216. M. W. Perrin, Trans. Far. Soc. 35, 1064 (1939).
217. Bridgman, Conant, Proc. Nat. Acad. Sci. 15, 680 (1929); Tammann, Pape, Z. anorg. allg. Chem. 200, 113 (1931); Conant, Peterson, J. Am. Chem. Soc. 54, 628 (1932); Conant, Tongberg, J. Am. Chem. Soc. 52, 1609 (1930); Fawcett, Gibson, J. Chem. Soc. 598 (1934); Schapiro, Leinstein, Newitt, J. Chem. Soc., 1784 (1937).
218. H. W. Starkweather, J. Am. Chem. Soc. 56, 1870 (1934).
219. Н. Д. Зелинский, Л. Ф. Верещагин, Изв. АН СССР, ОХН 44 (1945).
220. Л. Верещагин, В. Деревицкая, З. Роговин, Ж. физ. хим. 21, 233 (1947).
221. H. Staudinger, A. Schwalbach, Ann. 488, 39 (1931); ср. Skirrow, Chem. Ind., 1117 (1938).
222. H. Staudinger, E. Trommsdorf, Ann. 502, 208 (1933).
223. H. Staudinger, Helv. Chim. Acta 12, 935 (1929).
224. A. Springer, Kautschuk, 139, 197, 201, 219 (1938).
225. G. V. Schulz, G. Wittig, Naturwiss., 27, 387 (1939).
226. А. А. Бкин, С. Медведев, Trans. Far. Soc. 23, 286 (1936); ЖОХ 13, 705 (1939).
227. D. E. Strain, Ind. Eng. Chem. 30, 345 (1938).
228. Б. В. Бызов, ЖПХ 6, 1074 (1933); М. А. Лурье, В. А. Игнатьев, Синт. каучук 1, 13, 12 (1932).
229. В. Баландина, К. Березан, А. Добромислова, Б. Догадкин, Изв. АН СССР, ОХН 7, 423 (1936).
230. Breitenbach, Horeischy, Ber. 741, 1386 (1941); Breitenbach, Ber. 751, 505 (1942); W. Kern, K. Feuerstein, J. prakt. Chem. 158, 1861 (1941).
231. Fiser, Oxford, J. Am. Chem. Soc. 64, 2060 (1942); Fiser, Clapp, Daudt, там же 64, 2052 (1943).
232. Foord, J. Chem. Soc. 1940, 48.
233. Price, Durham, J. Am. Chem. Soc. 65, 757 (1943); Price, там же 65, 2380 (1943).
234. J. Goldfinder, J. Skeist, H. Mark, J. Phys. Chem. 47, 578 (1943).
235. А. Л. Клебанский, Р. М. Сорокина, Труды третьей конференции по высокомолекулярным соединениям, Изд. АН СССР, 1948, стр. 10.
236. А. И. Савельев, О. Т. Арбидан, А. В. Златогурский, Синт. каучук 5, 10, 14 (1936).
237. J. W. Williams, H. W. Walker, Ind. Eng. Chem. 25, 199 (1933).
238. М. А. Лурье, М. Н. Марушкин, Н. М. Афанасьев, А. Т. Пименов, Синт. каучук 3, 6, 6 (1934).
239. Synthetic Resins and allied Plastics. Ed. R. S. Morrel, II изд., Oxford University Press, London, 1933, стр. 427.
240. P. Flory, J. Am. Chem. Soc. 39, 469 (1937).
241. П. В. Жаворонков, Каучук и резина 4, 11, 10 (1940).

242. И. А. Волжинский, Г. М. Коган, О. М. Неймарк, Синт. каучук 5, 11, 4 (1936).
243. С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянский, Ber. 63, 103 (1930).
244. Англ. пат. 340004; франц. пат. 683984.
245. Я. М. Слободин, Ф. Ю. Рачинский, ЖОХ 17, 374 (1947).
246. Г. Эглофф, Р. Э. Шаад, Ч. Д. Лоури, Г. Т. Болльман, Б. Левинсон. Разложение и полимеризация углеводов, ОНТИ, Л., 1935.
247. С. Медведев, О. Корицкая, Е. Алексеева, Ж. физ. хим. 17, 398 (1943).
248. И. И. Остромысленский, ЖРФХО 47, 1453, 1472, 1928 (1925).
249. П. И. Павлович, ПОХ 2, 127 (1936); Ж. резин. пром. 12, 1041 (1937).
250. H. Staudinger, Frast, Ber. 68, 2351 (1935).
251. W. P. Hohenstein, Siggia, H. Mark, India Rub. J. 3, 173 (1944).
252. W. P. Hohenstein, Vingiello, H. Mark, India Rub. J. 3, 291 (1944).
253. W. P. Hohenstein, H. Mark, J. Polymer Sci. I, 127 (1946).
254. W. P. Hohenstein, H. Mark, J. Polymer Sci. I, 549 (1946).
255. А. И. Юрженко, Труды третьей конференции по высокомолекулярным соединениям, изд. АН СССР, 1948, стр. 54.
256. С. С. Воюцкий, Е. И. Дзядель, Колл. ж. 7, 238 (1941).
257. С. С. Воюцкий, М. А. Зайцева, Усп. хим. 16, 69 (1947).
258. С. С. Воюцкий, Коллоидная химия синтетических латексов, Гизлегпром, 1946.
259. C. F. Fryling, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16, I (1944); C. F. Fryling, E. W. Harrington, Ind. Eng. Chem. 36, 114 (1944).
260. H. Fiketscher, Ang. Chem. 51, 433 (1934).
261. G. M. Burnett, W. H. Melville, Nature 156, 661 (1945).
262. L. W. Rainard, J. Polymer Sci. 2, 16 (1947).
263. N. L. Semon, Chem. Eng. News 21, 1613 (1943).
264. I. M. Kolthoff, W. E. Harries, J. Polymer Sci. 2, 41, 49 (1947).
265. McBain, Advances in Colloid Science I, 1942; McBain, O' Connor, J. Am. Chem. Soc. 62, 2855 (1940); McBain, Nature 145, 702 (1940); I. McBain, McBain, J. Am. Chem. Soc. 58, 2610 (1936).
266. С. С. Воюцкий, Е. И. Дзядель, Колл. ж. 7, 238 (1941).
267. А. И. Юрженко, Ж. физ. хим. 19, 152 (1945); Siggia, Hohenstein, Mark, India Rub. J. 4, 436 (1945).
268. W. D. Harkes, R. S. Stearns, J. Chem. Phys. 14, 215 (1946).
269. A. J. Medalia, J. Polymer Sci. I, 245 (1946).
270. С. Медведев, ЖОХ 8, 10 (1939); ПОХ 3, 472 (1937).
271. G. Gell, Frans. Far. Soc. 34, 712 (1938).
272. К. Андрианов, Д. Кардашев, Практические работы по искусственным смолам и пластмассам, Госхимиздат, 1946.

Глава IV

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

1. ВВЕДЕНИЕ

Реакция поликонденсации является одним из важнейших методов синтеза высокомолекулярных соединений. Почти все виды высокомолекулярных соединений, как карбоцепные, так и гетероцепные, могут быть получены при помощи реакции поликонденсации.

Ряд высокомолекулярных соединений (алкидные смолы, фенолальдегидные смолы, многие виды аминокальдегидных смол, тиоколы и др.) может быть синтезирован только при помощи реакции поликонденсации. Этим объясняется то внимание, которое уделяют наука и техника этой реакции.

Течение реакции поликонденсации оказалось настолько сложным, что долгое время ее изучение сильно отставало от потребностей техники. Например, реакция между фенолами и альдегидами до сих пор является мало изученной, несмотря на то, что бакелитовые смолы уже 40 лет применяются в технике и вырабатываются десятками тысяч тонн.

За последние 10—12 лет был опубликован ряд фундаментальных работ в области исследования реакции поликонденсации и применения полученных продуктов в различных областях техники.

Нам кажется, что критическое рассмотрение этих работ позволит составить общее представление об основных особенностях реакции поликонденсации и о механизме поликонденсационных процессов.

Ниже приведена сводная табл. 26 отдельных представителей основных продуктов поликонденсации.

Принципиальное отличие поликонденсации от полимеризации заключается в различном механизме реакции.

Как известно, полимеризация ненасыщенных соединений протекает по цепному механизму.¹

Основные типы продуктов поликонденсации

Классы и структурные единицы отдельных типов	Наименование компонентов	Температура плавления в °C	Ссылки на литературу
1. Полиэфиры —O(CH ₂) _n CO— —OC(CH ₂) _m CO—O(CH ₂) _n O—	а) Гетероцепной ряд Молочная кислота Оксидекановая кислота Оксиундекановая кислота Оксиоктадекановая кислота Оксинонановая кислота Угольная кислота, диэтиленгликоль . . . » » триметиленгликоль . . . » » тетраметиленгликоль . . . » » пентаметиленгликоль . . . » » гексаметиленгликоль . . . » » декаметиленгликоль . . . Щавелевая кислота, этиленгликоль . . . » » триметиленгликоль . . . » » метилэтиленгликоль . . . » » гексаметиленгликоль . . . » » декаметиленгликоль . . . Малоновая кислота, этиленгликоль . . . Янтарная кислота, этиленгликоль . . . » » триметиленгликоль . . . » » гексаметиленгликоль . . .	— 66—80 65 95 64—66 — Стекловидн. 59 44—46 55—60 55 159, 172 87—8 178 66 79 Жидкий 102—08 52 57	26, 29 4 3 3 3а, 6 5 5 5 5 5 9 6, 7 6 6 6 6 8 8, 10 8 8

Таблица 26 (продолжение)

Классы и структурные единицы отдельных типов	Наименование компонентов	Температура плавления в °С	Ссылки на литературу
$\begin{array}{c} \text{—OC} \langle \text{—} \rangle \text{CO—O(CH}_2\text{)}_n\text{O—} \\ \text{—OC} \langle \text{—} \rangle \text{CO—O(CH}_2\text{)}_n\text{O—} \end{array}$	Янтарная кислота, декаметиленгликоль	68	8
	Фумаровая кислота, этиленгликоль . . .	Жидкий	8
	Малеиновая кислота » . . .	88—95	8
	Адипиновая кислота, этиленгликоль . .	50	8, 46
	» » триметиленгликоль . .	45	8
	» » декаметиленгликоль . .	75—77	8, 46, 11
	» » гексаметиленгликоль . .	56	8
	» » диэтиленгликоль . .	42—44	—
	» » триэтиленгликоль . .	38—40	—
	» » тетраэтиленгликоль . .	29—32	—
	Себациновая кислота, этиленгликоль . .	79—75	8, 10
	» » триметиленгликоль . .	56	8
	» » гексаметиленгликоль	67	8
	Себациновая кислота, декаметиленгликоль	75	8, 46
	Октадекандикарбоновая кислота, триметиленгликоль	75—76	10
	Терефталевая кислота, этиленгликоль . .	200	81
	Ортофталевая кислота (ангидрид), этиленгликоль	Стекловидн.	73, 8, 82
	Ортофталевая кислота (ангидрид), пропиленгликоль		82

Таблица 26 (продолжение)

Классы и структурные единицы отдельных типов	Наименование компонентов	Температура плавления в °C	Ссылки на литературу
(Примерные элементы структуры) $-OCH_2CHCH_2O-O-CR-CO-$ $ $ $OOCRCO-$ где R = (CH ₂) _n ; C ₆ H ₅ и др. 2. Полиамиды $-OC(CH_2)_nNH-$ $-OC(CH_2)_mCO-NH(CH_2)_4NH-$	Ортофталевая кислота (ангидрид), три-метиленгликоль	Стекловидн.	8
	Ортофталевая кислота (ангидрид), гекса-метиленгликоль	»	8
	Ортофталевая кислота (ангидрид), дека-метиленгликоль	Вязк. сироп	8
	Парафенилендиметоксидикарбоновая кислота, тетраметиленгликоль	45—50	83
	Парафенилендиметоксидикарбоновая кислота, гексаметиленгликоль	50—55	83
	Парафенилендиметоксидикарбоновая кислота, декаметиленгликоль	60—65	83
	Себаценовая кислота, глицерин	Стекловидн.	—
	Ортофталевая кислота (ангидрид), глицерин	»	116, 86
	Ортофталевая кислота (ангидрид), пентаэритрит	»	116, 86
	Аминоуксусная кислота	—	33
	ε-аминокапроновая кислота	212—214	10—36
	ω-аминокислоты	—	37, 38
	Адипиновая, тетраметилендиамин	278	12, 12а, 12б
	» пентаметилендиамин	223	12б

Т а б л и ц а 26 (продолжение)

Классы и структурные единицы отдельных типов	Наименование компонентов	Температура плавления в °С	Ссылки на литературу
	Адипиновая, гексаметилендиамин . . .	250	12, 126
	» гептаметилендиамин . . .	226	126
	» октаметилендиамин . . .	235	126
	» нонаметилендиамин . . .	204	126
	» декаметилендиамин . . .	230	126
	Пимелиновая, тотраметилендиамин . . .	233	126
	» пентаметилендиамин . . .	183	126
	» гексаметилендиамин . . .	202	126
	» гептаметилендиамин . . .	196	126
	Пробковая кислота, тетраметилендиамин . . .	250	126
	» пентаметилендиамин . . .	202	126
	» гексаметилендиамин . . .	216	126
	» октаметилендиамин . . .	202	126
	Авелаиновая кислота, тетраметилендиамин . . .	223	126
	Азелаиновая кислота, пентаметилендиамин . . .	178	126
	Авелаиновая кислота, гексаметилендиамин . . .	185	126
	Азелаиновая кислота, нонаметилендиамин . . .	163	126
	Себацಿನовая кислота, этилендиамин . . .	272—274	12
	» тетраметилендиамин . . .	239	12, 126
	Себацಿನовая кислота, пентаметилендиамин . . .	195	126
	Себацಿನовая кислота, гексаметилендиамин . . .	209—210	12, 126

Таблица 26 (продолжение)

Классы и структурные единицы отдельных типов	Наименование компонентов	Температура плавления в °C	Ссылка на литературу
	Себаценовая кислота, гептаметилендиамин	187	126
	Себаценовая кислота, октаметилендиамин	197	126
	Себаценовая кислота, нонаметилендиамин	175	126
	Себаценовая кислота, декаметилендиамин	194	12, 126
	» » ундекаметилендиамин	168	126
	Себаценовая кислота, додекаметилендиамин	172	126
	Себаценовая кислота, 1,6-дннзобутилгексаметилендиамин	188	84
	Ундекандикарбоновая кислота, тетраметилендиамин	209	126
	Ундекандикарбоновая кислота, пентаметилендиамин	173	126
	Брассиловая кислота, пентаметилендиамин	176	126
	Брассиловая кислота, декаметилендиамин	172	126
	Тетрадекандикарбоновая кислота, пентаметилендиамин	178	126
	Октадекандикарбоновая кислота, пентаметилендиамин	167	126
	Адипиновая кислота, 1,4-циклогексilenдиамин	280	102

Т а б л и ц а 26 (продолжение)

Классы и структурные единицы отдельных типов	Наименование компонентов	Температура плавления в °С	Ссылки на литературу
$-CO(C_6H_4)CO-NH-\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} NH \\ CO(NH) \end{array}-$	Адибиновая кислота, метафенилендиамин Себациновая кислота, метафенилендиамин Ортофталевая кислота, мочевины	293—296 256—258 225	12в 12в 85
$-OC-\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} R \\ R \end{array}-CO-NH-\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} NH \\ CO(NH) \end{array}-$ <p>(R = бензил, H) $-N-\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array}-CH_2-$ </p>	» » гуанидин Дибензилмалоновая кислота, мочевины . » гуанидин . Бензилмалоновая кислота, гуанидин . .	— — — —	85 85 85 85
3. Политиоамиды	Формальдегид, мочевины	Неплавк.	86
$-N-CS-NHCH_2-\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array}-$	Формальдегид, тиомочевина	—	91

Таблица 26 (продолжение)

Классы и структурные единицы отдельных типов	Наименование компонентов	Температура плавления в °C	Ссылка на литературу
$\text{---SC---HNCH} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2\text{NH---}$	Сероуглерод, 1,4 - циклогексильендиамин	180---230	102
4. Полиангидриды			
$\text{---OS(CH}_2)_n\text{CO---O---}$	Адипиновая кислота	65—66	87
	Азелаиновая »	53	87
	Себацновая »	79—80	87
	Ундекандикарбоновая кислота	69—70	87
	Додекандикарбоновая кислота	66—87	87
	Брассиловая кислота	76—78	87
	Тетрадекандикарбоновая кислота	89—91	87
	Октадекандикарбоновая кислота	94—95	87
5. Полисульфиды			
$\text{---(CH}_2)_n\text{---S---}$	Дихлорэтан, моносulfиды щелочных металлов	Разл.	88
	Триметиленхлорид, моносulfиды щелочных металлов	—	88a
	Гексаметилендиоксид, моносulfиды щелочных металлов	—	88b
$\text{---(CH}_2)_n\text{---S---S---}$	Дихлорэтан, дисulfиды	—	89

Таблица 26 (продолжение)

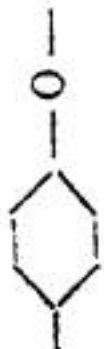
Классы и структурные единицы отдельных типов	Наименование компонентов	Температура плавления в °C	Ссылка на литературу
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---}(\text{CH}_2)_n\text{---S---S---} \end{array}$	Дихлорэтан, тетрасульфиды	—	88, 90
	1,3 - Хлорбромпропан, тетрасульфиды . .	90	88
	1,4 - Дибромбутан, тетрасульфиды	—	88
	Смесь хлорированных углеводородов, тетрасульфиды	—	90
<p>6. Полиоксаны</p> $\text{---}(\text{CH}_2)_n\text{---O---}$ 	Этиленгликолят калия, дихлорэтан	—	14
	Полиметиленкарбонат, едкое кали	50—60	14а
	Гексаметиленгликоль	—	14б
	Фенолы, кислород	—	14в
<p>7. Полиацетали</p> $\text{---}(\text{CH}_2)_n\text{O---CH---}$ <p style="text-align: center;"> R</p> <p>(R = CH₃; H и др.)</p>	Тетраметиленгликоль, ацетальдегид	Жидк.	13
	Диэтиленгликоль, бензальдегид	»	56
	Пентаметиленгликоль, формальдегид . . .	38—39	13а

Таблица 26 (продолжение)

Классы и структурные единицы отдельных типов	Наименование компонентов	Температура плавления в °C	Ссылки на литературу
	Гексаметиленгликоль, формальдегид . .	38	13а
	Нонаметиленгликоль » . .	54—55	13а
	Декаметиленгликоль » . .	56—57	13а
	Тетраметиленгликоль » . .	68—69	13а
	Октадекаметиленгликоль » . .	71—72	13а
	Триэтиленгликоль » . .	Жидк.	13а
	Диалкилдихлормоносиланы, натрий . . .	»	101
8. Полисилоконы	Алкилэтоксимоносиланы, вода	»	101

8. Полисилоконы

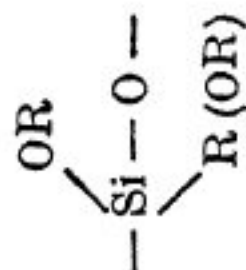
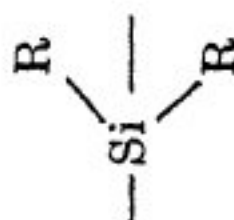


Таблица 26 (продолжение)



Классы и структурные единицы отдельных типов	Наименование компонентов	Температура плавления в °С	Ссылки на литературу
б) Карбоцепной ряд			
9. Полибензил 	Бензилхлорид	Неплавк.	17
10. Полиметилен —(CH ₂) _n —	Бензилфторид	Неплавк.	17а
11. Полифениленэтил 	Декаметиленбромид, натрий	[Жидк.	18
	Бензол, дихлорэтан	Неплавк.	20, 92
	p-Ксилиленбромид, магний	—	56
12. Полиалкоголь —(CH ₂) _n —CH(OH)—	Декаметиленмагнийбромид, метилформат	120	56

Таблица 26 (окончание)

Классы и структурные единицы отдельных типов	Наименование компонентов	температура плавления в °C	Ссылки на литературу
13. Полиоксифениленалканы (фенолальдегидные смолы) — $C_6H_2R_2(OH)CHNR_1$ — ($R_1 = H; CH; C_6H_5$ и др., $R_2 = H; CH_3$)	Фенол, формальдегид	Растянутая	95, 95а
	» метиленхлорид	—	96
	Фенол, уксусный альдегид	Переходит в неплавкую форму	49
	» пропионовый альдегид	»	95а
	» масляный альдегид	»	94, 95а
	» бензальдегид	»	97
	» фурфурол	»	93, 94
	» акролеин	»	95
	Крезолы, формальдегид	131—164	50
	» уксусный альдегид	—	94
	Ксиленолы, формальдегид	—	94
	Паратретичный амилфенол, формальдегид	—	100
	Гексилфенол, формальдегид	—	98
— $C_6H_2(OH)_2CHNR$ —	Оксицифенил »	—	99
	Гидрохинон »	—	95б
	» бензальдегид	—	95б

В любой момент реакции имеется готовый полимер и исходный мономер. Вследствие того, что скорость роста цепи очень велика по сравнению со скоростью образования активных центров, промежуточные продукты полимеризации, способные к продолжению реакции, существуют весьма малый отрезок времени.

Поликонденсация в общем случае — обратимая реакция обмена, идущая с отщеплением низкомолекулярного продукта и с образованием высокомолекулярного соединения, элементарный состав которого отличается от состава исходных компонентов.

Для осуществления процесса поликонденсации необходимым условием является междумолекулярное взаимодействие соединений, обладающих не менее чем двумя функциональными группами, способными в данных условиях к реакциям этерификации, дегидратации, амидирования, реакциям Вюрца, Фриделя-Крафтса и др.

По Карозерсу² реакцию поликонденсации можно подразделять в зависимости от природы и числа участвующих в ней исходных соединений, а также от числа функциональных групп исходных веществ.

Если в реакции участвуют однородные молекулы, имеющие одинаковые или различные функциональные группы, то процесс называется гомополиконденсацией.

$$n(x-R-y) \rightleftharpoons x - (R-z)_{n-1} - R - y + (n-1)a, \quad (1)$$

где x и y — реакционноспособные группы;

n — коэффициент поликонденсации;

R — двухвалентный радикал;

z — связующее звено;

a — выделяющийся низкомолекулярный продукт (вода, спирт и т. д.).

По этому признаку к гомополиконденсации относятся: поликонденсация аминокислот, оксикислот, бензилхлорида, кремнеорганических соединений дикарбоновых кислот с образованием полиангидридов и др.

При участии в реакции конденсации двух или нескольких разнородных молекул, имеющих две и более одинаковых функциональных групп, процесс называется гетерополиконденсацией

$$n(x-R-x) + n(y-R'-y) \rightleftharpoons (R-z-R')_n - y + (2n-1)a. \quad (2)$$

Примером гетерополиконденсации могут служить поликонденсации диаминов, гликолей, глицерина и других многоатомных спиртов с дикарбоновыми кислотами, поликонденсация фенолов с альдегидами, галоидалкилов с сульфидами и полисульфидами щелочных металлов, мочевины и аминов с формальдегидом и др.

Следует, однако, отметить, что указанные два типа не могут объединить все многообразие процессов линейной поликонденсации. Так, например, имеются случаи совместной поликонденсации различных оксикислот или аминокислот; случаи совместной поликонденсации аминокислот с гликолями и дикарбоновыми кислотами, случаи совместной поликонденсации диаминов и гликолей с дикарбоновыми кислотами и т. д.

Основной особенностью реакции поликонденсации является ее обратимость, что и отражено в схемах (1) и (2).

Благодаря обратимости реакции максимально достижимая средняя степень поликонденсации и средний молекулярный вес определяются равновесием; при этом верхний предел не может быть достигнут вследствие влияния различных условий реакции.

Поликонденсация бифункциональных соединений, как правило, приводит к образованию макромолекул линейной структуры, обладающих двумя функциональными группами; формально реакция может приводить к образованию бесконечно длинных цепей, однако на практике вследствие обратимости реакции и наличия побочных процессов до сих пор удавалось получать продукты линейной структуры с молекулярным весом не более 30—40 тыс.

Поликонденсация трех и более функциональных соединений приводит к образованию макромолекул с разветвленной или трехмерной структурой. Такие макромолекулы могут иметь бесконечно большой молекулярный вес. Общее число функциональных групп поликонденсата определяется уравнением:

$$f_n = f_0 + \Sigma x(f_0 - 2), \quad (3)$$

где f_0 — функциональность исходного соединения;
 $\Sigma x(f_0 - 2)$ — сумма произведений степени поликонденсации на функциональность мономера $f_0 - 2$.

Для монофункциональных соединений второй член уравнения приобретает отрицательное значение, f_n убывает от f_0 до нуля, т. е. процесс конденсации невозможен.

Для бифункциональных соединений второй член уравнения обращается в нуль и число функциональных групп поликонденсата остается постоянным (если нет побочных реакций):

$$f_n = f_0 = \text{const.} \quad (4)$$

Для полифункциональных соединений (когда $f_0 > 2$) число функциональных групп поликонденсата непрерывно возрастает, следовательно, и поликонденсация может прогрессивно продолжаться во всех направлениях с образованием пространственных структур.

Изучение реакции поликонденсации полифункциональных соединений наталкивается на ряд экспериментальных трудностей и является весьма сложным для теоретического рассмотрения. Однако, с некоторым приближением, их можно рассматривать, пользуясь данными для изучения закономерностей более простых и более полно исследованных реакций бифункциональных соединений. Поэтому в дальнейшем мы будем рассматривать главным образом реакции гомо- и гетерополиконденсации бифункциональных соединений, т. е. линейную поликонденсацию, и лишь в отдельных случаях распространять полученные результаты на более сложные случаи.

2. ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ С ДВУМЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Взаимодействие бифункциональных молекул может протекать в различных направлениях в зависимости от структуры, химической природы исходных молекул и от условий проведения реакции.

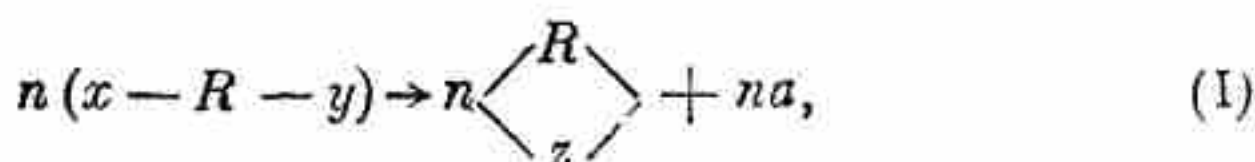
Первые исследования реакции взаимодействия бифункциональных соединений, способных образовать высокомолекулярные соединения, проводились с целью синтеза индивидуальных производных. При этом во многих работах указывается, что наряду с основными продуктами реакции получают вещества неопределенного состава, которые ближе не исследовались. Этими веществами безусловно являлись продукты поликонденсации. В некоторых случаях исследователи ограничивались выделением промежуточных продуктов реакции или получением продуктов разложения. Таковы работы Бутлерова,²¹

Головкинского,^{21a} Мейер,^{21b} Тиличеева,^{21в} Луньяка,^{95a} Шорыгина^{95b} и других, оказавшиеся очень полезными при более поздних систематических исследованиях.

Исследования ряда ученых показали, что решающее влияние на направление реакции взаимодействия бифункциональных соединений, а также на структуру конечного продукта оказывают структурные и стереохимические факторы.

Согласно взглядам Карозерса,² бифункциональные молекулы могут реагировать в трех направлениях:

1. Внутримолекулярное взаимодействие функциональных групп с образованием циклических соединений:



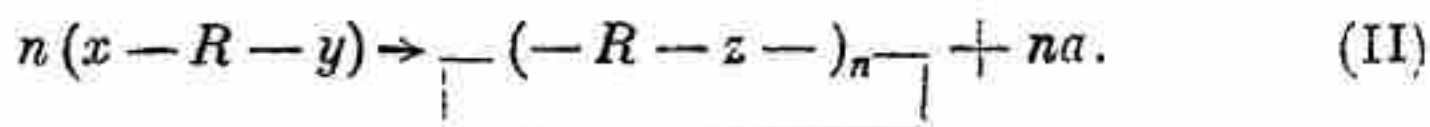
где x и y — функциональные группы;

R — повторяющаяся n раз структурная единица;

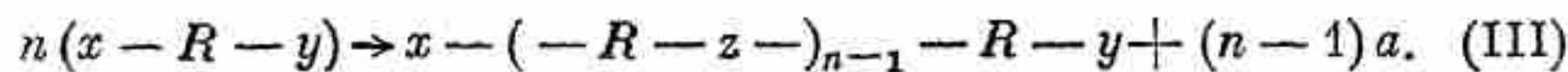
z — связующее звено;

a — низкомолекулярный продукт реакции.

2. Междумолекулярное взаимодействие двух молекул с образованием циклических соединений



3. Поликонденсация с образованием макромолекул линейной структуры:



В случае, если в реакцию вступают молекулы двух разных веществ с двумя одинаковыми или разными функциональными группами, то возможно только междумолекулярное взаимодействие с образованием:

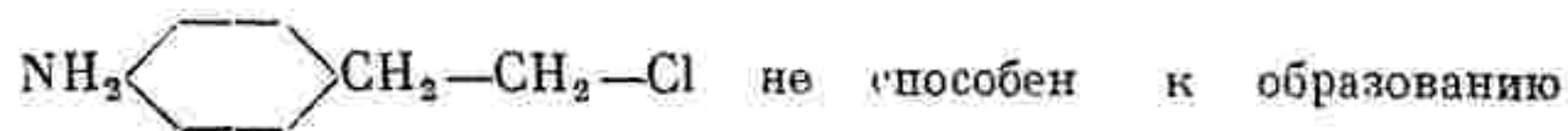
1) циклических соединений, число членов которых будет определяться суммарным числом членов реагирующих молекул;

2) продуктов поликонденсации с линейной структурой.

Из анализа имеющегося в литературе экспериментального материала следует, что при осуществлении того или иного направления реакции соблюдаются следующие закономерности:

1) Если имеется структурная возможность для образования 5- или 6-членного цикла, то реакция протекает преимущественно с образованием циклических продуктов. Например, циклизация хлораминов,²⁴ образование циклических эфиров гликоля с угольной и щавелевой кислотой,²⁵ лактонизация γ - и δ -оксикислот^{30, 31} и т. д.

2) Если невозможна внутримолекулярная реакция, то конденсация протекает междумолекулярно, например



дигидропараиндола, как это предполагалось раньше,²² а реагирует междумолекулярно.²² В некоторых случаях, например при взаимодействии серебряной соли щавелевой кислоты с подистым метиленом или хлористым бензилиденом, исследованным Бутлеровым²¹ и Головкинским,^{21a} происходит разложение продукта междумолекулярной реакции.

3) Если структурная единица ожидаемого продукта взаимодействия бифункциональных соединений содержит более шести членов, то реакция в большинстве случаев протекает междумолекулярно и приводит к образованию продуктов поликонденсации линейного строения. В дальнейшем эти реакции будут рассмотрены подробнее.

Как известно, циклы с числом членов менее пяти образуются с большим трудом и являются малоустойчивыми. Циклы с числом членов более семи являются более устойчивыми. Однако с увеличением длины цепи бифункционального соединения увеличивается число вероятных конфигураций, из которых только одна способствует внутримолекулярной реакции, тогда как все другие способствуют междумолекулярной реакции. Поэтому, несмотря на достаточную устойчивость макроциклических соединений, обычно образование их происходит лишь при процессах термического разложения линейных поликонденсатов. При тепловом движении расплавленные макромолекулы могут принимать произвольные изогнутые формы. Среди бесконечно большого числа конфигураций возможны положения, когда разные связующие группировки одной и той же молекулы, как эфирные, пептидные и др., приходят в достаточно близкое соприкосновение для осуществления реакции междупептидного обмена⁴⁶ внутри одной цепи.

В результате подобной реакции могут образоваться мономерные, димерные или полимерные циклы, низшие из

Таблица 27

Характерные реакции оксикислот

Наименование кислот	Число членов структурной единицы или цикла	Характеристика реакции	Ссылка на литературу
α -Оксикислоты	3,6	Образование циклических шестичленных лактидов или линейного поликонденсата и их взаимное превращение друг в друга	26,27
β -Оксикислоты	4	Отщепление воды за счет α -водорода и гидроксила с образованием ненасыщенных кислот (которые могут подвергаться полимеризации). Из β -галоидопродовых в мягких условиях образуется неустойчивый четырехчленный лактон	28,29
γ - и δ -Оксикислоты	5,6	Легко образуют пяти- и шестичленные лактоны. Склонны к гидролизу. Обратимая полимеризация лактонов в полиэферы	30,31
Высшие оксикислоты	7 и выше	Полиэфиры линейной структуры или циклические лактоны в зависимости от условий	32

которых можно выделить в индивидуальном виде. Вероятная форма цепи макромолекулы в расплаве или растворе показана на рис. 53.

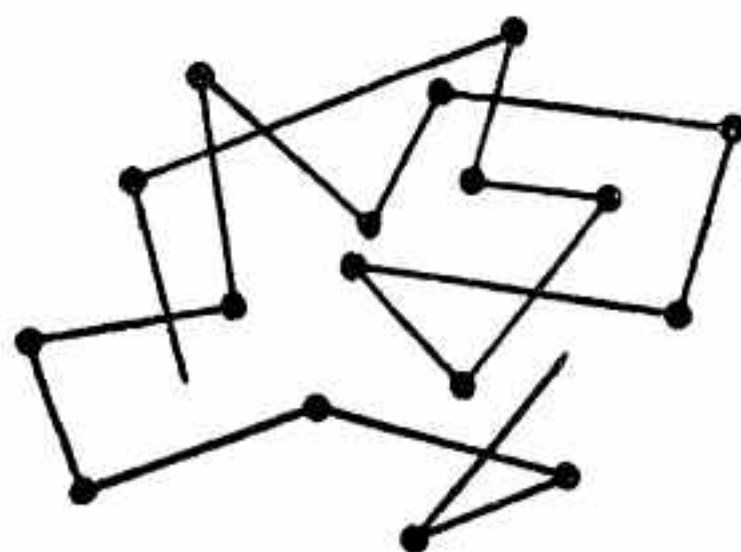


Рис. 53. Форма цепи макромолекулы в растворе или в жидком состоянии

Точками обозначены связующие группы ($-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$ и др.).

Влияние структуры мономера на направление реакции и строение конечного продукта приведено в табл. 27 и 28 на примерах превращений оксикислот и аминокислот.

Таблица 28

Характерные реакции аминокислот

Наименование кислот	Число членов структурной единицы или цикла	Характеристика реакции	Ссылка на литературу
α -Аминокислоты	3, 6	Образование димерных шестичленных циклов — дикетопиперазинового кольца — или образование полипептида линейного строения	33
β -Аминокислоты	4	Отщепление аммиака с образованием ненасыщенных кислот	34
γ - и δ -Аминокислоты	5, 6	Отщепление воды с образованием пяти- и шестичленных лактамов	35
ϵ -Аминокислоты	7	Образование семичленного лактама и линейного полиамида и их взаимопревращения — обратимая полимеризация и циклизация	36
ζ -Аминокислоты	8	Поликонденсация с образованием линейного полиамида. Образование восьми-членного лактама	37, 38

Склонность к циклизации в зависимости от числа членов цикла для эфиров и ангидридов⁸³ изображена кривой на рис. 54.

В случае междумолекулярного взаимодействия веществ с двумя одинаковыми функциональными группами в молекуле наблюдается аналогичная закономерность между числом атомов в структурной единице и структурой продукта конденсации (табл. 29).

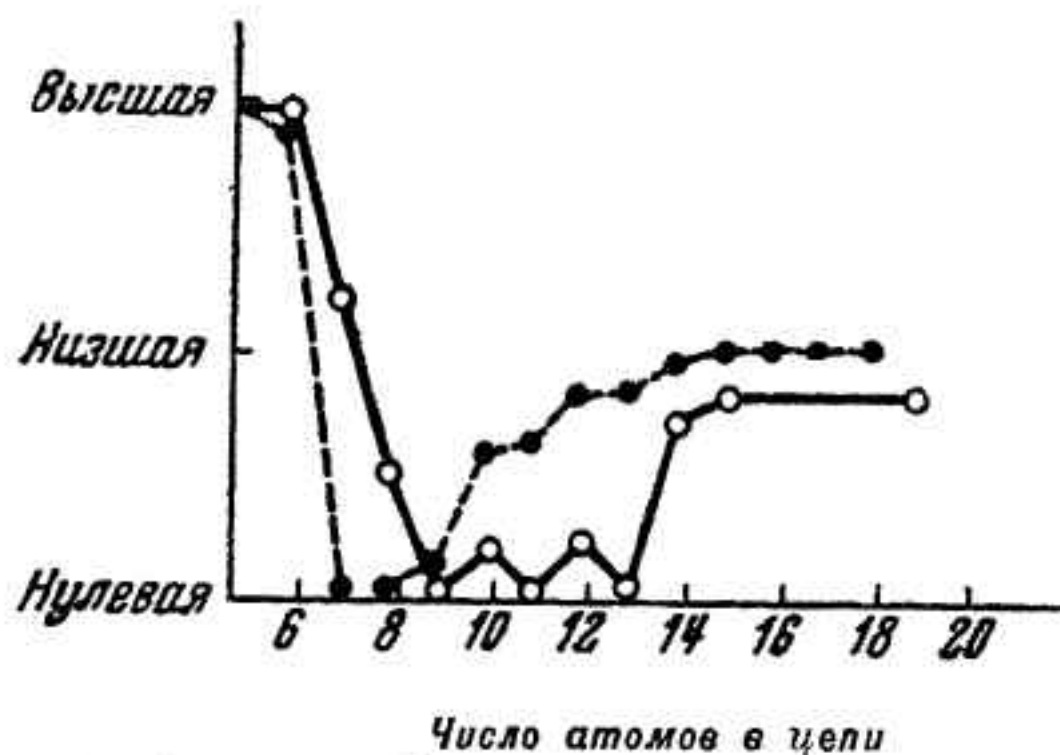


Рис. 54. Легкость образования циклов в зависимости от числа членов цепи

Таблица 29

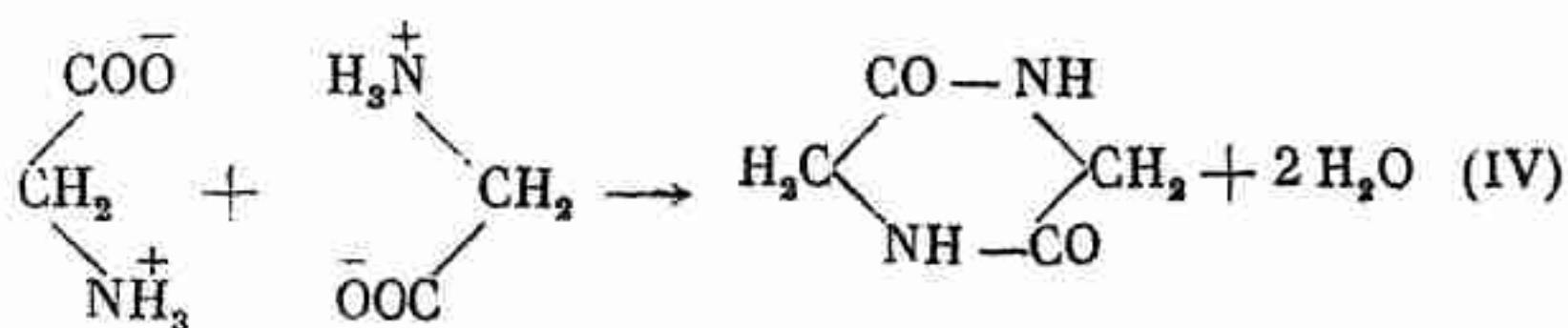
Примеры гетерополиконденсации

Наименование исходных компонентов		Число членов структурной единицы или цикла	Структура продуктов реакции	Ссылка на литературу
Этиленгликоль	Угольная кислота	5	Циклическая	26
	Щавелевая »	6	Циклическая и полимер	21 в, 25
	Малоновая »	7	Только полимер	8
	Янтарная »	8	» »	21 в, 8
Этилендиамин	Янтарная »	8	Циклический димер	103
	Адипиновая »	10 (5)	Бициклическое производное имидазола	12
Гуанидин	Себациновая »	14 (5)	Полимер	12
	Дибензилмалоновая »	6	Циклическая и полимер	85
Мочевина	Бензилмалоновая »	6	Циклическая и полимер	85
Тетраметилендиамин	Угольная »	7	Циклическая	216
Диамины с числом углеродных атомов в цепи более двух	Адипиновая »	11 и более	Только линейные полимеры	61

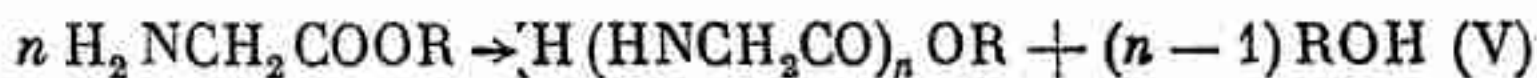
Наличие ароматического ядра в бифункциональном соединении влияет по-разному. Парафенилендиамин, ортофенилен-

диамин и бензидин не образуют линейных полиамидов с адипиновой кислотой,¹⁰⁴ тогда как метафенилендиамин дает высокомолекулярные полиамиды, способные образовывать волокна.^{34,23} Орто-, мета- и парафенилендиамины с янтарной кислотой реагируют исключительно с образованием циклических амидов.¹⁰⁵ Ортофталевая кислота⁷³ и терефталевая кислота⁸¹ реагируют с гликолями, образуя линейные полиэферы. Ортофталевая кислота с гуанидином и мочевиной образует смесь линейного полиамида с циклическими амидами.⁸⁵ Рассмотрение взаимодействия ароматических бифункциональных соединений друг с другом в нашу задачу не входит. Можно указать лишь в качестве примера на реакцию ортофталевой кислоты с бензидином, которая, как показали Порай-Кошиц и Матрюков,¹⁰⁶ приводит к образованию производных имидазола.

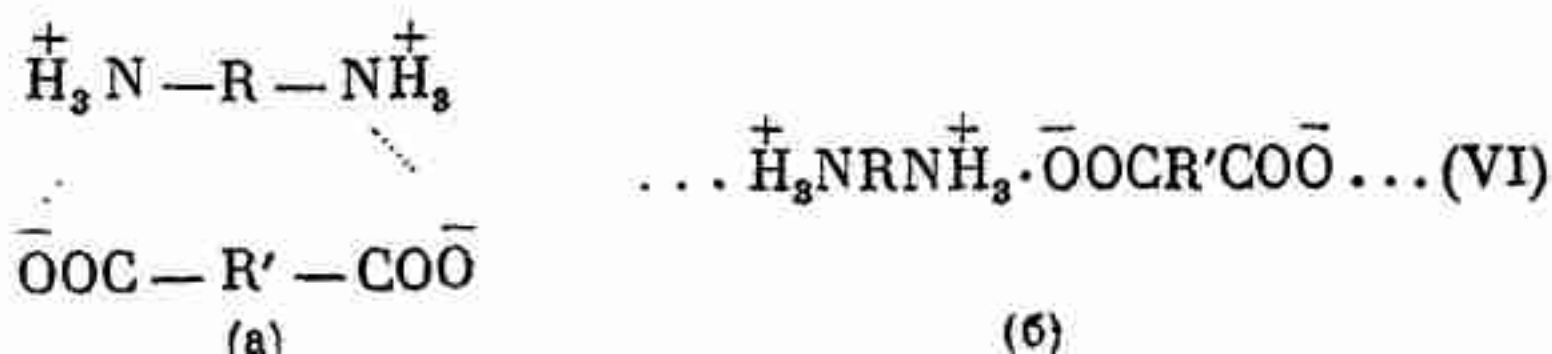
Одним из факторов, влияющих на направление реакции, является ионный характер исходных веществ, обуславливающий предварительную ориентацию молекул. Так, например, свободные α -аминокислоты легко образуют дикетопиперазины



тогда как эфиры α -аминокислот больше склонны к образованию полипептидов линейной структуры⁴⁰



Соли дикарбоновых кислот и диаминов, как было показано нами на основании исследования вязкости растворов,⁴¹ имеют не циклическое строение (а), а линейную структуру (б), что в значительной мере должно способствовать течению междумолекулярной реакции с образованием линейных полимеров



Ориентация молекул органических соединений увеличивает частоту столкновений,¹⁰⁸ что в свою очередь влияет на скорость реакции.

Изучение влияния структуры исходных веществ на общий ход реакции взаимодействия полифункциональных соединений позволяет правильно подходить к подбору сырья для синтеза ряда технически важных продуктов поликонденсации.

Как видно из приведенного краткого литературного обзора, вопрос о влиянии структуры и химической природы исходных веществ на направление реакции бифункциональных соединений изучен достаточно детально.

Менее исследованы механизм и влияние различных факторов на направление реакции линейной поликонденсации. В первую очередь необходимо выяснить влияние условий проведения реакции на ее направление и на свойства получаемых продуктов. Это представляет большие трудности, так как основные данные о влиянии условий на свойства поликонденсатов и способы получения тех или иных продуктов зашифрованы многочисленными, часто противоречивыми, патентными указаниями.^{12a}

3. ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ УСЛОВИЙ НА РЕАКЦИЮ ЛИНЕЙНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Условия проведения реакции поликонденсации влияют главным образом не на направление реакции, а на скорость реакции и на величину молекулярного веса полученного продукта. Рассмотрим на некоторых примерах влияние условий реакции на свойства получаемых продуктов и на скорость реакции.

а) Температура

В известных пределах температура оказывает влияние на скорость реакции взаимодействия бифункциональных соединений, протекающих в разных направлениях. Это происходит главным образом благодаря разнице в величине энергии активации конкурирующих реакций. Так, например, в случае двух конкурирующих реакций — циклизации и поликонденсации — соотношение выходов поликонденсата и циклического продукта (W) при постоянной температуре (T_1) определяется уравнением

$$W = \frac{K'_p}{K'_c} = \frac{A'_p}{A'_c} \cdot e^{\frac{E_c - E_p}{RT_1}} = \frac{A'_p}{A'_c} e^{\frac{\Delta E}{RT_1}}, \quad (5)$$

где K'_p — константа скорости поликонденсации;

K'_c — константа скорости циклизации.

При другой температуре T_2 соотношение выходов меняется:

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{K'_p K''_c}{K'_c K''_p} = \frac{A'_p \cdot A''_c}{A'_c \cdot A''_p} \cdot e^{\frac{E_c - E_p}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \quad (6)$$

Если принять, что предэкспоненциальный фактор в первом приближении не зависит от температуры,⁴² то

$$\frac{W_1}{W_2} = e^{\frac{E_c - E_p}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \quad (7)$$

На практике чаще всего наблюдается, что $E_c > E_p$, поэтому $\frac{W_1}{W_2} > 1$, т. е. выход циклического продукта увеличивается с повышением температуры. Кроме того, необходимо считаться с тем, что циклические продукты (в особенности пяти- и шестичленные циклы) более устойчивы при высоких температурах.

При рассмотрении реакции полимеризации мы видели точно такую же зависимость (димеризация и полимеризация бутандиена и его производных и другие аналогичные процессы). При поликонденсации, как мы уже отметили, явления циклизации при высоких температурах особенно характерны для таких бифункциональных соединений, у которых структурная единица содержит не более семи членов (обратимая полимеризация шести- и семичленных лактамов и лактонов), хотя та же зависимость сохраняется и для высших циклов. Например, если реакцию этерификации высших оксикислот вести при высокой температуре с удалением продуктов реакции, то образуются исключительно циклические продукты. Но это уже не первичная, а вторичная реакция, доказательством чего служит тот факт, что сами линейные высокомолекулярные полиэфиры также дают циклические лактоны. Сюда же относится образование циклических кетонов при пиролизе бариевых солей высших дикарбоновых кислот,³² образование ϵ -аминокапролактама при температуре выше 310° из ϵ -аминокапроновой кислоты или ее поликонденсатов.

Имеющийся в литературе экспериментальный материал относится лишь к исследованию влияния температуры на скорость реакции поликонденсации отдельных представителей полифункциональных соединений. Во всех наблюдавшихся случаях температура оказывала значительный кинетический

эффект, ускоряя достижение равновесия, практически не достижимое при низких температурах. Влиянию температуры часто приписывают образование более высокомолекулярных продуктов благодаря удалению побочных низкомолекулярных продуктов реакции при более высокой температуре, чем достигается сдвиг равновесия в сторону поликонденсации. Однако этот процесс является результатом косвенного влияния температуры и тот же эффект может быть достигнут отгонкой побочных продуктов под вакуумом, пропусканием тока инертного газа и другими способами.

Часто влияние температуры маскируется структурными и иными факторами, и, наоборот, результат влияния структуры исходных веществ неправильно приписывается влиянию температуры.

Температура может также оказывать косвенное влияние на реакцию поликонденсации. Как было показано Коршаком и Замятиной,¹¹³ при высоких температурах происходит отщепление карбоксильных групп полиамидов, что делает невозможной дальнейшую поликонденсацию. Нами было также установлено, что полиэферы при температуре выше 280° подвергаются декарбоксилированию.

Вторым косвенным влиянием температуры нужно считать улетучивание одного из компонентов.

б) Концентрация

Скорость внутримолекулярной реакции (циклизации) подчиняется уравнению реакции первого порядка:

$$K_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}, \quad (8)$$

где t — время;

a — количество вещества в начале реакции;

x — количество вещества, прореагировавшее за время t и не зависящее от концентрации исходного мономера.

Скорость междумолекулярной реакции поликонденсации следует уравнению реакции второго или третьего порядка, т. е. сильно зависит от концентрации реагирующих веществ. Следовательно, уменьшение концентрации исходного вещества должно способствовать процессу циклизации. Однако на практике при небольших колебаниях концентрации это отражается заметным образом на скорости реакции и на величине молеку-

лярного веса продукта поликонденсации, а на направление реакции заметного влияния не оказывает. Например, при поликонденсации соли гексаметилендиамина с адипиновой кислотой при 230° в течение 7 час. нами были получены следующие данные ⁴³ (табл. 30).

Таблица 30

Влияние концентрации на поликонденсацию соли гексаметилендиамина с адипиновой кислотой

Количество соли в г	Количество растворителя в г	Выход полиамида в г	Температура плавления в $^{\circ}\text{C}$	Удельная вязкость при концентрации 4.5 г/л
10	10	8	248—249	0.35
12	25	9.5	240—242	0.17
7	20	5.9	232—235	0.14
6	4	5	240—245	0.17
4.3	—	4	255—256	0.20

Как видно из табл. 30, уменьшение концентрации, при прочих равных условиях, снижает выход полиамида, очевидно, вследствие уменьшения скорости реакции.

С другой стороны, в отсутствие растворителя реакция становится возможной лишь при температуре, значительно выше температуры плавления реакционной смеси. Например, взаимодействие гексаметилендиамина с адипиновой кислотой в крезоле (1 : 1) протекает со значительной скоростью уже при 140° , а без растворителя лишь выше 190° . При более низких температурах в отсутствие растворителя вязкость среды становится весьма значительной, что безусловно вызывает уменьшение числа столкновений реакционноспособных групп. Совершенно неправильно мнение ¹⁰⁹ о том, что уменьшение числа столкновений с повышением вязкости среды компенсируется удлинением времени контакта. Удлинение времени контакта при высокой вязкости среды одинаково приводит к повышению скоростей прямой и обратной реакции.

в) Катализаторы

Катализаторы существенно ускоряют большинство поликонденсационных процессов, значительно понижая энергию активации и температуру реакции. Например, полиэтерификация дикарбоновых кислот при температуре $100\text{—}110^{\circ}$ без

катализаторов идет с незначительной скоростью, тогда как в присутствии паратолуолсульфоновой кислоты реакция при этой температуре⁴⁴ идет очень быстро. Многие процессы при температурах, когда соответствующие полимеры устойчивы, без катализаторов совершенно не идут (например, поликонденсация бензилхлорида).

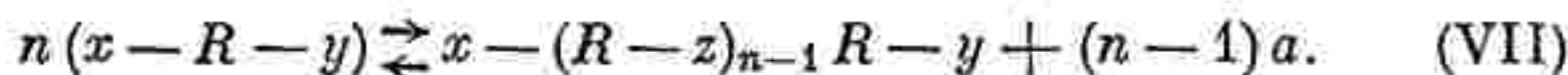
Полиэтерификация и полиамидирование ускоряются щелочными, кислыми и дегидратирующими катализаторами, обычно применяемыми в органической химии для синтеза сложных эфиров и амидов.

Конденсация фенолов с альдегидами и амидов с альдегидами ускоряется в присутствии кислых или щелочных катализаторов.

Хотя конкретные случаи изменения направления реакции от присутствия того или иного катализатора неизвестны, но косвенным путем можно сделать заключение о том, что катализаторы, снижая энергию активации и температуру процесса, способствуют протеканию линейной поликонденсации, а не образованию мономерных циклов или макроциклов. Кроме того, известно, что лактамы, ангидриды и лактоны, содержащие в цикле 6—7 и более членов, легко переходят в линейные полимеры в присутствии катализаторов.⁴⁵

г) Влияние скорости и полноты удаления низкомолекулярных продуктов

Как уже указывалось, реакция конденсации является обратимой:



При оценке факторов, влияющих на скорость и полноту реакции, Флори⁴⁷ совершенно необоснованно выдвигает на первый план кинетические соображения, отвергая влияние скорости и полноты удаления побочных продуктов из реакционной среды и повышение ее вязкости. Нам представляется, что получение наиболее высокомолекулярных продуктов возможно только при весьма совершенных способах удаления воды. В процессе реакции вязкость среды значительно повышается даже при высоких температурах, и выделяющаяся при взаимодействии функциональных групп вода, оставаясь длительное время в реакционной среде, может соударяться со связующими группами, способными к гидролизу. Поэтому удаление воды применением вакуума, особенно в тонком слое,

в молекулярном кубе, как это проводил Карозерс, способствует значительному сдвигу равновесия. Тот же эффект достигается проведением реакции в растворителе, понижающем вязкость среды, с последующей отгонкой растворителя под вакуумом для удаления последних следов влаги (табл. 31, 32).

Степень сдвига равновесия в сторону высокомолекулярного продукта зависит от скорости и полноты удаления побочных продуктов реакции.

Для обратимых реакций этерификации, амидирования и т. д. равновесие устанавливается, когда прореагируют 75—85% исходных мономеров (в зависимости от температуры). При реакциях линейной поликонденсации это соответствует средней степени поликонденсации не более шести, т. е. среднему молекулярному весу порядка от 500 до 1000. Такие продукты еще не обладают типичными свойствами высокомолекулярных соединений. В случае поликонденсации полифункциональных соединений степень завершенности реакции порядка 75—85% является уже достаточно высокой, так как благодаря возникновению поперечных мостиков физические свойства таких продуктов удовлетворяют многим требованиям. Дальнейшее течение реакции становится затруднительным благодаря потере подвижности молекул (гелеобразование).

Скорость удаления низкомолекулярных продуктов имеет особенно важное значение для процессов линейной конденсации, так как образование продуктов с технически ценными свойствами соответствует степени завершенности реакции 0.99 и выше, т. е. когда прореагирует не менее 99% реакционноспособных групп. Известно, что проведение обратимых реакций органических соединений с выходом 99% от теории представляет немалые трудности. Получение высокомолекулярных полиэфиров и полиамидов требует применения таких совершенных методов удаления побочных продуктов реакции, как применение молекулярного куба.⁴⁸

В табл. 31 приведены данные, иллюстрирующие влияние скорости и полноты удаления воды для реакции между гексаметилендиаминном и адипиновой кислотой.⁴³

Применение вакуума значительно ускоряет процесс и в одинаковый промежуток времени под вакуумом (порядка 2—5 мм) может быть получен полиамид, обладающий значительно более высокой вязкостью, чем при отгонке растворителя без вакуума (табл. 32).

Наглядным примером влияния полноты удаления побочных продуктов на степень завершенности реакции является также

Таблица 31

Влияние условий опыта на поликонденсацию соли
гексаметилендиамина с адипиновой кислотой

Количество соли в г	Количество растворителя в г		Температура бани в °C	Условия опыта		Свойства полиамида	
	вода	фенолы		продолжительность нагрева в час.	особенности проведения опыта	температура плавления в °C	удельная вязкость
0.5	1.0	—	180—230	3	Нагревание производилось в печи Кариуса в запаянных трубках	231—233	0.11
0.5	1.0	—	220—230	4		244—245	0.11
0.5	1.0	0.5	220—230	4		241—245	0.12
0.5	—	1.0	220—230	4		240—245	0.14
0.5	2.5	—	220—230	10	Растворитель отгонялся Без отгонки растворителя Растворитель отгонялся, но добавлялся в ходе реакции 5 раз	220—230	0.12
2.35	2.5	—	180	7		250—251	0.12
2	—	2.2	255	5.5		249—251	0.65
2	—	2.2	255	5.5		249—250	0.48
2	—	2.2	255	5.5		247—249	0.50

Таблица 32

Влияние условий опыта на дальнейшую конденсацию полиамида

Количество полиамида в г	Вязкость исходного полиамида	Условия опыта			Свойство полиамида	
		температура бани в °C	продолжительность нагрева в час.	особенности проведения опыта	температура плавления в °C	удельная вязкость (с = 4.5 г/л)
1.5	0.12	255	4	Под вакуумом	254—255	0.76
1	0.54	255	3	В токе азота	—	0.87
1	0.54	255	3	Под вакуумом при 3 мм	252—256	1.07

работа Арбузова и Пожилыцовой,⁶⁴ которые синтезировали полиамиды по реакции:



Благодаря тому, что выделяющийся в результате реакции хлористый водород образует молекулярное соединение с пептидной группой, удаление его из реакционной среды весьма затруднительно. Поэтому удастся получить полиамиды с молекулярным весом не выше 2000 при $n = 4$ и около 5000 при $n = 8$.

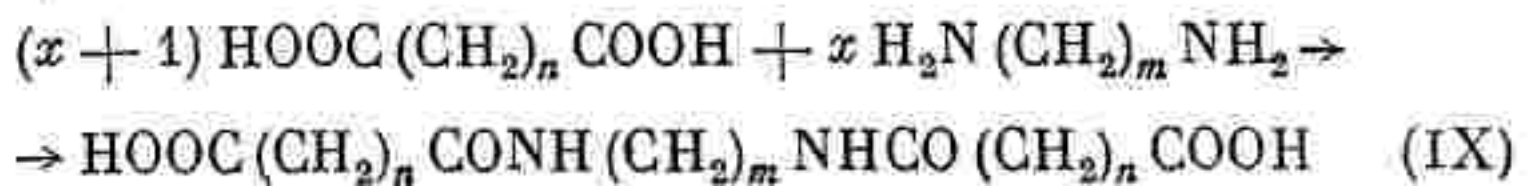
д) Влияние соотношения компонентов

При избытке какого-либо из исходных компонентов или при наличии в реакционной среде монофункциональных молекул избыточные реакционноспособные группы могут блокировать концевые группы длинных цепей, лишая их способности к продолжению реакции. Поэтому вопрос о соотношении компонентов при поликонденсации имеет решающее значение как для изучения самой реакции и свойств получающихся продуктов, так и для сознательного управления процессом конденсации.

Ваншейдт, Итенберг и Шифрина⁴⁹ на примере реакции конденсации фенолов с альдегидами показали, что результат процесса зависит от соотношения исходных компонентов. Например, в случае реакции фенола с ацетальдегидом в равномолекулярном соотношении образуется смола с молекулярным весом 940, что отвечает цепи из 7 остатков фенола; если же взято более 4 молей фенола на 1 моль альдегида, то образуется лишь диоксидифенилметан.⁵⁰

Нами произведен ориентировочный расчет вероятного коэффициента поликонденсации, а следовательно, и ожидаемой средней величины молекулярного веса, для случая, когда $p = p_{\text{max}}$ (т. е. когда все реакционноспособные группы компонента, взятого в меньшем количестве, исчерпаны). При расчете делается допущение, что средняя степень поликонденсации и средняя длина цепи равны по величине.

Полагая, что цепь состоит из отдельных звеньев, которыми являются остатки кислоты и диамина, а количество этих звеньев в цепи равно x , имеем:



Общее количество эквивалентно прореагировавших молекул диамина и дикарбоновой кислоты при $p = p_{\max}$ составит $x - 1$, а избыточная молекула кислоты должна (в идеальном случае) взаимодействовать со свободной аминогруппой и таким образом приостановить рост цепи. Величина x будет, следовательно, зависеть от относительного количества избытка кислоты (или диамина) (обозначенное q), тогда:

$$q = \frac{2 \cdot 100}{x - 1} \text{ мол } \%, \quad (9) *$$

Отсюда, зная q , можно вычислить x :

$$x = \frac{2 \cdot 100}{q} + 1, \quad (10)$$

а зная число членов и молекулярный вес отдельных звеньев (M_0), нетрудно определить средний молекулярный вес продукта

$$\overline{M}_n = x M_0, \quad (11)$$

$$\text{где } M_0 = \frac{M_{\text{кисл.}} + M_{\text{диамина}}}{2} - 18.$$

Исходя из этих рассуждений, были подсчитаны количества избыточной кислоты в молекулярных процентах и максимальная длина цепи, а также молекулярный вес, предельно возможный при данных соотношениях компонентов (табл. 33).

В случае достаточно большого избытка одного из компонентов достижение полного исчерпывания реакционноспособных групп является более легкой задачей, чем в случае эквимолекулярного соотношения компонентов, так как при больших избытках возможная степень поликонденсации лежит в пределах практически достижимых величин.

Из данных этой таблицы можно сделать следующие выводы:

1) При избытке одного из компонентов от 1% и выше молекулярный вес поликонденсата лежит в пределах практически достижимых величин. Следовательно, вводя избыточный компонент, можно получить продукт, молекулярный вес которого будет мало изменяться при дальнейшем нагревании.

* Множитель 2 в числителе формул (9) и (10) показывает число компонентов реакции. При гомополиконденсации множитель будет равным единице, а в рассматриваемом случае — двум и т. д.

Таблица 33

*Характеристика процесса поликонденсации
гексаметилендиамина и адипиновой
кислоты при избытке последней*

Избыток адипино- вой ки- слоты в молярных процентах q	Число сегмен- тов в цепи x	Число атомов углерода и азота в цепи n	$M = \frac{22600}{q} + 146$
100	3	20	372
50	5	34	598
20	11	76	1 276
10	21	146	2 406
2	101	706	11 446
1.0	201	1 406	22 746
0.2	1 001	7 006	137 206
0.02	10 001	70 006	1 154 906
0.002	100 001	700 006	11 324 206

2) При малых избытках нелетучего компонента реакция крайне чувствительна к колебаниям этого избытка (изменение количества избытка кислоты на 0.09% может в пределе привести к изменению молекулярного веса в 10 раз. Следует все же отметить, что молекулярные веса этих продуктов лежат в пределах, практически не достижимых, и кривая распределения цепей различной длины в этом случае будет близка к кривой распределения при эквимолекулярных соотношениях компонентов. Повидимому, на практике имеет место наличие небольшого избытка одного из компонентов, не обнаруживаемого аналитическим путем, и поэтому часто результаты отдельных опытов не совпадают.

Экспериментальная проверка расчетов на примере изучения реакции поликонденсации адипиновой кислоты при избытке последней⁵¹ показала правильность вышеприведенных предположений. Коршак и Замятина⁵² и Коршак и Голубев^{52а} показали, что имеется полное соответствие между избытком адипиновой кислоты, взятой в реакцию, и средней величиной молекулярного веса поликонденсата (рис. 55 и табл. 34).

Коршак, Колесников и Харчевникова²⁰ показали, что указанная закономерность соблюдается и для случая поли-

конденсации дихлорэтана с бензолом в условиях реакции Фриделя-Крафтса.

Соотношение исходных компонентов авторы предлагают выразить через коэффициент эквивалентности:

$$\Xi = \frac{x-1}{x}, \quad (12)$$

где x — коэффициент поликонденсации (K_n).

Введение понятия о коэффициенте эквивалентности позволяет рассматривать процесс поликонденсации при любом соотношении компонентов, так как коэффициент поликонденсации (K_n) имеет одинаковый вид зависимости от коэффициента эквивалентности

$$K_n = \frac{1}{1-\Xi} \quad (13)$$

и от степени завершенности реакции

$$K_n = \frac{1}{1-p}. \quad (14)$$

Недавно были предложены⁴⁷ несколько видоизмененные формулы для выражения влияния соотношения компонентов, но они в принципе не отличаются от приведенных выше формул.

е) Роль побочных реакций

В предыдущем разделе рассматривался вопрос о влиянии соотношения компонентов (или соотношения реакционноспособных групп) и было показано, что нарушение эквимолекуляр-

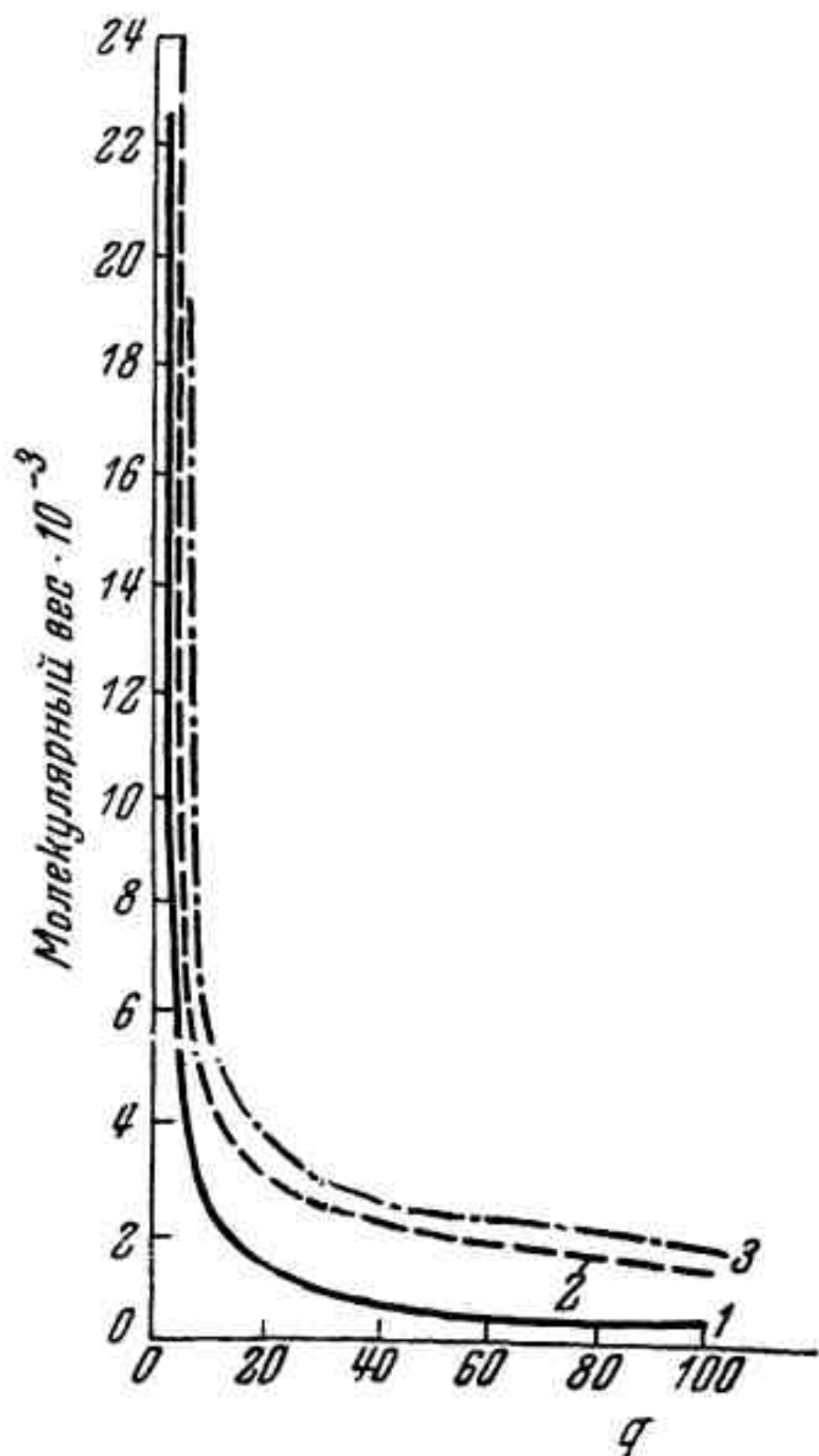


Рис. 55. Средний молекулярный вес полиамидов при различных соотношениях компонентов:

- 1—мол. вес по расчету;
- 2—мол. вес по вязкости;
- 3—мол. вес по концевым группам

Таблица 34

Поликонденсация гексаметилендиамина с адипиновой кислотой
при избытке последней

Мол. % избытка адипиновой кислоты	Удельная вязкость раствора полиамида в крезоле	Мол. вес по концевым группам	Мол. вес по вязкости	$M = \frac{22\ 600}{q} + 146$
0.50	0.7725	39 090	23 020	45 346
1.0	0.6551	23 810	19 530	22 746
2.0	0.4994	18 180	14 880	11 446
6.0	0.1690	6 340	5 040	3 912
15.0	0.1385	4 210	4 140	1 652
20	0.0887	1 980	2 640	909
60	0.0755	2 020	2 250	522
100	0.0631	1 500	1 400	372

ного соотношения компонентов приводит к прекращению роста цепи.

Следовательно, если какая-либо побочная реакция способствует уменьшению одного типа реакционноспособных групп, то этот процесс приводит к прекращению роста цепи. Это обстоятельство служит основной причиной того, что до сих пор никому не удавалось получить продукт линейной поликонденсации с молекулярным весом выше 40 000.

Данные табл. 33 (стр. 217) показывают, что наличие 1%-ного избытка какого-либо компонента позволяет получить продукт с коэффициентом поликонденсации не выше 201. Такое резкое влияние потери реакционноспособных групп на течение процесса мы встречаем только для случая линейной поликонденсации. При поликонденсации полифункциональных соединений такое ничтожное нарушение соотношения компонентов существенного влияния не оказывает, так как при этих реакциях используются не все реакционноспособные группы. При синтезе низкомолекулярных органических соединений также принято пренебрегать малыми потерями. Синтез, идущий с выходом выше 90%, считается хорошим.

Химическая природа побочных реакций, ведущих к потере реакционноспособных групп, может быть самой разнообразной. Сюда относятся: образование полигликолей и полиглицеринов при их конденсации с кислотами, как это было показано Коганом⁷³ и Максоровым,⁷⁴ отщепление карбоксильных групп

дикарбоновых кислот, окисление аминогрупп, образование циклических аминов или эфиров на концах цепи и т. д.

Как уже указывалось раньше, высокая температура способствует протеканию побочных реакций, что должно быть учтено при подборе оптимальных условий для реакции линейной поликонденсации.

4. МЕХАНИЗМ ЛИНЕЙНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

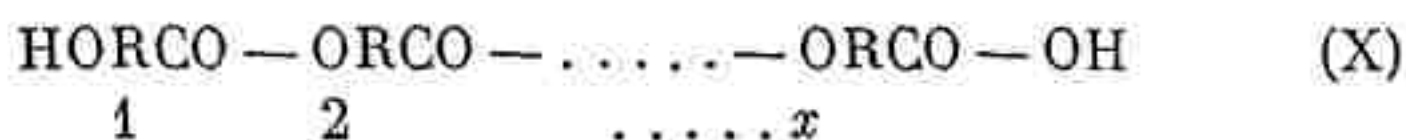
Реакция поликонденсации имеет ступенчатый механизм: рост цепи происходит путем взаимодействия одной исходной молекулы с другой; полученный продукт взаимодействует с третьей молекулой исходного вещества, а затем с четвертой и т. д. Не исключена, конечно, возможность взаимодействия функциональных групп образовавшихся цепей друг с другом, однако, вследствие малой подвижности цепей и их низкой молярной концентрации, процесс роста цепи этим путем, вероятно, не играет большой роли. Так как ступенчатые последовательные реакции могут протекать одновременно, то на любой достигнутой степени завершенности реакции образовавшийся продукт состоит из смеси полимергомологов с различной длиной цепи, т. е. является полидисперсным. Например, легко показать, что продукты взаимодействия адипиновой кислоты с этиленгликолем на любой стадии реакции представляют собой смесь полиэфиров с различным молекулярным весом, которые могут быть выделены в виде узких фракций методами дробного осаждения. Карозерсом² были выделены различные индивидуальные углеводороды из продуктов реакции взаимодействия декаметилебромиды с металлическим натрием. Таких примеров, подтверждающих полидисперсность продуктов поликонденсации, может быть приведено много.

Выяснение степени полидисперсности, т. е. определение функции распределения молекул с различным молекулярным весом в продуктах поликонденсации, может служить исходным материалом для суждения о механизме самой реакции. Кроме того, степень полидисперсности является фактором, в значительной степени определяющим свойства поликонденсатов. Поэтому понятен тот интерес, который проявляется за последние 10—12 лет различными исследователями к количественной характеристике полидисперсности. Нужно указать, однако, что обсуждение этого вопроса привело к некоторым заблуждениям и крайним точкам зрения, не нашедшим подтверждения в большинстве экспериментальных работ.

Первые попытки количественной характеристики распределения продуктов поликонденсации путем статистических расчетов были сделаны Флори⁵³ и Шульцем.⁵⁴ Флори исходил из предположения, что реакционноспособность молекулы не зависит от ее величины, что реакция происходит только между функциональными группами и поэтому цепи растут непрерывно, стремясь к полному исчерпыванию реакционноспособных групп. Шульдц использовал кинетические уравнения реакции этерификации и пришел к аналогичным результатам.

Согласно Флори, распределение продуктов поликонденсации по молекулярному весу может быть выведено путем статистических расчетов, исходя из следующих рассуждений.

Если рассматривать молекулу, полученную путем поликонденсации с обязательным условием эквимолекулярного соотношения компонентов, т. е. когда $N_A/N_B=1$, то для полиэфиров должна соблюдаться следующая закономерность:



Любая молекула полиэфира содержит $(x-1)$ связей и состоит из x звеньев или «сегментов», т. е. из x остатков исходного мономера.

Вероятность этерификации карбоксильной группы первого звена равна p ; вероятность этерификации карбоксильной группы второго звена вне зависимости от того, прореагировала или нет первая карбоксильная группа, также равна p . Для всех связей молекулы полиэфира $(x-1)$ вероятность содержания эфирных связей будет равна произведению отдельных вероятностей, или p^{x-1} .

Вероятность того, что любая карбоксильная группа еще не прореагировала, равна $1-p$. Следовательно, вероятность того, что молекула состоит точно из x сегментов, будет:

$$p_x = p^{x-1} (1-p), \quad (15)$$

т. е. равна молярным долям x -меров в смеси полимергомологов.

Общее число цепей из x звеньев

$$N_x = N (1-p) p^{x-1}, \quad (16)$$

где N — общее число молекул всех размеров (равно числу пар, оставшихся свободными реакционноспособных групп).

Полагая общее число звеньев (сегментов) равным N_0 (равно числу пар исходных реакционноспособных групп),

$$N = N_0(1 - p);$$

$$N_x = N_0(1 - p)^2 p^{x-1}.$$

Коэффициент поликонденсации

$$K_n = \frac{N_0}{N} = \frac{N_0}{N_0(1 - p)} = \frac{1}{1 - p}. \quad (17)$$

Для длинных цепей, где можно пренебречь весом отщепляющейся воды или другого низкомолекулярного продукта, молекулярный вес каждой возникающей цепи пропорционален числу звеньев x . Следовательно, относительный вес фракции, состоящей из x звеньев,

$$П_x = xN_x / N_0, \quad (18)$$

при этом для низших членов полимергомологического ряда здесь допущено известное приближения.

Подставляя значения N_x и N_0 ,

$$П_x = x p^{x-1} (1 - p)^2, \quad (19)$$

где p — степень завершенности реакции, представляющая собой относительное количество прореагировавших реакционноспособных групп:

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0}, \quad (20)$$

где N_0 — число исходных реакционноспособных групп;

N — число свободных реакционноспособных групп.

При графическом изображении весовые фракции молекул с некоторой определенной длиной цепи имеют максимумы, которые с течением реакции перемещаются в сторону длинных цепей и постепенно сглаживаются (рис. 56).

Математически эти максимумы получаются дифференцированием уравнения (19):

$$x_{\max} = \frac{1}{\ln p}; \quad П_{x_{\max}} = \frac{1 - p}{e}. \quad (21)$$

При $p < 0.5$ весовое количество исходных молекул всегда превышает вес полимера; при $p > 0.5$ весовые соотношения меняются, но число исходных молекул ввиду их малого молекулярного веса все еще продолжает преобладать. Поэтому, по мнению Флори, при наличии исходных молекул в смеси невозможно сказать о преобладании цепей какой-либо определенной длины. Это особенно хорошо видно, если изобразить графически

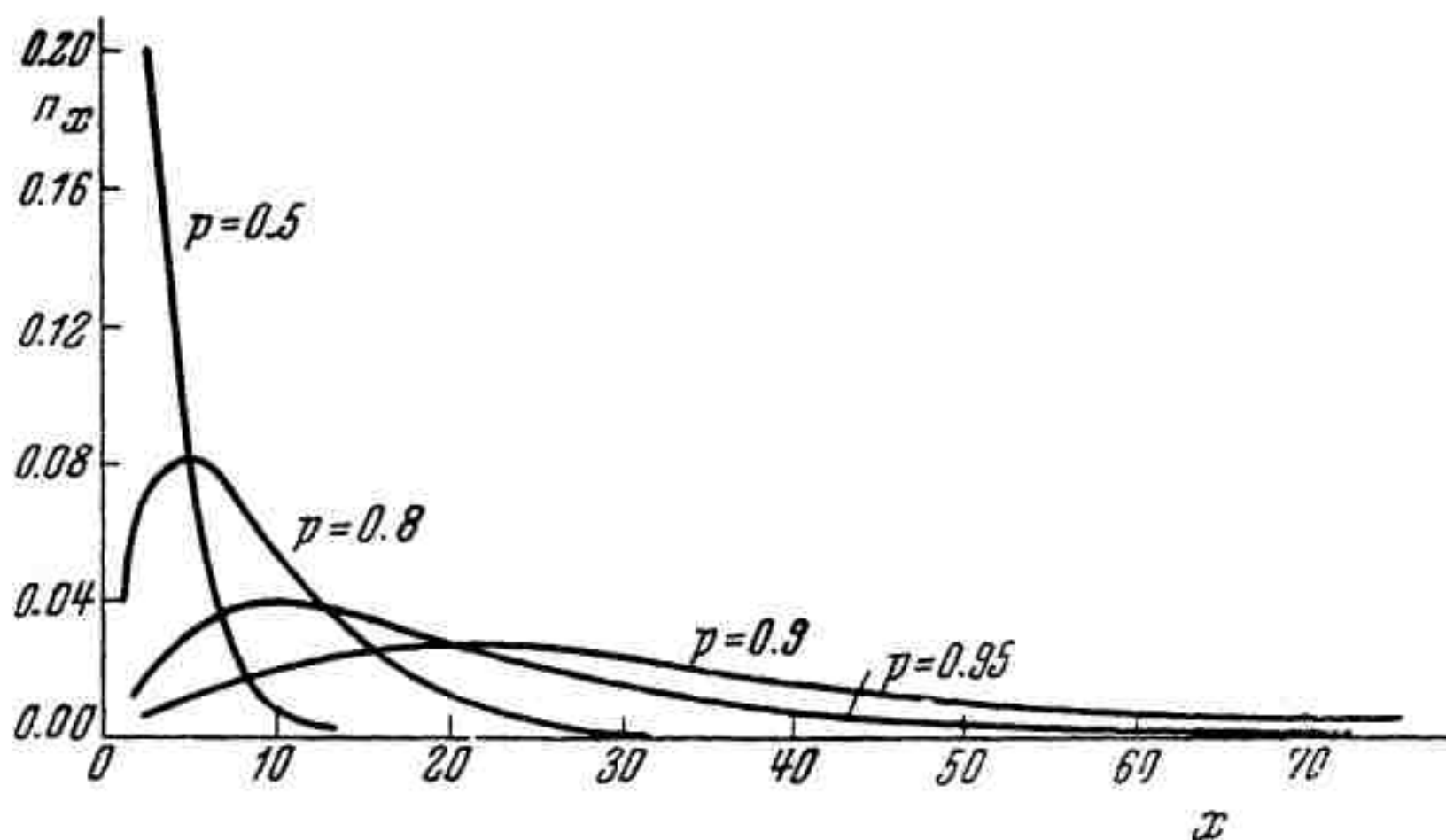


Рис. 56. Выход весовых фракций (по Флори)

молекулярные доли цепей различных длин в смеси продуктов поликонденсации (согласно уравнению 19) для различных ступеней реакции (рис. 57).

Как видно из рисунка, выход мольфракций, т. е. распределение продуктов конденсации по числу молекул, не имеет максимума, но имеет самое большое значение для $x = 1$, т. е. когда реакция еще не началась.

На основе этих рассуждений можно сделать два заключения: 1) продукт поликонденсации на любой достигнутой степени реакции представляет собой полидисперсную смесь из цепей различной длины; 2) в пределе реакция поликонденсации должна привести к образованию бесконечно длинных цепей.

Интересно отметить, что статистические расчеты⁵⁸ для случая деструкции (гидролиза и т. д.) бесконечно длинных цепей приводят к выводу, что вероятное распределение цепей различных длин описывается тем же уравнением Флори (19).

Сопоставление экспериментальных данных о степени полидисперсности продуктов поликонденсации с выводами статистических теорий показало, что выводы Флори не пригодны для изображения реального процесса поликонденсации бифункциональных соединений.

Например, нами была охарактеризована полидисперсность полиэфиров, полученных поликонденсацией гликолей с двухос-

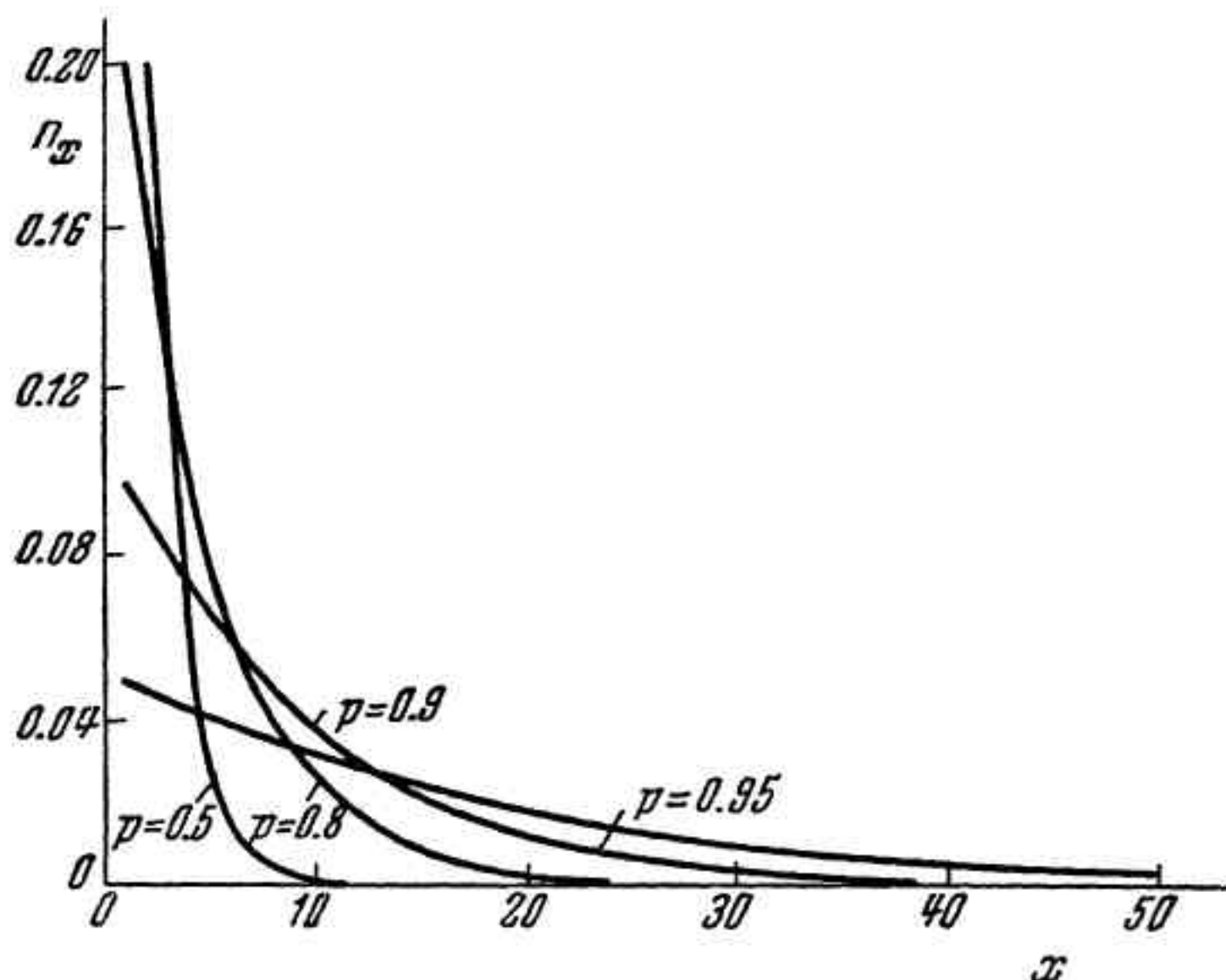


Рис. 57. Выход мольфракций

новными кислотами.⁴⁶ Для этой цели мы пользовались двумя методами.

Первый метод заключался в сравнении средних величин молекулярного веса продуктов реакции поликонденсации, определенных различными методами. Второй метод был основан на разделении полиэфиров на более узкие фракции по молекулярному весу.

Известно, что средний молекулярный вес смеси полимергомологов, определенный криоскопическим, химическим или осмотическим методом, зависит от числа частиц и обозначается как «численное» среднее значение молекулярного веса — \bar{M}_n . По Кремеру и Лансингу,¹¹⁰ оно может быть выражено в зависи-

мости от молекулярного веса и относительных долей отдельных, составляющих смесь фракций следующей формулой:

$$\bar{M}_n = \frac{1}{\sum f_x / M_x}, \quad (22)$$

где M_x — молекулярный вес отдельных фракций;

f_x — доля этих фракций в смеси (при этом $\sum f_x = 1$).

Вискозиметрический способ определения молекулярного веса смесей полимергомологов зависит от весового соотношения отдельных фракций, и полученное среднее значение молекулярного веса обозначается как среднее «весовое». Оно выражается формулой:

$$\bar{M}_w = \sum f_x M_x. \quad (23)$$

При этом константы в формулах для подсчета молекулярного веса по вязкости растворов должны быть определены на основании исследования узких фракций полимера, а не полидисперсной смеси, или должен быть точно установлен вид зависимости между молекулярным весом и вязкостью раствора в исследуемом интервале молекулярных весов.

Таким образом, определяя значения отношения \bar{M}_w / \bar{M}_n для нефракционированных полиэфиров различной степени поликонденсации, представляется возможным экспериментально проверить, в какой мере эти данные согласуются с вычисленными по Флори и Шульцу.

Если распределение продуктов поликонденсации выразить уравнением (19), то это отношение имеет следующую зависимость от степени завершенности реакции:⁵³

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{1+p}{1}. \quad (24)$$

В табл. 35 приводятся найденные нами средние численные и весовые значения молекулярных весов полиэфиров различной степени поликонденсации. Для сравнения приводятся также значения \bar{M}_w и \bar{M}_w / \bar{M}_n , вычисленные по формуле (24).

Как видно из табл. 35, отношения \bar{M}_w / \bar{M}_n , найденные для полиэфиров с молекулярным весом выше 2 000, близки к единице, а для низкомолекулярных продуктов значительно выше. Это и показывает, что действительное распределение не может быть выражено уравнением Флори (19). Необходимо также

Таблица 35

Сравнение молекулярных весов полиэфиров, найденных экспериментально и вычисленных

Р	Найдено			Вычислено по Флори	
	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n
0.78	420	700	1.66	710	1.78
0.84	560	930	1.65	1 000	1.84
0.93	1 250	1 550	1.22	2 400	1.93
0.962	2 250	2 250	1.00	4 400	1.962
0.965	4 080	4 300	1.05	8 000	1.965

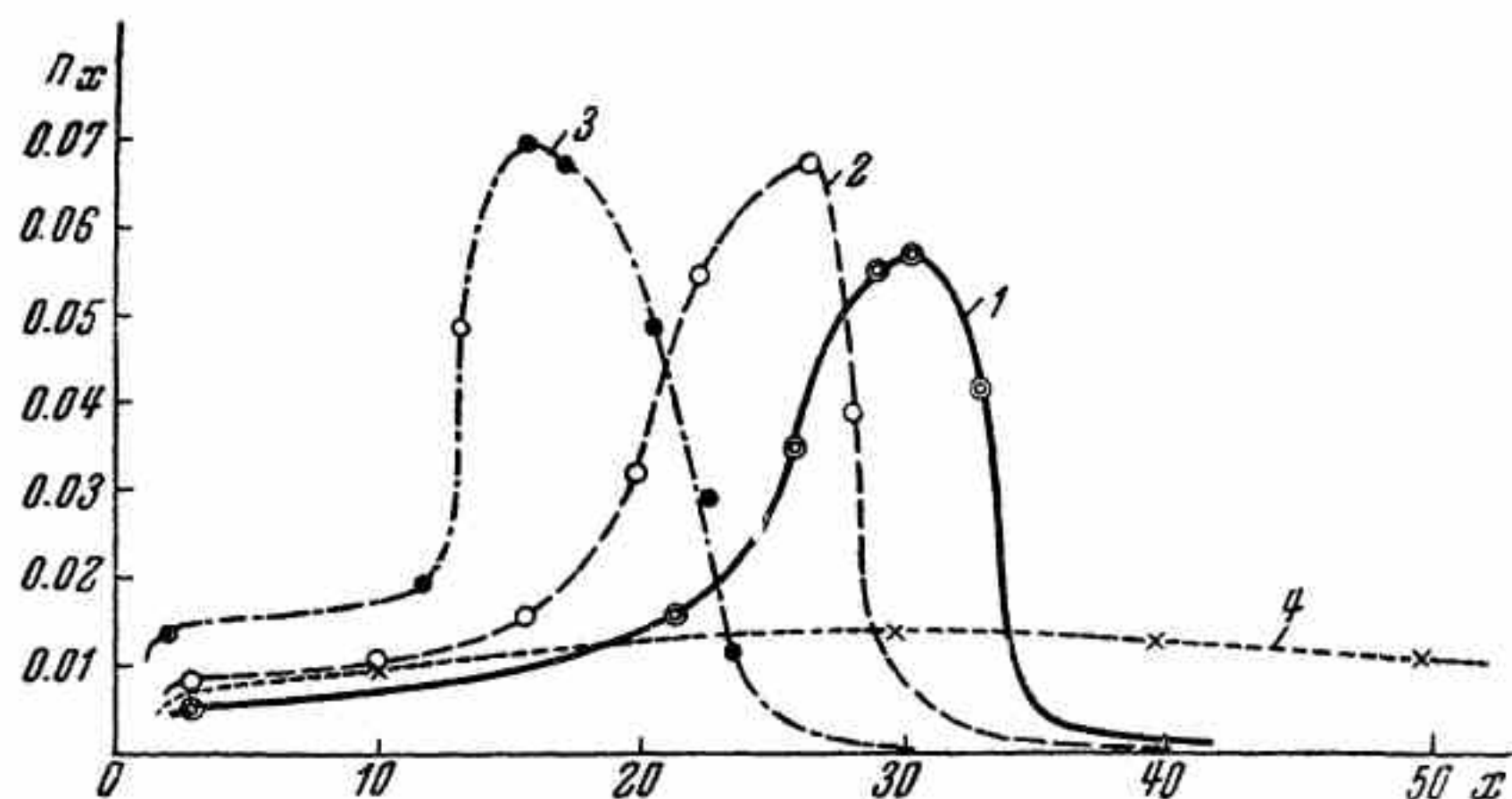


Рис. 58. Распределение полиэфиров по молекулярным весам:

1 — $p = 0.965$;

3 — $p = 0.930$;

2 — $p = 0.962$;

4 — кривая по Флори, $p = 0.962$

отметить, что «коэффициент полидисперсности», выражаемый нами найденным отношением \bar{M}_w/\bar{M}_n , во всех случаях близок к единице, что указывает на невысокую степень полидисперсности продуктов поликонденсации.

Фракционирование полиэфиров, проведенное по методу Флори,⁵⁹ достаточную эффективность которого подтверждают теоретические работы,⁶⁰ показало, что экспериментальные кривые распределения полиэфиров имеют ярко выраженный максимум.⁴⁶ При этом характерным является отсутствие фракций, молекулярный вес которых более чем на 20% превышает

среднее значение молекулярного веса исходной смеси. Данные фракционирования изображены на рис. 58 в виде дифференциальных кривых распределения молекул полиэфира по массе (кривые 1, 2 и 3).

Для сравнения с экспериментальными данными приведена также кривая распределения продуктов поликонденсации, построенная, по Флори, согласно уравнению 15 (кривая 4) для $p = 0.962$.

Интересно, что при низких степенях завершенности реакции в реакционной смеси остается значительное количество непрореагировавших исходных молекул. Например, при различных « p » нами было выделено следующее количество адипиновой кислоты (табл. 36).

Т а б л и ц а 36

*Зависимость между степенью завер-
шенности реакции и количеством
непрореагировавшей адипиновой кис-
лоты*

p	% непрореагировав- шей кислоты
0.50	22.7
0.68	18
0.78	7.8
0.84	2.3

При $p > 0.9$ полиэфир полностью растворяется на холоду в сухом бензоле, что указывает на отсутствие непрореагировавшей адипиновой кислоты в определяемых весовым путем количествах.

Коршак и Замятина¹¹³ исследовали степень полидисперсности различных образцов полиамидов путем фракционного осаждения полиамида метанолом из 1.5—2.5%-ных растворов его в крезоле. Кривая распределения одного из образцов полиамида приводится на рис. 59.

Как видно из рис. 59, кривая распределения полиамидов совершенно аналогична кривой распределения полиэфиров.

Крамер и Лэнсинг¹¹⁰ исследовали в ультрацентрифуге продукты поликонденсации ω -оксикислот с молекулярным весом до 25 000 (что соответствует степени завершенности реакции

0.995) и нашли, что продукты реакции имеют очень небольшую степень полидисперсности.

Недавно Пасынский, Талмуд и Талмуд⁸⁵ синтезировали и исследовали ряд полиамидов с молекулярным весом от 3000 до 16000. Для всех образцов, на основании исследования коэффициента диффузии и вязкости, фактор полидисперсности равнялся 1—1.07.

По нашей просьбе Пасынским был исследован диффузионным методом полиамид, полученный из адипиновой кислоты и гексаметилендиамина.

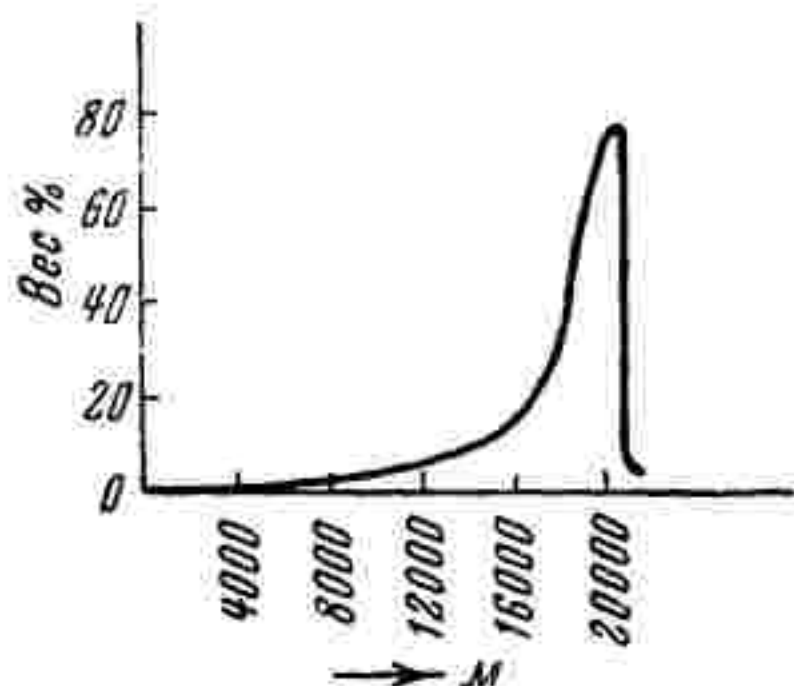


Рис. 59. Распределение полиамидов по молекулярному весу

Для образца с молекулярным весом 28000 фактор полидисперсности был найден равным 1.05.

Все приведенные примеры говорят о несоответствии экспериментальных данных о степени полидисперсности с теоретическими выводами Флори и Шульца. Исключением является недавно появившаяся работа Тэйлора,¹¹¹ который, исследуя фракционный состав американского найлона, пришел к

заклучению, что кривая распределения его соответствует теоретической кривой Флори. Фракционирование им проводилось методом разделения полиамида на границе вода — фенол при 70° в несколько ступеней, т. е. вначале получались две большие фракции, затем каждая из них разделялась на 6—7 фракций. Некоторые из последних в свою очередь разделялись на 4—5 фракций. Такой метод фракционирования, тем более при высокой концентрации раствора, с которым работал Тэйлор, является весьма неэффективным, как было показано рядом экспериментальных¹¹² и теоретических⁶⁰ работ. Поэтому нам кажется, что данные Тэйлора сомнительны. Кроме того, метод определения молекулярных весов, примененный Тэйлором, часто вызывает недоумение. Например, некоторые данные были получены путем титрования растворов полиамида в бензиловом спирте щелочью при 175°, т. е. когда скорость реакции гидролиза чрезвычайно высока. Некоторые данные были получены определением вязкости 11%-ного раствора в муравьиной кислоте, что является совершенно недопустимым, так как при таких

высоких концентрациях проявляется структурная вязкость.

Таким образом, можно сделать вывод, что функция распределения полиэфиров по молекулярному весу не может быть выражена уравнением Флори и Шульца. Более вероятна кривая распределения, изображенная на рис. 58 и 59.

Образование в процессе линейной поликонденсации гликолей и диаминов с двухосновными кислотами сравнительно однородных продуктов, в которых отсутствуют очень высокомолекулярные фракции, по нашему мнению, объясняется тем, что реакция поликонденсации состоит из сложной системы равновесных деструктивных и синтетических реакций, которые могут быть объединены под общим названием — «поликонденсационное равновесие».

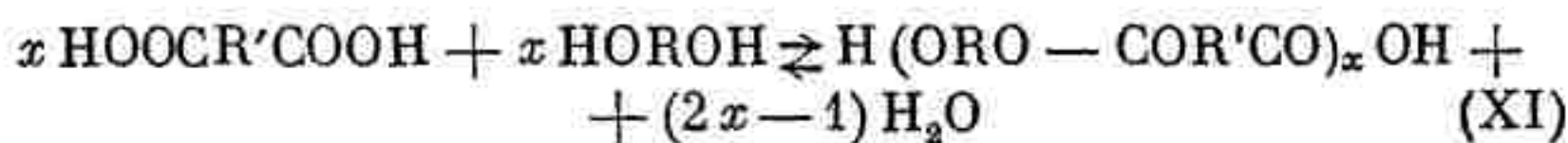
Поликонденсационное равновесие складывается из:

1) реакций синтеза,

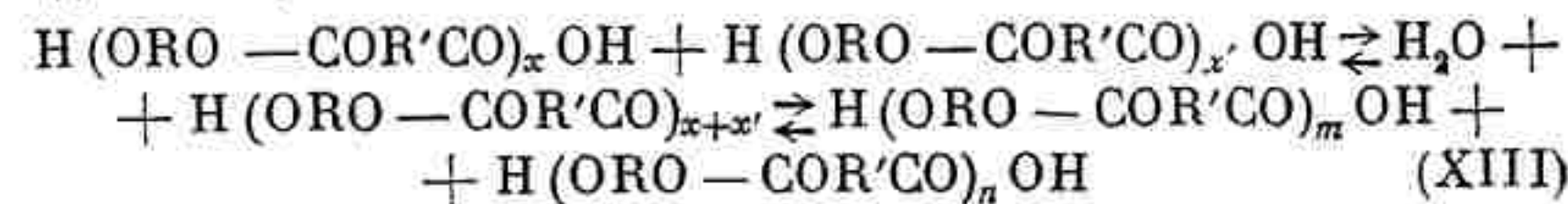
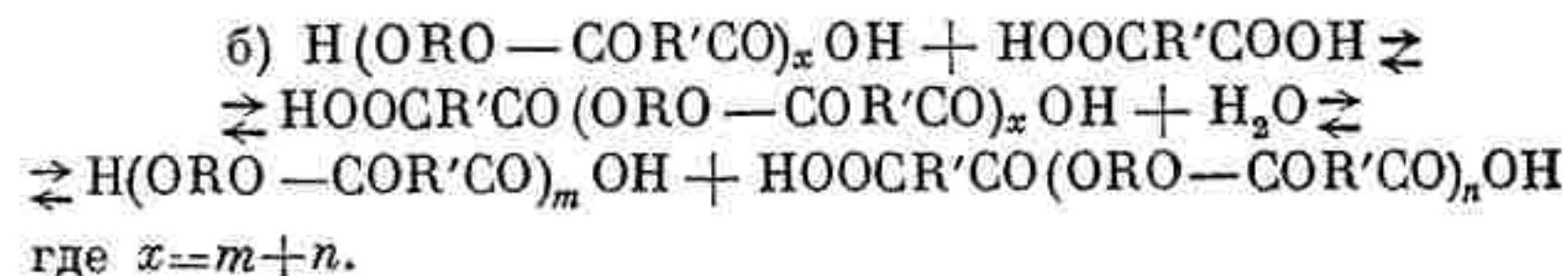
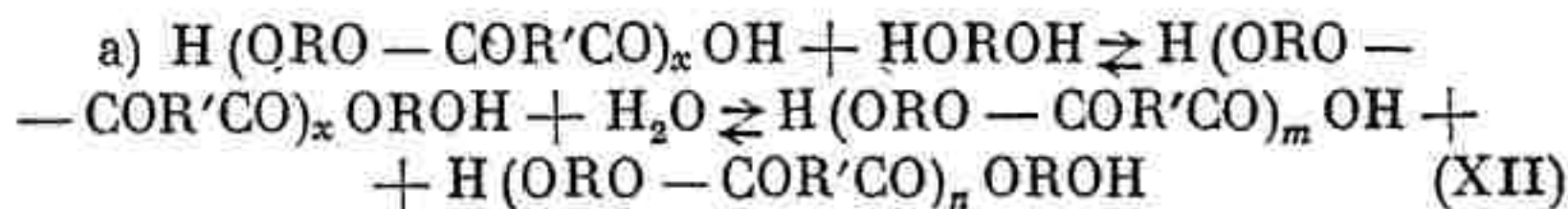
2) реакций деструкции (гидролиз, ацидолиз, аминолиз и т. п.),

3) реакций междупепного обмена.

Реакции синтеза и гидролиза являются равновесными и обуславливают в основном степень завершенности реакции, как это видно из схемы (XI) для случая полиэтерификации:



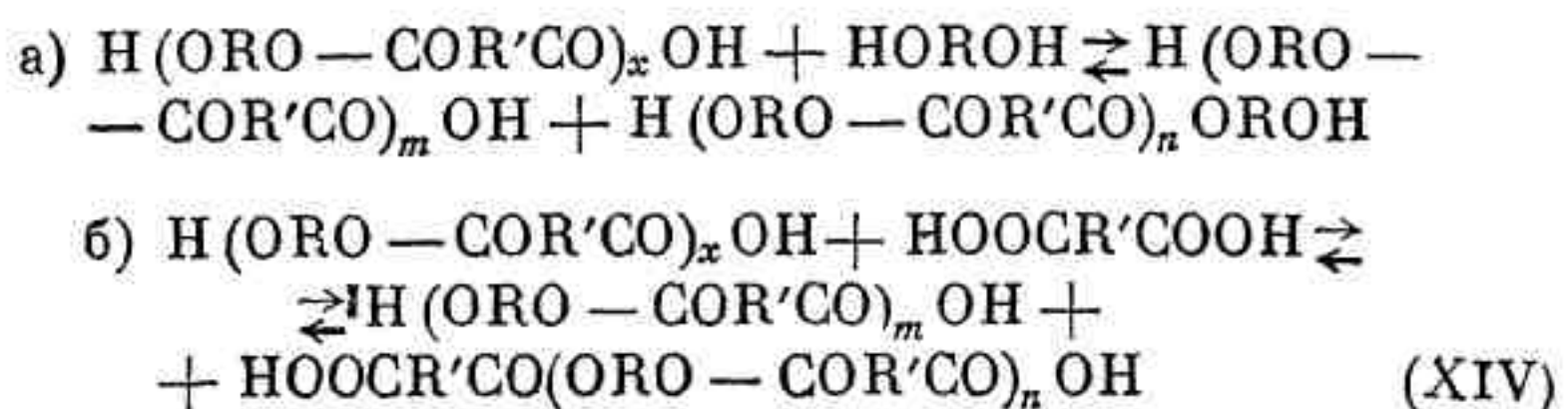
Однако эта схема отражает лишь равновесие между начальными и конечными продуктами реакции. Более детально реакция синтеза и гидролиза изображается схемами (XII) и (XIII):



где $m + n = x + x'$.

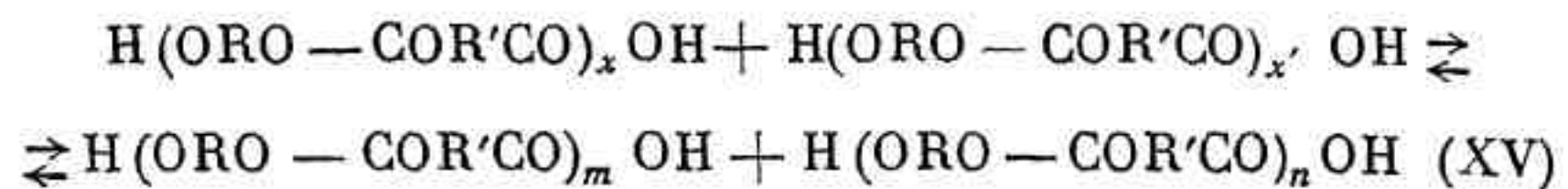
Деструктивные реакции осуществляются за счет реакций гидролиза, ацидолиза, алкоголиза, аминоллиза и т. д. и могут быть выражены, например, для полиэфиров, следующими схемами:

1. Взаимодействие цепей любой длины с молекулами исходных веществ (схема XIV):



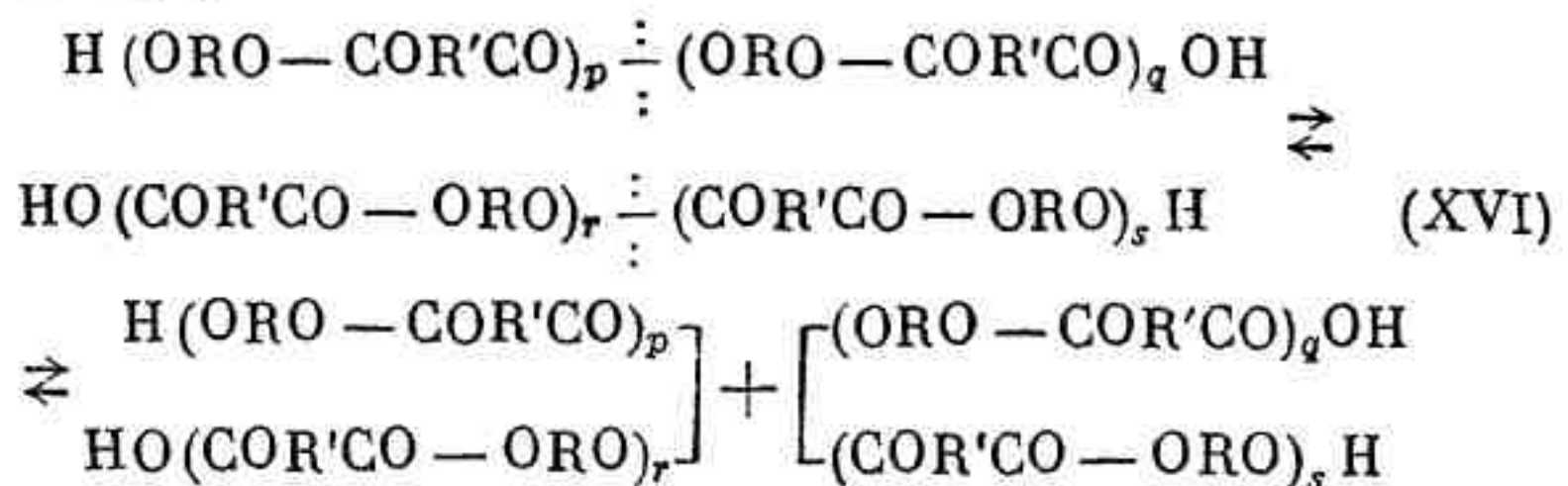
где $m + n = x$.

2. Взаимодействие цепей любой длины друг с другом (схема XV):



где $m + n = x + x'$.

Реакция междупепного обмена протекает по механизму переэтерификации, не затрагивая концевые группы полимера (схема XVI):



где $p + q \neq r + s$; $p + r \neq q + s$.

При протекании реакции по любой из приведенных схем вероятность разрыва более длинных молекул благодаря относительно большому количеству связей $\left(\frac{x-1}{x}\right)$ значительно больше, чем вероятность разрыва коротких цепей с малыми значениями x (см. стр. 75).

Мы полагаем, что начальная стадия процесса ступенчатой полимеризации циклических соединений (если они приводят к образованию гетероцепных полимеров) удовлетворительно объясняется реакцией междупепного обмена.

Следует отметить, что сумма вероятностей разрыва цепи полиэфира где-то по середине значительно выше вероятности разрыва близко к концам с регенерацией исходных компонентов и очень низкомолекулярных продуктов. Совокупность этих факторов при принятии рассмотренного выше механизма реакции двухосновных кислот с гликолями должна привести к образованию более монодисперсного продукта, чем это предусматривается уравнением (XV).¹¹⁴

Иллюстрацией образования более монодисперсного продукта поликонденсации в результате реакции междупепного обмена является работа Флори.¹¹⁵ Он наблюдал, что при нагревании двух образцов полиэфиров с различным средним молекулярным весом происходит падение вязкости расплавленной массы, что, по его мнению, связано с перераспределением цепей и падением «весового» значения молекулярного веса. Не вдаваясь в рассмотрение правильности примененной Флори экспериментальной методики, отметим, что выводы его в этом вопросе совершенно правильны и являются убедительным доказательством механизма перераспределения цепей в результате реакции междупепного обмена.

Приведенный механизм поликонденсационного равновесия вполне удовлетворительно объясняет также процессы ацидолиза, алкоголиза и аминолита, изученные нами и другими авторами.^{51,52,61,62} Механизм обратимого взаимодействия бифункциональных молекул, имеющих любые другие реакционно-способные группы, принципиально не должен отличаться от рассмотренного выше случая.

5. ОБРАЗОВАНИЕ РАЗВЕТВЛЕННЫХ И ПРОСТРАНСТВЕННЫХ СТРУКТУР

Важным вопросом, возникающим при изучении механизма реакции поликонденсации, является вопрос о механизме разветвления цепей, так как эта реакция приводит к образованию трехмерных пространственных структур, что коренным образом меняет как дальнейшее течение реакции, так и свойства получающегося продукта. Исследование строения трехмерных продуктов и механизма их образования наталкивается на трудности экспериментального характера. Прежде всего, в таких

продуктах конденсации трудно установить природу всех имеющихся связей, т. е. невозможно подвергнуть их изучению без разрушения химических связей. Продукт нерастворим, не плавок и не способен образовать ориентированные структуры. Изучение самого процесса затруднено также из-за внезапного наступления желатинизации, т. е. превращения реакционной смеси из вязкой жидкости в эластичную массу с бесконечной вязкостью. Непосредственно после наступления желатинизации еще некоторое количество продукта остается растворимым, но по мере дальнейшего углубления процесса доля растворимой части становится все меньше.

Трудностью непосредственного изучения структуры трехмерных продуктов поликонденсации объясняется то, что большинство работ в области конденсации полифункциональных соединений посвящено изучению кинетики процесса или статистическим методам, и на основании этих работ многие авторы высказывают свои взгляды на течение процесса и структуру полимеров.

Теоретически образование трехмерных структур при реакциях поликонденсации можно представить следующим образом.

1. Один из компонентов или все компоненты реакции имеют три и более функциональных групп.
2. Химическая природа образовавшегося поликонденсата допускает реакцию «сшивания» с малыми добавками или с инициаторами (или исходные вещества содержат примесь малых количеств сшивающих агентов).

Характерным примером первого типа реакций, ведущих к образованию трехмерных структур, является поликонденсация многоатомных спиртов с многоосновными кислотами. Эта реакция является наиболее изученной и ее схема может служить моделью для пояснения механизма взаимодействия других классов полифункциональных соединений. Поэтому остановимся более подробно на некоторых работах, посвященных механизму этой реакции, приводящей к образованию так называемых алкидных смол.

Кинде⁶⁵ с сотрудниками изучали процесс поликонденсации гликолей и глицерина со фталевым ангидридом в интервале температур 195—232°. При этом исследовалось изменение кислотного числа, числа омыления, температуры размягчения, вязкости, удельного веса и коэффициента рефракции. Кинетика изменения кислотного числа при различных температурах представлена на рис. 60.

По мере углубления процесса продукт становится все более твердым и к моменту желатинизации, наступающей при кислотном числе 105—135, имеет температуру размягчения 115—118°, степень этерификации $p = 75—79\%$. Поликонденсация этиленгликоля и фталевого ангидрида⁶⁸ протекает аналогично. Степень этерификации может быть доведена до 96%. Пользуясь уравнением Аррениуса

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (25)$$

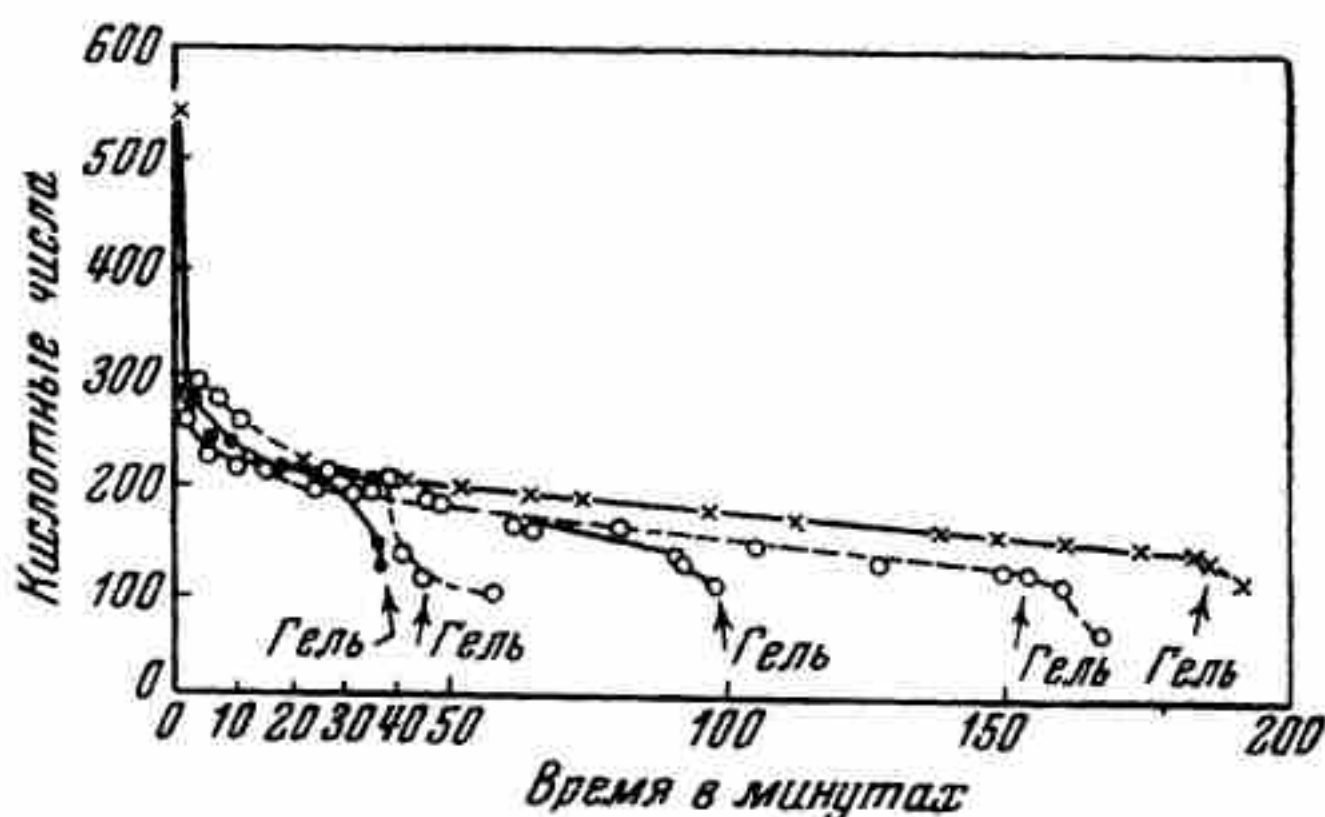


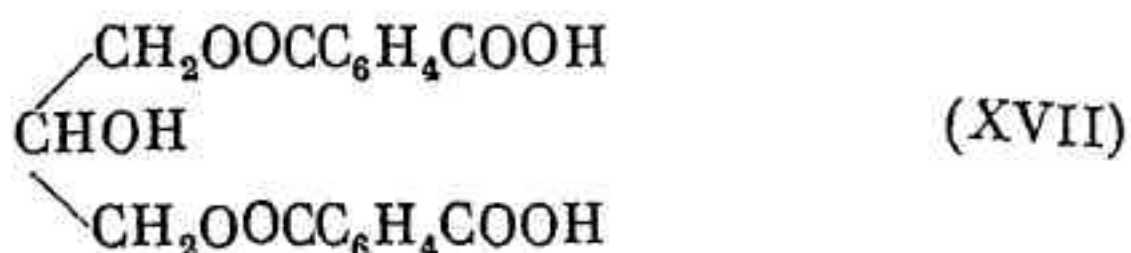
Рис. 60. Кинетика изменения кислотных чисел при поликонденсации.

Температуры кривых слева направо: 232, 230, 215, 200, 195°

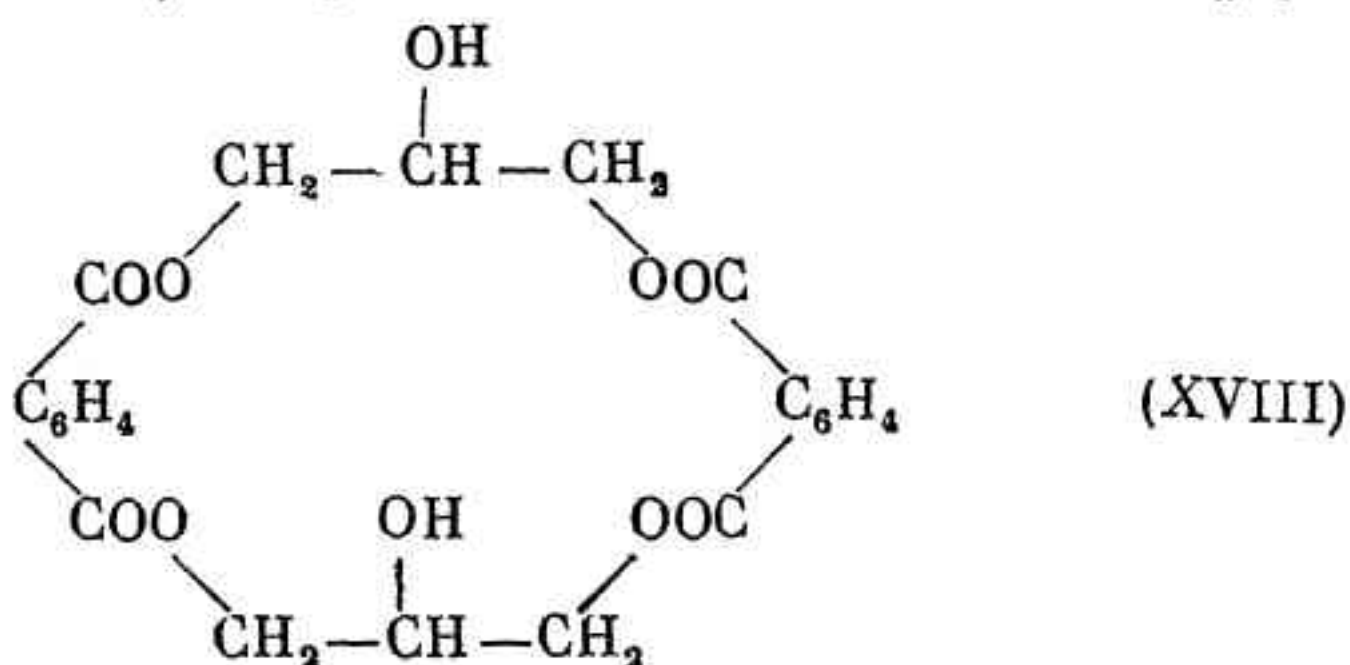
и подставляя вместо K_1/K_2 отношение t_2/t_1 , т. е. время в минутах до момента желатинизации при соответствующих температурах, Кинле подсчитал энергию активации для поликонденсации фталевого ангидрида с этиленгликолем (22 600 кал/мол) и глицерином⁶⁷ (27 800 кал/мол).

Изучение начальных стадий этих процессов показало, что первоначальными продуктами реакции являются кислые моно-, ди- и триэфиры, которые в дальнейшем реагируют междумолекулярно с молекулами глицерина.⁶⁸ Молекулярный вес продукта к моменту желатинизации достигает 2100 (определено, по Раству, в камфоре). На основании эбулиоскопических определений в ацетоне выяснено, что желатинизация наступает по достижении молекулярного веса 10 000—11 000.⁶⁹ Петров, Андрианов и Муляр¹¹⁶ нашли его равным около 700 (по Раству).

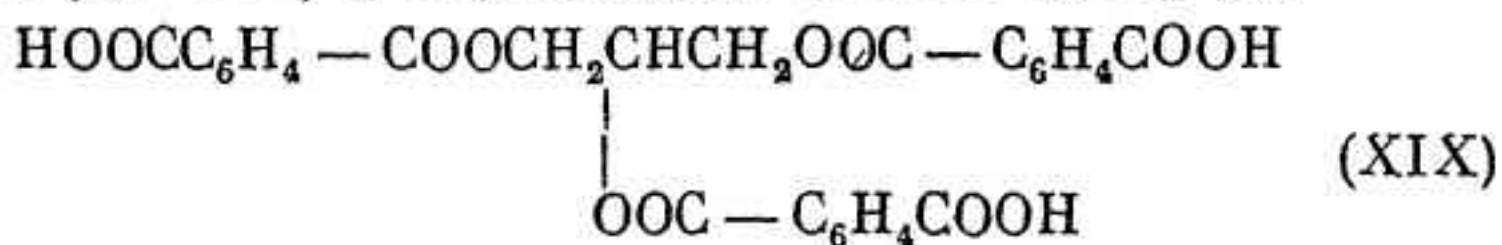
Савард и Динер⁷⁰ изучали кинетику поликонденсации фталевого ангидрида с глицерином при 160° и соотношениях компонентов от 1 : 3 до 2 : 1. Вначале происходит понижение кислотного числа в два раза, что объясняется образованием кислого диэфира при любых начальных соотношениях компонентов



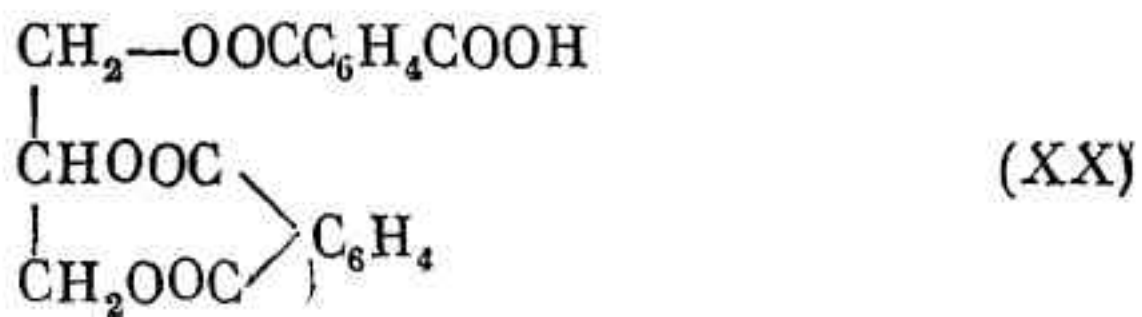
При этом установлено, что реакционность вторичного гидроксила в молекуле глицерина значительно ниже реакционности первичных гидроксильных групп. При наличии избытка глицерина в дальнейшем происходит бимолекулярная реакция ($k_1 = 0.04$) с образованием макроциклического эфира:



При избытке фталевого ангидрида протекает бимолекулярная реакция ($k_3 = 3.27$) с образованием кислого триэфира:

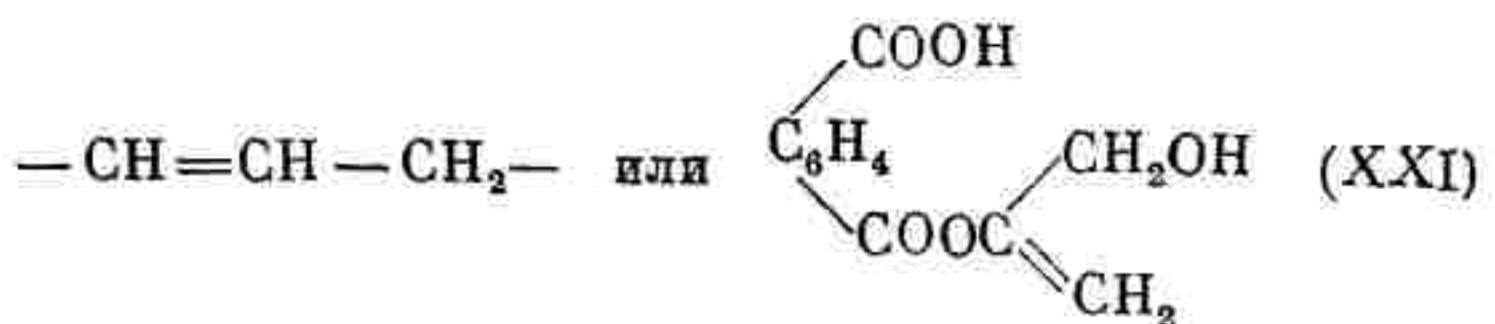


При соотношениях компонентов, близких к эквимолекулярному, происходит мономолекулярная реакция ($k_2 = 0.008$) с образованием циклического диэфира:



Однако последние работы показали ошибочность этих представлений. Повидимому, имеет место вначале образование цепных молекул различной степени этерификации и с различным молекулярным весом, которые были выделены Бодца фракционным осаждением водой из ацетонового раствора⁶⁹ (с молекулярным весом от 600 до 10 000).

Было высказано предположение, что в начальный период вследствие отщепления воды или кислоты образуются ненасыщенные молекулы типа⁷¹



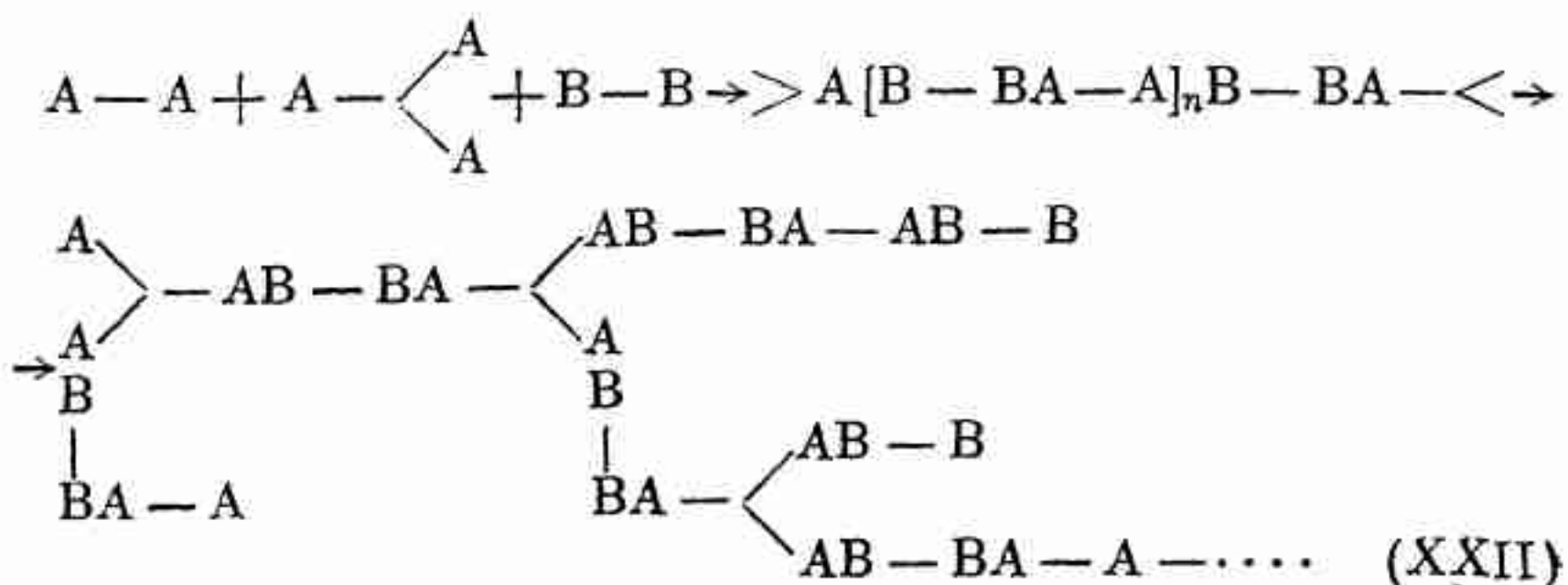
которые способствуют дальнейшей полимеризации. Однако эксперименты Максорова,⁷² а также Петрова, Андрианова и Муляр¹¹⁶ показали невозможность протекания реакции в этом направлении.

Так как молекулярные веса, определенные эбулиоскопическим методом, выше, чем следовало ожидать по степени этерификации (кислотные числа), предполагается также, что параллельно с этерификацией идет междумолекулярная ангидризация.

Коган,⁷³ а также Максоров⁷⁴ высказывают предположение о возможности образования простых эфирных связей за счет междумолекулярного взаимодействия гидроксильных групп; это предположение обосновывается Коганом на параллельных определениях гидроксильных и карбоксильных групп.

Кинле считает, что основным направлением реакции конденсации многоосновных кислот с многоатомными спиртами является реакция междумолекулярной этерификации, которая в начальной стадии приводит к образованию линейных молекул соответствующей степени поликонденсации (до 10), далее в реакции образуются разветвленные молекулы и, наконец, в последней стадии реакции наступает желатинизация, вызываемая образованием трехмерных структур с поперечными мостиками.⁶⁷

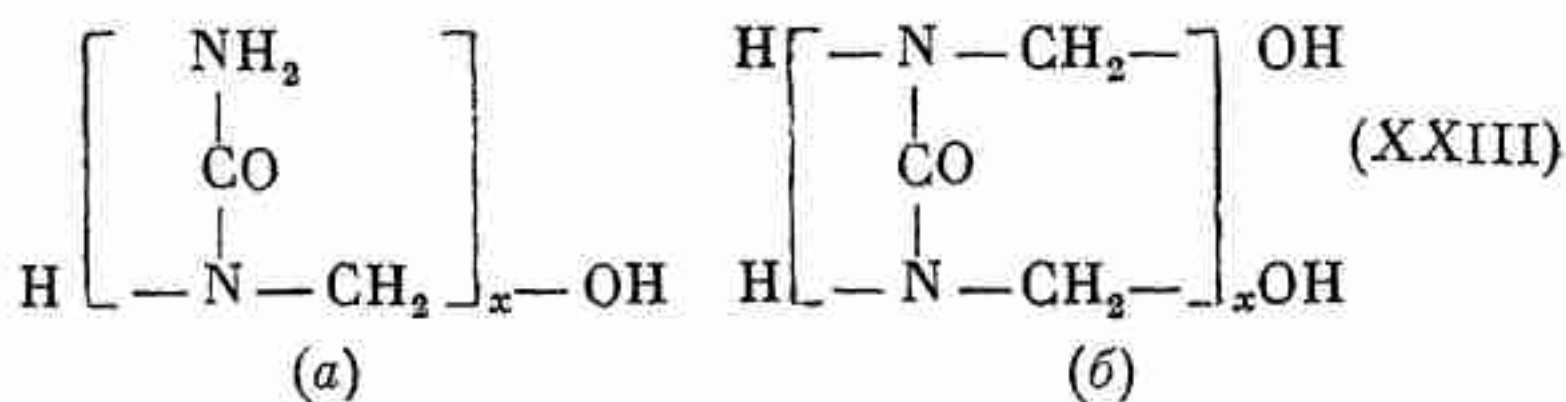
Схематически этот ступенчатый процесс изображен на схеме (XXII)



Как видно из схемы, разветвление молекулы идет во всех направлениях с постепенным увеличением числа поперечных мостиков. (Структурная единица глифталевого поликонденсата включает остатки двух молекул глицерина и трех молекул ортофталевой кислоты.)

Эта точка зрения подтверждается всеми последующими исследованиями процессов поликонденсации фенолов с альдегидами, мочевины и аминов с альдегидами и т. п.

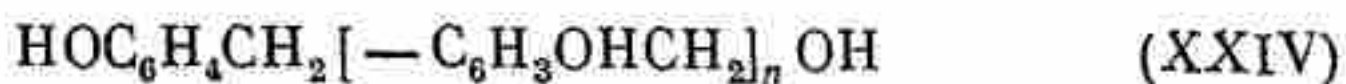
В случае реакции конденсации мочевины с формальдегидом в первой стадии образуется продукт линейного строения. В зависимости от соотношения компонентов получится полимер монометиленмочевины (а) или диметиленмочевины (б)¹¹⁷



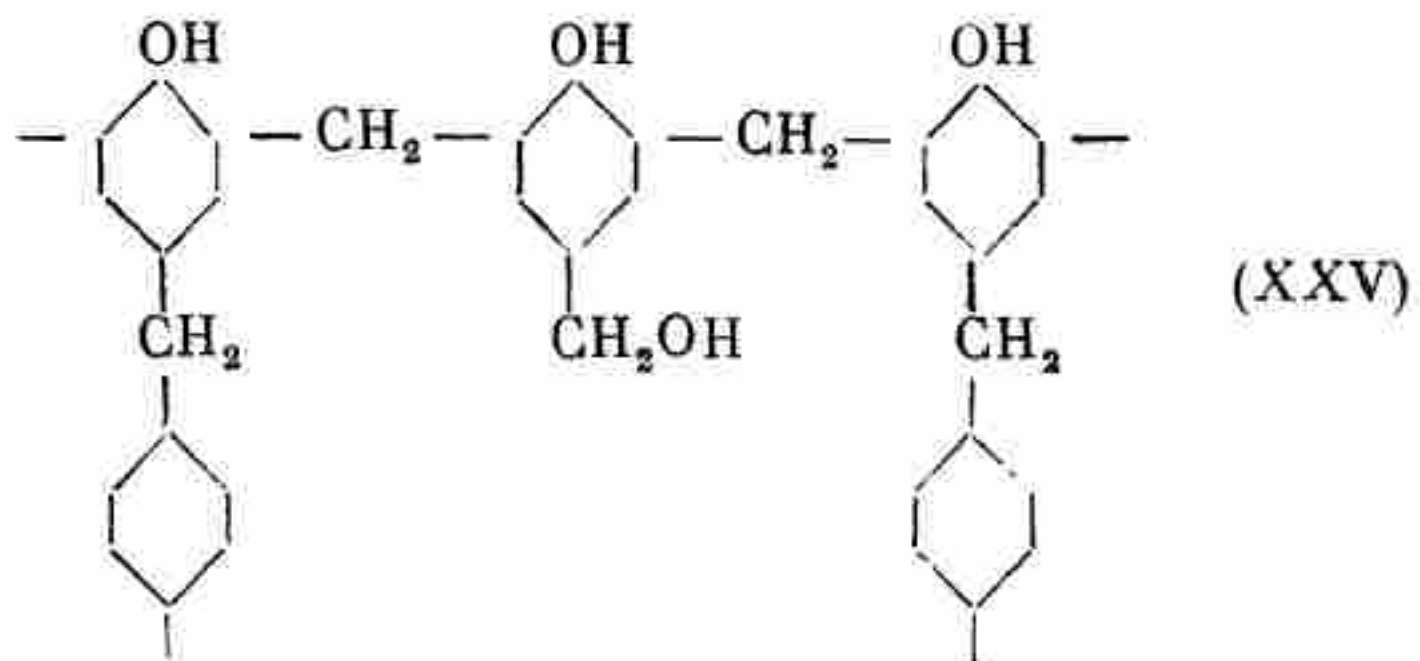
Свободные метилольные группы этих цепей могут вступать в реакцию с метилольными или NH-группами другой молекулы, давая начало образованию разветвленных цепей, переходящих в дальнейшем в нерастворимую и неплавкую форму. Новейшие исследования полиметиленимочевины вискозиметрическим и осмометрическим методами показали,¹¹⁸ что продукты с молекулярным весом около 20000 еще растворимы. В случае совместной поликонденсации мочевины с альдегидами и фенолами (или иными производными ароматических углеводородов) образующиеся метилольные производные амида, как это было

показано Арбузовым и Лившиц,¹²⁰ могут реагировать не только с амидами и метилольными производными, но и с ароматическими соединениями. Тем самым значительно повышается возможность образования трехмерных структур.

В случае поликонденсации фенолов с альдегидами, как это было показано Ваншейдтом,¹¹⁹ растворимые продукты поликонденсации (новолаки) являются полифенолами строения:



со средней степенью поликонденсации $n = 5$. Процесс перехода линейного поликонденсата в неплавкую и нерастворимую форму (резит) сопровождается выделением воды за счет взаимодействия метилольных групп с фенольными ядрами соседних цепей:

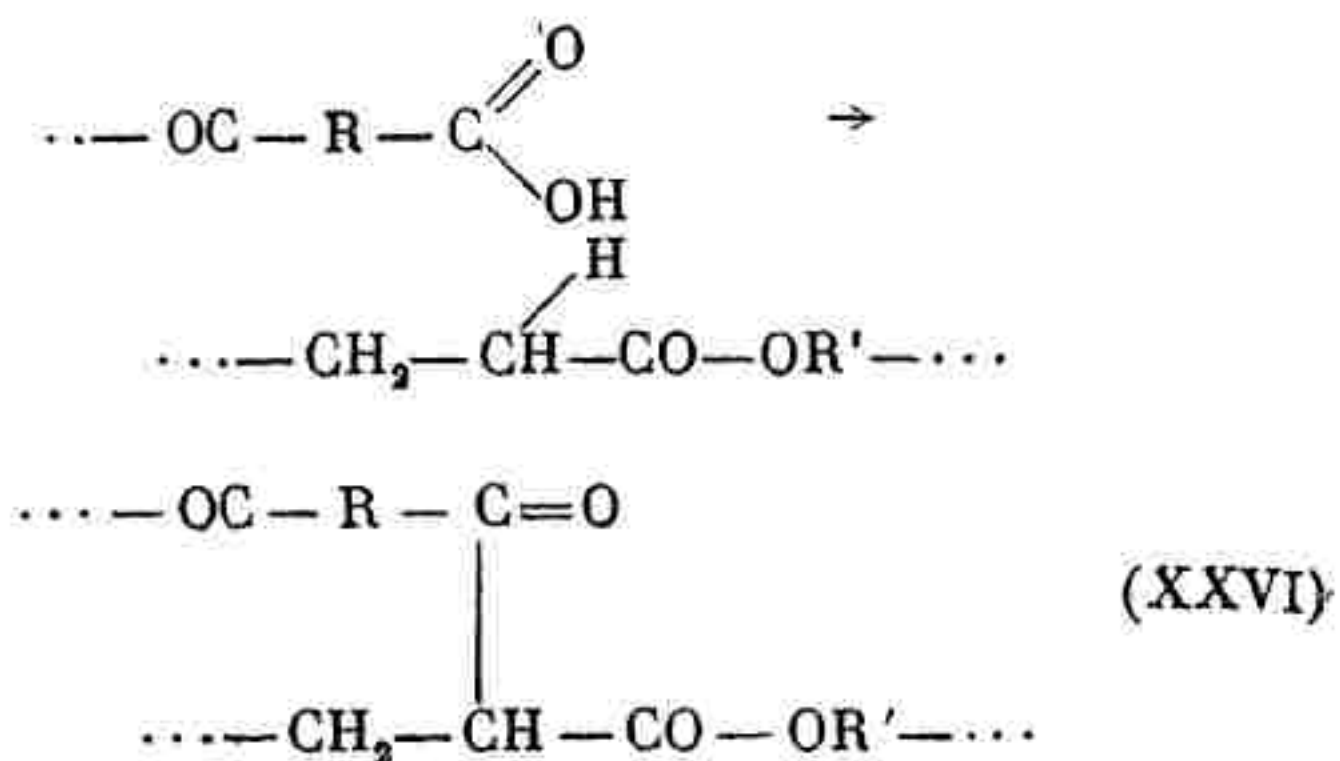


При этом как для аминокальдегидных и алкидных смол, так и для фенолальдегидных смол переход в трехмерный продукт не может сопровождаться взаимодействием всех реакционноспособных групп; некоторая их часть может оставаться свободной вследствие возникновения фиксированных структур, препятствующих свободному соударению реакционноспособных групп.

Образование трехмерных высокомолекулярных соединений по второму типу может протекать самыми различными путями и может быть осуществлено как в процессах поликонденсации и полимеризации, так и путем специальной обработки синтетических и природных высокомолекулярных соединений сшивающими агентами. В качестве примеров можно привести работы Шорыгина и Рымашевской,⁷⁶ Афанасьева и Бресслера⁸⁰ по изучению реакции вулканизации целлюлозы при обработке некоторыми бифункциональными соединениями; работы Кардашева и других⁷⁹ по совместной полимеризации виниловых

соединений с аллиловыми эфирами дикарбоновых кислот; работы Коршака и Рафикова⁷⁸ по изучению реакции образования трехмерных полиамидов и др.

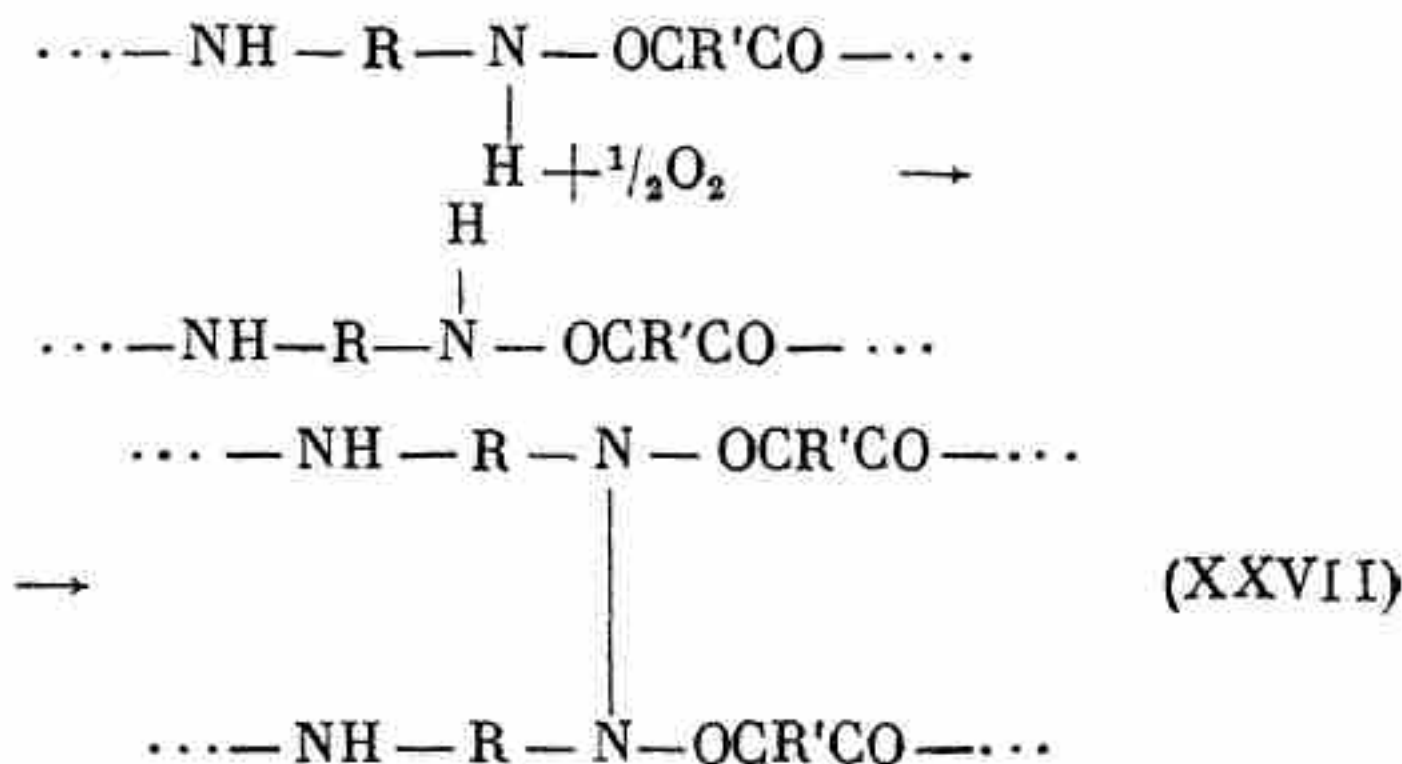
Имеющиеся в литературе данные по исследованию поликонденсации бифункциональных соединений показывают, что при этой реакции образуются полимеры линейной структуры, а образования разветвленных и трехмерных структур не наблюдается. Единственное указание на образование разветвленных цепей при поликонденсации оксикислот, а также дикарбоновых кислот с гликолями имеется у Штаудингера,⁷⁷ который предложил соответствующий механизм этого процесса. Поводом к такому заключению послужило его наблюдение, что полученные при поликонденсации ω -оксикислот суперполиэфиры обладали меньшим количеством карбоксильных групп, чем гидроксильных. Этот факт Штаудингер приписывает разветвлению цепей в результате взаимодействия карбоксильных групп с водородом α -углеродного атома



На первый взгляд, возможность разветвления цепей по указанному механизму кажется вполне вероятной, так как известно, что α -углеродный атом в кислотах и сложных эфирах является весьма реакционноспособным. Однако образование разветвленных структур и полиэфиров не подтверждается работами других авторов.^{46,56} Наблюдавшийся Штаудингером факт уменьшения числа карбоксильных групп легко объясняется побочной реакцией — отщеплением карбоксильной группы. Кроме того, если допустить, что имеет место разветвление цепей полиэфиров (и полиамидов) по указанной схеме, то при достижении равновесия, когда скорости образования эфирной связи и ее гидролиза равны, должно происходить непрерывное накопление

карбонильных групп, приводящее к образованию трехмерных структур, однако этого никогда не наблюдалось.

Коршак и Рафиков на примере реакции полиамидирования показали,⁷⁸ что полиамиды способны образовывать разветвленные и трехмерные структуры лишь в присутствии инициатора — кислорода воздуха, способствующего образованию связи N — N между отдельными цепями полиамида по схеме:



Другие вероятные схемы этой реакции подробно рассмотрены в цитируемой выше работе.

Таким образом, возникновение разветвленных и пространственных структур в процессах поликонденсации является следствием или наличия компонента реакции, содержащего три и более функциональных групп в молекуле, или действием инициаторов на образующиеся цепи.

6. ПРИМЕРЫ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Получение полиэфиров и полиамидов

Поликонденсация этиленгликоля с адипиновой кислотой⁴⁶

В трехгорлую колбу на 100 мл, снабженную обратным холодильником, газовой трубкой и термометром, помещают 58 г адипиновой кислоты и 27 г этиленгликоля и добавляют 0.5 г безводного хлористого цинка или 0.3 г паратолуолсульфокислоты в качестве катализатора. Реакция проводится в токе очищенного от кислорода азота или водорода. Смесь нагревается при 180—185° в течение 1½—2 час. с обратным холодильником; после этого холодильник поворачивают в положение для прямой отгонки, и нагревание продолжается с отгонкой выделяющейся воды в течение 6 час., температура постепенно поднимается до 200°. Затем нагревание

продолжается под вакуумом (1 мм и менее) до нулевого кислотного числа (около 6 час.). Пробы отбираются через каждые 2 часа.

Белая воскоподобная твердая масса с температурой плавления около $55-57^{\circ}$ растворима в спирте, хлороформе и этилацетате.

Поликонденсация адипиновой кислоты с гексаметилендиамин¹²

1. В реакционный сосуд (рис. 61) помещают 52 г средней соли адипиновой кислоты и гексаметилендиамина и 52 г метакрезола (или трикрезола). Смесь нагревают с обратным холодильником в токе очищенного сухого азота при температуре $210-220^{\circ}$ в течение 2 час. Далее холодильник приводится в положение для прямой отгонки, и нагревание продолжается в течение 4 час. с отгонкой смеси воды и крезола. После этого отгонка остатков крезола продолжается под вакуумом (2—3 мм) в течение 2 час. Получается серая роговидная масса с температурой плавления $248-250^{\circ}$.

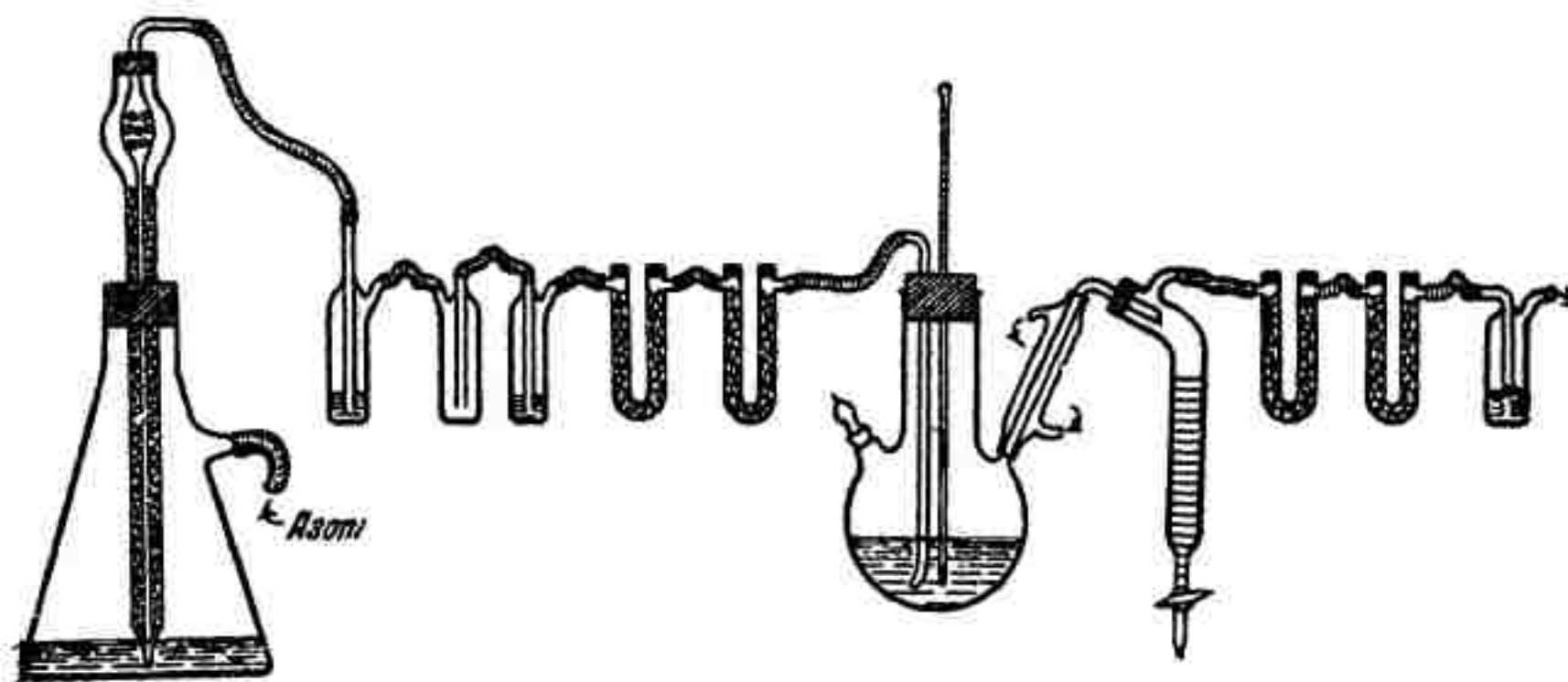


Рис. 61. Прибор для изучения реакции поликонденсации

2. В реакционный сосуд (рис. 61) помещают среднюю соль адипиновой кислоты и гексаметилендиамина¹³ с т. пл. $190-191^{\circ}$ и нагревают в токе очищенного от кислорода сухого азота. Температуру бани поддерживают таким образом, чтобы продукт (температура плавления которого непрерывно повышается) все время оставался жидким. Затем холодильник поворачивают для прямой отгонки и продолжают нагревание, отгоняя воду под вакуумом, поддерживая температуру выше температуры плавления. Получается белая роговидная масса с температурой плавления $248-250^{\circ}$, растворимая в фенолах, формамиде, муравьиной кислоте и минеральных кислотах.

Поликонденсация оксибензиловых спиртов

Получение фенолформальдегидных смол может быть осуществлено также путем поликонденсации оксибензиловых спиртов.

Получение орто- и параоксибензиловых спиртов

В колбе на 500 мл растворяют 50 г фенола в 250 мл 10%-ного раствора едкого натра и к раствору добавляют 15 г формальдегида (взяв соответствующее количество формалина). Смесь оставляют стоять до тех пор, пока концентрация формалина не станет постоянной (не менее 24 час.), и затем нейтрализуют (на лакмус) 50% водной уксусной кислотой (около 150 мл). Смесь оксибензиловых спиртов и непрореагировавшего фенола трижды экстрагируют 30 мл эфира. Отгоняют эфир, а затем с водяным паром фенол до отрицательной реакции в дистиллате с хлорным железом. Остаток трижды экстрагируют эфиром (по 12—15 мл). Экстракт высушивают над безводным сернокислым натрием, фильтруют и отгоняют эфир. Остаток — желтоватый маслообразный продукт, из которого при охлаждении или длительном стоянии выкристаллизовывается смесь орто- и параоксибензиловых спиртов.

Разделение смеси

Полученная таким образом кристаллическая масса экстрагируется бензолом при 50°. Ортооксибензиловый спирт кристаллизуется после частичного упаривания и охлаждения экстракта с т. пл. 86°. Из остатка путем перекристаллизации из петролейного эфира выделяется параоксибензиловый спирт с т. пл. 124°.

Полученные указанным путем оксибензиловые спирты конденсируются далее при 130—135° в присутствии соляной кислоты, концентрированного аммиака или без катализаторов; к ним может быть добавлен избыток фенола или альдегида.

Конденсация фенола и формальдегида¹⁰⁰ (В присутствии соляной кислоты)

В колбе емкостью 500 мл смешивают 100 г фенола и 75 г формалина и добавляют 1 г соляной кислоты. Смесь медленно нагревают на водяной бане с обратным холодильником до начала экзотермической реакции (20—40 мин.), далее реакция продолжается без нагревания. По окончании самопроизвольной реакции смесь вновь нагревают на водяной бане до разделения ее на 2 слоя (верхний водный и нижний — продукт конденсации светлокоричневого цвета). Водный слой отделяют после остывания смеси и продукт постепенно нагревают в фарфоровой чашке до 200°. При этом вначале образуется пена вследствие выделения воды, а затем поверхность смолы становится гладкой. После того как температура достигнет 200°, нагревание прекращают и плав выливают для охлаждения на лист жести. Получают светложелтый продукт, растворимый в спирте и спиртобензольной смеси. Выход 95 г.

Конденсация фталевого ангидрида с глицерином

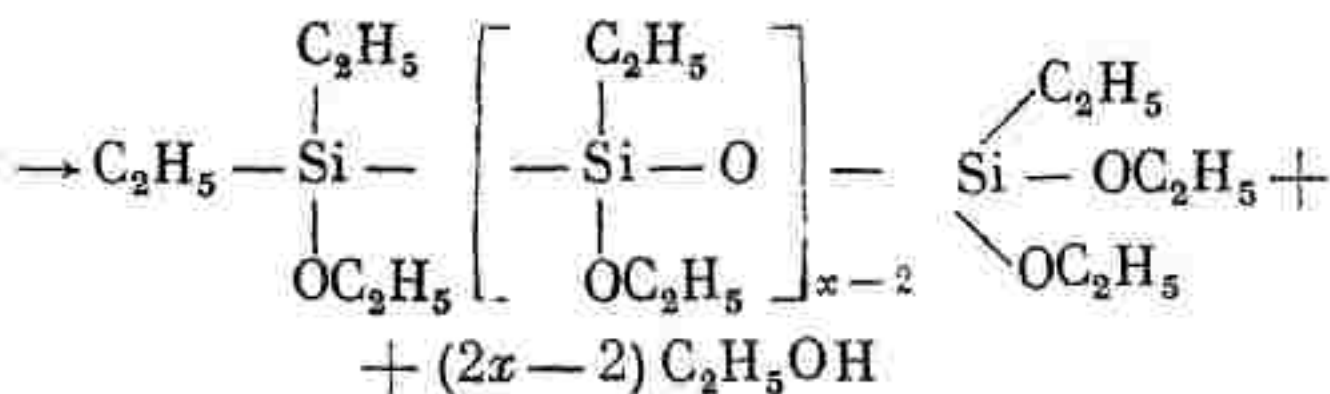
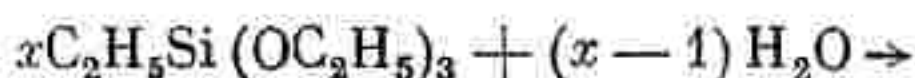
В стеклянный стакан емкостью 200 мл помещают 55 г фталевого ангидрида и 23 г глицерина. Стакан ставят на асбестовую сетку и смесь нагревают до 180° при хорошем перемешивании. Через 2 часа продукт

приобретает вид вязкого сиропа, не застывающего при охлаждении. При дальнейшем нагревании (до 4—5 час.) образуется твердая смола. Нагревание прекращают в момент желатинизации, что соответствует началу перехода в нерастворимый продукт (так называемая стадия В).

Контроль реакции осуществляют систематическим отбором проб, которые проверяют на растворимость в холодном ацетоне. Нагревание прекращают в момент, когда пробы начинают растворяться не полностью.

По охлаждении получают твердый бесцветный прозрачный продукт, растворимый в ацетоне, спирто-бензольной смеси и других органических растворителях. Температура каплепадения по Уббелоде 70—80°, выход 56 г.

Поликонденсация этилтриэтоксимоносилана¹⁰⁰



В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником, мешалкой и термометром, помещают 48 г этилтриэтоксимоносилана * и 50 г 75%-ного водного этилового спирта. Реакционная смесь медленно нагревается до 90° при непрерывном перемешивании. Процесс поликонденсации длится 3—4 часа. Через 2 часа с момента начала реакции берут пробу, которую испытывают на способность образования пленки после испарения растворителя (водного спирта), а также измеряют ее вязкость.

Удаление растворителя производится путем отгонки его при 50—60° под вакуумом. Если эта операция производится без доступа влаги, то полученный продукт растворим в спирте и смесях спирта с бензолом, толуолом, ксилолом и т. д. Средний молекулярный вес ~1000.

Если удаление растворителя проводится в присутствии влаги, то получается поликонденсат, не растворимый в обычных органических растворителях. При нагревании или при соприкосновении с воздухом в тонком слое (пленка) продукт переходит в нерастворимый и неплавкий трехмерный полимер; выход 25 г.

* Для получения этилтриэтоксимоносилана в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой, помещают 10 г стружек магния и приливают по каплям смесь 64 г этилбромида и 104 г этилового эфира ортокремневой кислоты. Смесь нагревают 3 часа на водяной бане. В начале отгоняется образующаяся жидкость, а затем — этилтриэтоксимоносилан при 150—163°. Выход этой фракции 2% от теории.

Конденсация мочевины с формальдегидом¹²³

213 г 38%-ного формалина помещают в круглодонную колбу на 0.5 л, добавляют 5.4 г 25%-ного аммиака (рН среды 7.6—7.8) и смесь нагревают 30 мин. на кипящей водяной бане. Если при этом выпадает гидрат окиси железа, то горячий раствор фильтруют через обыкновенный фильтр. К фильтрату добавляют 30 г мочевины и смесь нагревают полчаса, затем добавляют 30 г спирта, 30 г мочевины и смесь нагревают при 80° до тех пор, пока концентрация водородных ионов смеси не станет равной 5.0—4.6 (обычно определяют колориметрически по Михаэлису). Продукт конденсации имеет вид жидкого прозрачного сиропа; его переносят в фарфоровую чашку, помещают в вакуум-сушилку и нагревают при температуре 70—80° и остаточном давлении 50—70 мм.

Когда продукт конденсации приобретет консистенцию густого сиропа, его выливают в горячем состоянии в фарфоровые формы и переносят в термостат, где нагревают в течение первых 2—5 час. при 40—45°, а затем при 50—55° до тех пор, пока отлитый образец будет свободно выниматься из формы. На это требуется обычно 15—20 суток. Во избежание появления трещин необходимо соблюдать постоянство температуры.

Конденсация анилина и формальдегида [без катализатора

(соотношение компонентов моль на моль)¹²²

В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 300 мл, снабженную обратным холодильником, мешалкой, капельной воронкой и термометром, помещают 93 г (1 моль) свежеперегнанного анилина. Колбу помещают в водяную баню и через капельную воронку, при перемешивании, добавляют формальдегид (1 моль) в виде формалина. Температуру в реакционной колбе поддерживают 50°. Выпадающий белый порошок отделяют на фильтре и высушивают. Продукт хорошо растворим в бензоле и хлороформе, плохо в спирте и эфире. Температура плавления 135—220°.

При нагревании указанного продукта с 2%-ной соляной или уксусной кислотой до 80° образуется смола с температурой каплепадения по Уббелюде 85°.

Конденсация анилина и формальдегида [в присутствии щелочи

В реакционный сосуд, описанный выше, помещают 95 г свежеперегнанного анилина и 5—8 г концентрированного раствора едкого натра. Рассчитанное количество формальдегида (1 моль) в виде формалина приливают через капельную воронку. Температуру в колбе поддерживают 20°. Через 12 час. слои разделяют. Нижний слой промывают водой, спиртом и эфиром. Остается белый аморфный порошок с температурой плавления 175—200°.

Конденсация меламина с формальдегидом¹²⁴

В реакционную колбу указанного типа емкостью 750—1000 мл вносят 126 г меламина и 243 г 37%-ного формалина. Смесь нагревают до 60—70°. После этого в колбу вводят раствор 5 г едкого натра в 38 мл воды и

нагревают на водяной бане при температуре 60—70° в течение 15—20 мин. По охлаждении получают вязкую бесцветную, способную затвердевать, смолу. Выход около 400 г.

Конденсация дициандиамида с формальдегидом^{125]}

В круглодонную колбу на 250 мл помещают 63 г 37%-ного формалина, нейтрализованного 0.1 N щелочью до pH 7.0—7.6, растворяют 1 г безводного хлористого кальция и добавляют 50 г дициандиамида. Смесь нагревают с обратным холодильником на водяной бане при помешивании в течение 1 часа при 80°. После этого температуру поднимают до 100° и конденсацию продолжают в течение 4 час. Полученный продукт, представляющий собой бесцветную густую жидкость с pH 3.6—4.2, фильтруют через бумажный фильтр, упаривают в вакуум-сушилке при 50—60° и давлении 50—100 мм до консистенции густого сиропа. Готовую смолу разливают в фарфоровые формы и полимеризуют при 55—65° в течение 10—12 дней.

Л и т е р а т у р а

1. П. П. Шорыгин, Химия целлюлозы, Госхимиздат, 1939, стр. 14.
С. С. Медведев, ПОХ 3, 472 (1937); Г. С. Петров, Б. Н. Рutowский, И. П. Лосев, Технология синтетических смол и пластических масс, Госхимиздат, 1946; стр. 304; В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, Введение к изучению высокомолекулярных соединений, изд. АН СССР, 1946, стр. 30.
2. W. H. Carothers, Trans. Far. Soc. 32, 39 (1936).
3. W. H. Carothers, G. W. Hill, J. Am. Chem. Soc. 54, 1566 (1932).
- 3a. W. H. Lycan, R. Adams, там же 51, 625 (1929).
4. W. H. Carothers, F. J. van Natta, там же 55, 4714 (1933).
5. W. H. Carothers, F. J. van Natta, там же 52, 314 (1930);
W. H. Carothers, Chem. Rev. 8, 353 (1931).
6. W. H. Carothers, G. L. Dorough, J. Am. Chem. Soc. 52, 711, 3292 (1930).
7. A. Bischoff, Ber. 27, 2939 (1894); 40, 2803 (1903).
8. W. H. Carothers, J. A. Arvin, J. Am. Chem. Soc. 51, 2560 (1929).
9. J. W. Hill, W. H. Carothers, там же 55, 5031 (1933).
10. W. H. Carothers, J. W. Hill, там же 54, 1559 (1932).
11. P. J. Flory, там же 51, 3334 (1939).
12. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, ЖОХ 14, 974 (1944).
- 12a. В. М. Бухман, Усп. хим. 8, 1044 (1939); С. Папков, ПОХ 6, 396 (1939); Ам. пат. 2130948 (1941); Англ. пат. 461236 (1936);
K. Surge, Kunststoffe 30, 109 (1940); A. Tsimech; Silc. J. Ray. World 18, 174; 25, 175 (1938); 30, 177; 20, 178 (1939).
126. D. D. Coffman, G. J. Berchet, W. R. Petersen, E. W. Spanagel, J. Polymer Sci. 2, 306 (1947).
- 12в. А. Арбузов, С. Р. Рафиков, Научно-исслед. работы химич. институтов и лабораторий АН СССР за 1941—1943, стр. 171.

13. H. S. Hill, H. Hibbert, J. Am. Chem. Soc. 45, 3124 (1923); A. Franke, R. Gigerl, Mon. 49, 8 (1928).
- 13a. J. W. Hill, W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc. 57, 925 (1935).
14. R. Fordyce, E. L. Lovell, H. Hibbert, там же 61, 1905 (1910); 1912 (1939); A. Rayner, там же 41, 224 (1922).
- 14a. J. W. Hill, там же 57, 1131 (1935).
- 14b. W. A. Lazier, Ам. пат. 2182991; С. 1940, I, 2721.
- 14c. S. Goldschmidt, E. Schulz, H. Bernard, Ann. 478, I (1930).
15. И. П. Лосев, Н. И. Антропова, Труды 3-й конференции по высокомолекулярным соединениям, изд. АН СССР, 1948, стр. 146; Г. С. Петров, Б. Н. Рutowский, И. П. Лосев, Технология синтетических смол и пластических масс, Госхимиздат, 1946, стр. 244; Н. С. Дроздов, ЖОХ 1, 1171 (1931).
- 15a. T. Hodgins, Ind. Eng. Chem. 33, 769 (1941).
16. J. Braun, A. Steindorff, Ber. 38, 3083 (1905); 39, 4110 (1906).
- 16a. R. Wilstätter, C. Cramer, там же 43, 2976 (1910).
17. С. Н. Ушаков, А. В. Кон, ЖПХ 3, 69 (1930).
- 17a. C. K. Ingold, E. H. Ingold, J. Chem. Soc. 2249 (1928).
18. W. H. Carothers, J. W. Hill, G. E. Kirby, R. A. Jacobson, J. Am. Chem. Soc. 52, 5279 (1930).
19. British Plastics 18, 481 (1946).
20. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, А. В. Харчевникова, ДАН 56, 169 (1947).
21. А. М. Бутлеров, Ann. 111, 248 (1859).
- 21a. Н. Головкинский, Ann. 111, 252 (1859).
- 21б. R. Meyer, Ann. 347, 17 (1906).
- 21в. М. Д. Тиличев, ЖРФХО 57, 65 (1925).
22. E. Ferber, Ber. 62, 183 (1929).
- 22a. J. Braun, W. Gawrilow, Ber. 45, 1274 (1912); A. F. Titley, J. Chem. Soc. 2571 (1928).
23. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, ЖОХ 14, 974 (1944).
24. S. Gabriel, Ber. 24, 3234 (1891); 42, 1254 (1909); S. Schlink, Ber. 32, 947 (1899); J. Braun, E. Beschke, Ber. 39, 4124 (1906); P. Blank, Ber. 25, 3044 (1892).
25. D. Vorländer, Ann. 280, 167 (1894); W. H. Carothers, F. J. van Natta, J. Am. Chem. Soc. 52, 314 (1930); W. H. Carothers, Arvin, Dorough, там же 52, 3292 (1930).
26. С. Танатара, Х. Челебеева, ЖРФХО 22, 107 (1890); C. A. Bishoff, P. Walden, Ann. 279, 48, 71 (1894); F. Kraft, W. A. Dyes, Ber. 28, 2589 (1895); E. Jungfleisch, M. Godschof, C. 1905, I, 861.
27. R. Anschütz, Ber. 25, 3511 (1892); Ann. 273, 101 (1893).
28. W. Moldenhauer, Ann. 131, 335 (1864); J. Wislicenius, Ann. 166, 23 (1873); 174, 285 (1874); H. Johnson, Ber. 48, 1262 (1915).
29. Е. Клименко, ЖРФХО 12, 102 (1880); 22, 100 (1890); Е. Клименко, В. Рафалович, ЖРФХО 26, 412 (1894).
30. R. Filfig, Ber. 16, 373 (1883); Fr. Fischer, A. Beisswenger, Ber. 26, 2574 (1893); 36, 1200 (1903); D. M. Lichty, Ann. 319, 367 (1901).

31. W. H. Carothers, G. L. Dorough, F. J. van Natta, J. Am. Chem. Soc. 54, 761 (1932).
32. E. E. Blaise, L. Marcilly, Bull. Soc. Chim. (3) 31, 308 (1904); W. H. Lycan, R. Adams, J. Am. Chem. Soc. 51, 625, 3450 (1929); L. Ruzicka, M. Stoll, Helv. Chim. Acta 11, 1159 (1928); P. Chuit, J. Hauser, там же 12, 463 (1929); C. S. Marvel, E. K. Birkhimer, там же 12, 260 (1929).
33. T. Curtius, A. Beurath, Ber. 37, 1283 (1904); K. Shibata, Acta phytochim. 2, 39 (1925); 2, 194 (1926); E. Fisher, Ber. 39, 2924 (1906); Frenkel, Catchalski, J. Am. Chem. Soc. 64, 2264, 2268 (1942); L. Balbiano, D. Trasciatti, Ber. 33, 2323 (1900); 34, 1501 (1901); L. C. Maillard, Ann. Chim. I, 519 (1914); 2, 210 (1914).
34. R. Willstätter, Ber. 35, 610 (1903); E. Milder, Ber. 9, 1904 (1876).
35. S. Gabriel, Ber. 22, 2225 (1889); C. Schotten, Ber. 21, 2240 (1888).
36. S. Gabriel, A. Maass, Ber. 32, 1266 (1889); J. Braun, Ber. 40, 1835 (1907); W. H. Carothers, L. J. Berchet, J. Am. Chem. Soc. 52, 5289 (1930); W. H. Carothers, J. W. Hill, там же 54, 1567 (1932); Шведск. пат. 99037; С. 1940, II, 2982; Ам. пат. 2171053; Англ. пат. 535421; Chem. Abstr. 36, 1332 (1940); И. Л. Кнунянц, З. А. Роговин, Ю. А. Рымашевская, Э. В. Хайт, ЖОХ 17, 987 (1947).
37. L. Diehl, A. Einhorn, Ber. 20, 377 (1877); A. Manasse, Ber. 35, 1367 (1902).
38. O. Wallach, Ann. 309, 18 (1899); 312, 205 (1900).
39. Б. Арбузов, С. Рафиков, ЖОХ 7, 2195 (1937).
40. T. Curtius, Ber. 16, 753 (1883); 37, 1284 (1904).
41. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН 432 (1944).
42. H. Mark, R. Raff, High polymeric reactions, N. Y. 1941, стр. 116.
43. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, ЖОХ 14, 983 (1944).
44. P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 61, 3334 (1939).
45. J. W. Hill, там же 52, 4110 (1930); J. W. Hill, W. H. Carothers, там же 54, 1569 (1932); F. J. van Natta, J. W. Hill, W. H. Carothers, там же 56, 455 (1934); 58, 183 (1936).
46. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, Изв. АН СССР, ОХН (1948); ДАН 57, 357 (1947).
47. P. J. Flory, Chem. Rev. 39, 137 (1946).
48. W. H. Carothers, J. W. Hill, J. Am. Chem. Soc. 54, 1557 (1932).
49. А. А. Ваншейдт, А. Г. Итенберг, В. С. Шифрина, ЖОХ 12, 500 (1942).
50. А. А. Ваншейдт, А. Г. Итенберг, В. Михайлова, ЖОХ 12, 489 (1942).
51. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Л. Н. Пинкина, ЖОХ 14, 1003 (1944).
52. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Изв. АН СССР, ОХН 609 (1945).
- 52a. В. В. Коршак, В. В. Голубев, там же 185 (1946).
53. P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 58, 1877 (1936).
54. G. W. Schulz, Z. phys. Chem. 182, 127 (1938).
55. R. Dietzel, R. Krug, Ber. 58, 1307 (1925).

56. W. H. Carothers, Chem. Rev. 8, 353 (1931).
57. W. Mansfield, Ber. 19, 696 (1886).
58. W. Kuhn, Ber. 63, 1503 (1939); A. V. Tobolski, J. Chem. Phys. 12, 402 (1944).
59. P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 65, 372 (1943).
60. R. Z. Scott, M. Magat, J. Chem. Phys. 13, 172 (1945).
61. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Изв. АН СССР, ОХН 609 (1945).
61a. В. Коршак, С. Рафиков, В. Замятина, Acta Phys. Chim. 21, 723 (1946).
62. P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 62, 2255 (1940).
63. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, ЖОХ 14, 981 (1944).
64. Б. А. Арбузов, Е. А. Пожилъцова, Научно-исслед. работы химич. институтов и лабораторий АН СССР за 1941—1943, стр. 173.
65. R. H. Kienle, A. G. Hovey, J. Am. Chem. Soc. 51, 509 (1929).
66. Они же, там же 52, 3636 (1930).
67. R. H. Kienle, Ind. Eng. Chem. 22, 590 (1930).
68. H. Hoenele, Kunststoffe 21, 35, 76, 105, 132 (1931).
69. G. Bozza, G. Chem. Ind. Applicata 14, 294, 400 (1932).
70. J. Savard, S. Diner, Bull. Soc. Chim. France (4), 51, 597 (1932).
71. И. Шейбер, К. Зендиг, Искусственные смолы, ГХТИ, Л., 1938, стр. 205.
72. Б. В. Максоров, Вопросы изоляции в электротехнике (Труды конференции по электроизолирующим материалам), М.—Л., 1930, стр. 128.
73. А. И. Еоган, ЖПХ 9, 1070, 1446 (1936); 10, 900 (1937).
74. Б. В. Максоров, Усп. хим. 4, 564 (1935).
75. R. H. Kienle, J. Soc. Chem. Ind. 55, 229 (1936).
76. П. П. Шорыгин, Ю. А. Рымашевская, ЖОХ 7, 2428 (1937).
77. H. Staudinger, O. Nuss, J. prakt. Chem. 157, 328 (1941).
78. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, ДАН 56, 597 (1947).
79. Д. А. Кардашев, И. С. Лезнов, В. П. Нуждина, ЖПХ 2, 5 (1945).
80. П. В. Афанасьев, С. Е. Бреслер, Труды I и II конференций по высокомолекулярным соединениям, изд. АН СССР, 1945, стр. 120.
81. British Plastics 18, 505 (1946).
82. С. С. Альтман, В. В. Кедринский, Материалы по крекингу и химической переработке его продуктов, ОНТИ, 1936, т. III, стр. 364.
83. E. W. Spragel, W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc. 57, 935 (1935).
84. H. Staudinger, H. Jördler, J. prakt. Chem. 160, 176 (1942).
85. А. Г. Пасынский, Б. А. Талмуд, Д. Л. Талмуд, Колл. ж. 9, 297 (1947).
86. И. П. Лосев, Г. С. Петров, Введение в химию искусственных смол и пластических масс, ОНТИ, 1938, стр. 167 и сл.; Д. Н. Васкевич, Б. Я. Рогач, Изв. АН СССР, ОХН 1, 71 (1946); T. S. Hodgins, A. G. Hovey, Ind. Eng. Chem. 30, 1021 (1938); 31, 573 (1938); 33, 769 (1941); G. Walter, H. Lutwac, Kolloid. Beih. 40, 158 (1934); G. Walter, Trans. Far. Soc. 32, 177,

- 378 (1936); E. Bois de Chense, Koll. Beih. 36, 387 (1932);
H. Kadowaki, Bull. Chem. Soc. Japan. 11, 248 (1936).
87. J. W. Hill, W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc. 55, 5023 (1933).
88. Н. Д. Зелинский, Я. И. Денисенко, М. С. Эвентова, С. И. Хромов, Ж. резин. пром. 11, 111 (1934).
- 88a. E. Grichkewitch-Trokhimovsky, Bull. Soc. Chem. (4) 24, 541 (1918).
- 88b. J. Braun, Ber. 43, 3220 (1910).
89. J. C. Patrick, Trans. Far. Soc. 32, 347 (1936); Ind. Eng. Chem. 28, 1144 (1936).
90. Н. Зелинский, Я. Денисенко, М. Эвентова, С. Хромов, Ж. резин. пром. 10, 6, 45 (1933).
91. G. Walter, Oesterreich. Kolloid. Beih. 34, 115 (1931).
92. А. Л. Клебанский, Г. И. Мироненко, ЖПХ 14, 618 (1941).
93. А. Е. Порай-Кошиц, Н. А. Кудрявцев, Б. Е. Машкилейзон, ЖПХ 6, 685 (1933).
94. И. П. Лосев, Г. С. Петров, Введение в химию искусственных смол и пластических масс, ОНТИ, 1938, стр. 132 и сл.
95. Г. С. Петров, Б. Н. Рutowский, И. П. Лосев, Технология синтетических смол и пластических масс, Госхимиздат, 1946, стр. 108 и сл.
- 95a. А. И. Луньяк, ЖРФХО 36, 301 (1905); 40, 466 (1908).
- 95b. П. П. Шорыгин, ЖРФХО 39, 1094 (1907).
96. П. П. Шорыгин, И. П. Лосев, В. В. Коршак, ЖПХ 9, 1432 (1936); 10, 138 (1937).
97. И. П. Лосев, М. С. Акутин, В. Н. Котрелев, ЖПХ 13, 916, 926 (1940).
98. К. А. Андрианов, Технология органических электроизолирующих материалов, 1941, стр. 107.
99. Д. А. Кардашев, ЖХП 2 (1941); Д. А. Кардашев, В. П. Нужида, ПОХ 8—9 (1938); К. А. Андрианов, Грибанова, ЖХП 9, 1941.
100. К. Андрианов, Д. Кардашев. Практические работы по синтетическим смолам и пластмассам, Госхимиздат, 1946, стр. 188.
101. К. А. Андрианов. Кремнийорганические полимерные соединения, Госэнергоиздат, 1946.
102. H. Koshu, J. Chem. Soc. Japan. 62, 3 (1941).
103. Ам. пат. 2156300, С. 1939, II, 4355.
104. K. Meyer, Ann. 347, 17 (1906).
105. R. Meyer, J. Meyer, Ann. 327, I (1903).
106. Б. А. Порай-Кошиц, М а с т р ю к о в, ЖОХ 10, 629 (1940).
107. H. Mark, R. Raff, High polymeric reactions, N. Y., 1941, стр. 214.
108. Е. А. Мельвин-Хьюз, Кинетика реакций в растворах, ОНТИ, 1938, стр. 74.
109. P. Flory, Chem. Rev. 39, 155 (1946).
110. E. O. Kraemer, W. D. Lansing, J. Am. Chem. Soc. 55, 4319 (1933).
111. G. W. Taylor, там же 69, 638 (1947).
112. J. H. Baxendall, S. Bywater, M. G. Evans, J. polymer Sci. I, 240 (1946).
113. В. В. Коршак, В. А. Замятина, ДАН 59, 909 (1948).

114. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, Труды 3-й конференции по высокомолекулярным соединениям, изд. АН СССР, 1948, стр. 159.
 115. R. Flory, J. Am. Chem. Soc. 64, 2205 (1942).
 116. Г. Петров, К. Андрианов, П. Муляр, ПОХ 1, 265 (1936).
 117. P. Tallet, Aminoplastes, Paris, 1946, стр. 15.
 118. R. E. Vogel, Kunststoffe 31, 309 (1941).
 119. А. А. Ваншейдт, Пластические массы 3, 22 (1934); «Советская химия» за 25 лет (сб. изд. АН СССР), 1942, стр. 264.
 120. Б. А. Арбузов, Д. А. Лившиц, Изв. АН СССР, ОХН, 391 (1946).
 121. D. Alelio, A laboratory Manuel of plastics and synthetic resins, N. Y., 1945, стр. 3.
 122. И. П. Лосев, Н. И. Антропова, Труды 3-й конференции по высокомолекулярным соединениям, изд. АН СССР, 1948, стр. 150.
 123. К. А. Андрианов, Д. А. Кардашев, Практические работы по синтетическим смолам и пластмассам, Госхимиздат, 1946, стр. 200 и сл.
 124. А. А. Ваншейдт, Наусова, Сорокина, Инф. бюлл Главхимпласта 3, 32 (1940).
 125. Д. А. Кардашев, Инф. сб. ВИАМ 16, 124 (1941).
-

Глава V

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

При изучении высокомолекулярных соединений чрезвычайно большое значение приобретают вопросы определения состава и строения макромолекулы, длины и структуры ее цепи, природы концевых групп, молекулярного веса и т. п.

Эти вопросы важны для всякого органического соединения, так как только после выяснения состава и молекулярного веса вещества можно прийти к заключению о его строении. Однако в области высокомолекулярных соединений они обладают некоторым своеобразием, и поскольку не всегда исследователи представляют пределы применимости методов, предлагаемых для выяснения этих вопросов, то решение их иногда бывает неоднозначным и приводит к противоречивым выводам.

Кроме того, методы, предлагаемые для выяснения этих вопросов, еще не всегда имеют достаточный экспериментальный фундамент и поэтому рассмотрение их и некоторая критическая оценка достоверности результатов, получаемых при их применении, являются, как нам кажется, небесполезными.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЫ

При изучении строения цепи макромолекул возникают два основных вопроса:

- 1) какова внешняя структура цепи: линейная, трехмерная, прямая, изогнутая, разветвленная, скрученная и т. п.;
- 2) каков порядок сочетания основных элементов и их строение.

Первый вопрос не поддается выяснению химическими методами и может быть решен физико-химическими методами. Этот

вопрос является основным для объяснения поведения высокомолекулярных соединений в твердом состоянии и растворах, и его решение в значительной степени определяет состояние многих вопросов этой области.

В настоящее время едва ли найдутся исследователи, считающие, что цепь макромолекулы абсолютно прямая или, наоборот, полностью свернутая в клубок. Вид цепи зависит как от природы групп, входящих в ее состав, так и от тех внешних условий, в которых она находится.

Вопрос о форме цепей макромолекул освещается в ряде работ¹; нами он будет рассмотрен ниже (см. главу VI).

Здесь же мы рассмотрим подробнее методы, применяемые для установления природы элементарных структурных единиц — сегментов, образующих цепь, порядка их расположения в цепи и их строения. Для выяснения этих вопросов необходимо установить химический состав высокомолекулярного вещества, природу и количество функциональных групп, имеющих в нем, и, наконец, строение структурных единиц и порядок их сочетания.

2. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Для характеристики всякого химического соединения необходимо установить его состав, строение, а также величину молекулы.

Первым шагом в этом направлении является качественная характеристика вещества. Хотя качественный анализ органических высокомолекулярных соединений находится пока лишь в начальной стадии своего развития и известно очень мало реакций, специфических для отдельных соединений, все же, комбинируя ряд простых характеристик, можно довольно точно определить природу вещества.

Данная нами ранее² схема качественного анализа высокомолекулярных соединений приводится ниже в значительно переработанном виде с рядом дополнений.

Для правильного качественного определения природы исследуемого вещества необходимо получить его в достаточно чистом состоянии, определив перечисленные ниже физические и химические характеристики этого вещества. После этого нетрудно при помощи табл. 37—48 установить природу исследуемого соединения.

а) Подготовка вещества к исследованию

Исследуемый материал только в редких случаях получается в таком чистом состоянии, что не требуется дальнейшей его очистки. Если это все же имеет место, то можно сразу приступать к его идентификации, как описано ниже.

В большинстве случаев приходится иметь дело с продуктами, содержащими то или иное количество примесей, возникающих либо в ходе технологического процесса производства, либо вводимых со специальными целями (пластификаторы, наполнители, стабилизаторы, красители, растворители и т. п.). Поэтому чаще всего приходится испытываемый материал подвергать более или менее сложной очистке, в зависимости от природы примесей, их количества и пр. Обычно исследуемый материал встречается в трех формах: 1) как чистое высокомолекулярное вещество или сырой материал производства, например поливинилхлорид в виде пластин и блоков, эфиры целлюлозы в виде хлопьев и т. п.; 2) как готовые изделия из пластмассы или искусственного волокна, могущие содержать в своем составе такие компоненты, как: а) только одно высокомолекулярное вещество, например, изделия из метилметакрилата или полистирола; б) высокомолекулярное вещество, содержащее пластификаторы, как, например, целлулоид, пленки из различных пластиков и т. п., в) наряду с этим может иметь место наличие наполнителя в различных количествах, например резиновые изделия, изделия из фенолформальдегидных или иных терморезистивных смол, обычно содержащие значительные количества различных наполнителей и другие добавки; г) раствор вещества в различных растворителях, например, в различных красках, лаках и т. п., где имеется сложная система, содержащая пластификаторы, смолы и масла, обычно со смесью растворителей.

В первом случае можно сразу же приступать к определению материала, в остальных — необходимо выделить высокомолекулярную часть и возможно тщательнее очистить ее от пластификаторов, растворителей и т. п. путем испарения растворителей или осаждения, прибавляя подходящие осадители.

Массивные изделия представляют более простой случай, так как они содержат немного примесей и обычно включают более узкий круг таких веществ, как эфиры целлюлозы, фенол- или мочевиноформальдегидные смолы, поливиниловые

производные, а также метакрилаты, казеиновые и резиновые изделия и тиокол. При наличии пластификаторов их удаляют, экстрагируя легколетучим растворителем в аппарате Сокслета или другой конструкции. Можно также измельченные частицы образца настаивать на холоду с такими растворителями, как метиловый спирт, хлороформ, ацетон в смеси со спиртом и т. п., несколько раз меняя растворитель. При этом желательно отгонять растворитель в вакууме, а в остатке отделять пластификатор от низкомолекулярной части высокополимера, которая экстрагируется вместе с пластификаторами.

Подбор растворителя для экстрагирования не всегда представляет легкую задачу, так как к числу пластификаторов принадлежит очень широкий круг веществ, например диметил-, диэтил-, дибутил- и метилглицольфталаты, глицеринтриацетат (триацетин), глицеринлактат, трифенил-, трикрезил- и трибутилфосфаты, хлорированные этил- и пропилфосфаты, бутилтартрат, триэтилцитрат и мн. др. Для нитроцеллюлозы чаще всего употребляется камфора, хотя иногда ее заменяют фтала-тами. Кроме перечисленных, встречается еще много других пластификаторов. Исчерпывающий перечень всех предложенных пластификаторов имеется в литературе.³

Наиболее сложным является третий случай, когда вещество, подлежащее идентификации, находится в растворе, смешанное с рядом других продуктов.

В этом случае рекомендуется, разбавив раствор ацетоном, отфильтровать твердые примеси. Для осветления полезно прибавлять немного кизельгура. Отфильтрованный раствор упаривают и получают твердую смолу. В ряде случаев целесообразно применять осаждение высокомолекулярного соединения прибавлением осадителей. Последними для эфиров целлюлозы служат бензол или толуол. Полезно повторять эту операцию, растворяя выпавшую смолу в свежей порции растворителя и осаждая снова.

Если раствор не нуждается в фильтровании, то лучше всего его перегнать с водяным паром. При этом отделяются растворитель и все летучие примеси и остается твердая смола, которую экстрагируют петролейным эфиром.

Освобожденная от примесей одним из указанных выше способов, смола высушивается лучше в вакууме-сушилке и, если это возможно, измельчается.

Готовая для исследования смола, в зависимости от сложности случая и опытности исследователя, может быть идентифицирована различными способами.

Таблица 37

Поведение вещества в пламени

Отношение к нагреванию	Цвет пламени	Запах	Возможное вещество
Не горит и сохраняет свою форму при нагревании То же »	—	Пахнет формальдегидом и аммиаком Сильный запах рыбы Запах фенола и формальдегида	Мочевиноформальдегидная смола Меламинформальдегидная смола Фенолформальдегидная смола
Не горит, но разлагается при нагревании		Резкий запах	Полимер тетрафторэтилена
Вещество горит, но при удалении из пламени гаснет То же » »	Зеленая зона у основания пламени	То же Резкий запах хлористого водорода Сладковатый запах, много черной золы Запах пригорелого молока	Хлоропрен Поливинилхлорид Поливинилиденхлорид Казеин
При горении плавится	Желто-зеленая кайма и искры в пламени	Запах уксусной кислоты	Ацетилцеллюлоза
Вещество горит после удаления из пламени То же » »	Яркое белое пламя и быстрое горение Пламя голубое, иногда с небольшой белой верхушкой То же »	Запах камфоры Запах окислов азота Очень сильный цветочно-плодовый запах Запах прелых овощей Слабый, чуть сладковатый запах формальдегида Запах прогорклого масла или сыра	Целлулоид Нитроцеллюлоза Метакрилат Найлон Поливинилформаль Поливинилбутираль

Таблица 37 (продолжение)

Отношение к нагреванию	Цвет пламени	Запах	Возможное вещество
Вещество горит после удаления из пламени	Пламя окружено широкой зеле- ной каймой	Запах жженой ре- зины	Резина, эбонит
То же	Пламя окружено пурпурной кай- мой, искры	Запах уксусной кислоты	Поливинилаце- тат
»	Горит с искрами, пламя яркое, желто-белое	Запах масляной кис- лоты	Ацетобутират целлюлозы
»	Пламя яркое, коп- тящее	Сладковатый цве- точный запах мо- номера	Полистирол
	То же	Запах жженой бу- маги	Целлюлоза
»	Пламя окружено желто-зеленой каймой	Сладковатый запах	Этилцеллюлоза

Предварительное испытание

Во многих случаях существенные данные для суждения о природе вещества может дать предварительное испытание путем нагревания вещества на газовой горелке. Исследуемое вещество в виде палочки или полоски вносят на короткое время в пламя бунзеновской горелки и наблюдают поведение вещества, — горит оно или нет, какой цвет пламени и т. д., затем вынимают образец из огня и наблюдают, гаснет ли пламя или нет, какой запах имеют выделяющиеся пары и т. п. В зависимости от результатов можно, пользуясь табл. 37, ориентировочно определить природу исследуемого вещества.

Выяснив поведение исследуемого вещества в пламени горелки и получив в результате этого некоторое представление о природе вещества, следует посмотреть, как ведет себя вещество при сухой перегонке. Для этого в обыкновенную пробирку помещают 0.5—1 г вещества и закрывают ее пробкой с согнутой газоотводной трубкой, конец которой погружают в воду (1—2 см³), находящуюся в другой пробирке. После этого пробирку с испытуемым образцом постепенно нагревают на газовой горелке, при этом следят, что происходит с веществом, отмечая все изменения, происходящие в пробирке.

На основании этих наблюдений, по табл. 38, можно получить новые данные о природе вещества.

Газообразные продукты, уловленные водой во второй пробирке, подвергают изучению, как это указано в табл. 39.

Таблица 38

Поведение вещества при сухой перегонке

Поведение образца	Исследуемое вещество
Образец остается бесцветным и выделяет летучий мономер. Конденсирующаяся жидкость видна на стенках пробирки. При дальнейшем нагревании образец желтеет	Полистирол (характерный запах мономерного стирола), полиизобутилен, полиэтилен, полиакриловый или метакриловый эфир (характерный кислый запах выделяющегося мономера). Поливиниловый сложный эфир (кислый запах продуктов разложения)
Образец разлагается постепенно без перегонки, но выделяет дым. Твердый остаток желтеет и темнеет	Производится определение выделяющихся газов по табл. 39
Образец сублимируется, осаждаясь на холодных частях в виде белых кристаллических игл	Продукты конденсации фталевой кислоты
Образец выделяет сероводород	Алкилполисульфиды, фактис
Образец вспыхивает	Нитроцеллюлоза с высоким содержанием азота

Результаты предварительного испытания в случае обычных высокомолекулярных соединений могут дать возможность прийти к определенному заключению о природе исследуемого вещества. В тех же случаях, когда имеют дело с новым веществом или с различными неизвестными еще сополимерами, данных предварительного исследования, конечно, слишком мало для уверенного заключения о природе исследуемого вещества. В этих случаях проводится более подробное исследование физических и химических свойств вещества.

Физические характеристики

Из физических характеристик важными являются: удельный вес (табл. 40, 41), коэффициент преломления света (табл. 41), флуоресценция (табл. 43) и рентгенограмма (табл. 44).

Таблица 39

Исследование газов, выделяющихся при сухой перегонке

Реакция выделяющихся газов и дыма	Испытуемое вещество
Кислая	
С AgNO_3 образуется осадок или помутнение	Поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, хлорированный или гидрохлорированный каучук, хлоропрен
С BaCl_2 образуется осадок или муть	Полисульфоны, вулканизированный каучук, тиокол, фактис
С нитроном образуется осадок	Нитроцеллюлоза
Присутствует уксусная кислота	Поливинилацетат, ацетат целлюлозы
Присутствуют другие летучие органические кислоты	Сложные эфиры целлюлозы или поливинилового спирта
Щелочная	
Аммиак или амины	Конденсационные смолы из альдегидов с мочевиной, меламинам, анилином или белками, полиамиды

В табл. 40 приведены группы важнейших высокомолекулярных соединений в порядке возрастания их удельного веса. Эта таблица может быть использована для общей ориентировки. Более точные данные приведены в табл. 41.

Проще всего определять удельный вес по объему воды, вытесняемому навеской вещества, помещенной в мерную колбочку на 5—10 мл. Необходимо тщательно следить за полным удалением воздуха из вещества под вакуумом, пока мениск жидкости не станет постоянным.

Удельный вес можно определять также, подбирая жидкость, в которой данный образец не будет ни тонуть, ни всплывать. С этой целью можно использовать водные растворы минеральных солей различного удельного веса.

Коэффициент преломления можно определять только для прозрачных веществ. Определение можно производить в

Таблица 40

Ориентировочные удельные веса важнейших высокомолекулярных соединений

Уд. вес	Наименование вещества
~1.0	Полимеры углеводородов (каучук, полистирол, полиизобутилен, полибутадиен, полиэтилен и др.)
~1.1	Простые эфиры целлюлозы, нейлон
~1.2	Полиакриловые или поливиниловые эфиры, ацетобутират целлюлозы
~1.3	Ацетат целлюлозы, сополимер винилацетата и хлористого винила, фенолформальдегидные или мочевиноформальдегидные смолы
~1.4	Нитроцеллюлоза, сополимер винилацетата и хлористого винила (с большим содержанием последнего)
~1.5	Целлюлоза, тиокол
Свыше 1.5	Хлорированный каучук, поливинилхлорид, поливинилиденхлорид

рефрактометре Аббе, а в случае малых количеств вещества при помощи микроскопа, по Бекке, или по методу наклонного освещения.⁴

Менее точным, но более доступным является косвенный метод, основанный на измерении коэффициента преломления раствора известной концентрации. Коэффициент преломления вещества (n_D) вычисляют по следующей формуле:

$$n_D = n_2 - \frac{(n_1 - n_2) \cdot 100}{c_p},$$

где n_1 — коэффициент преломления раствора;

n_2 — коэффициент преломления растворителя;

c_p — концентрация раствора.

При этом для уменьшения величины ошибки необходимо употреблять довольно крепкие растворы и в качестве растворителя применять вещество, имеющее близкий коэффициент преломления. Ниже приведены коэффициенты преломления ряда растворителей (табл. 42).

Многие природные и синтетические продукты при освещении их ультрафиолетовыми лучами флуоресцируют. В табл. 43 указаны характерные окраски для ряда веществ.

Таблица 41

Удельные веса и коэффициенты преломления различных высокомолекулярных соединений

Наименование вещества	Удельный вес при 20°	Коэффициент преломления
Канадский бальзам	1.00	1.530
Каури	1.043	1.540—1.565
Конго	1.059	1.545
Изомеризованный каучук	1.06	—
Полистирол	1.05	1.60
Даммар	1.062	1.515
Сандарак	1.078	1.545
Копал	1.072	1.544
Натуральный каучук	—	1.535
Канифоль	—	1.548
Кумаровинденовая смола	1.16	1.645
Шеллак	1.11	1.534
Полиамид (найлон)	1.14	—
Фенолформальдегидная смола:		
а) растворимая	1.27	1.47—1.70
б) прессованная	1.3—2.0	—
Полиметилметакрилат	1.18	1.50
Ацетобутират целлюлозы	1.14	1.47
Вулканизированный каучук	1.12—1.80	—
Этилцеллюлоза	1.14	1.47
Поливинилацетат	1.15	1.473
Бензилцеллюлоза	1.22	1.52
Анилиноформальдегидная смола	1.25	—
Гидратцеллюлоза	1.25	—
Циклогексанонформальдегидная смола	1.207	1.544
Ацетат целлюлозы	1.27—1.37	1.47—1.50
Толуолсульфамидоформальдегидная смола	1.21—1.35	1.596
Казеинформальдегидная смола	1.35	—
Этиленгликольфталатная смола	1.352	1.570
Глифталева смола	1.389	1.575
Пентаэритритфталевая смола	1.390	1.584
Сополимер хлористого винила и винилацетата	1.36	1.53
Нитрат целлюлозы	1.35—1.60	1.50
Лигнин	1.45	—
Мочевинформальдегидная смола	1.45—1.50	1.54—1.90
Тиомочевинформальдегидная смола	1.477	1.66
Поливинилхлорид	1.6	—
Хлорированный дифенил	1.80—1.157	1.61—1.70
Хлорированный каучук	1.64	1.56
Поливинилденхлорид	1.6—1.75	1.80—1.63
Политетрафторэтилен	2.1—2.3	—

Таблица 42

Коэффициенты преломления растворителей

Метиловый спирт . . .	1.329	Дихлоргидрин	1.475
Ацетон	1.359	Амилфталат	1.481
Этиловый спирт	1.361	Тетрахлорэтан	1.495
Гексан	1.382	Ксилол	1.496
Бутилацетат	1.395	Толуол	1.497
Гептан	1.400	Бензол	1.501
Метилгликоль	1.402	Декалин	1.507
Метилгликоляцетат . .	1.4015	Бутилсалицилат	1.512
Паральдегид	1.407	Этилиодид	1.515
Этиленгликоль	1.408	Хлорбензол	1.524
Гликольдиацетат	1.4155	Этилсалицилат	1.525
Бутиленгликоль	1.419	Метилсалицилат	1.536
Диацетон	1.420	Бензилалкоголь	1.538
Этилбромид	1.425	Дибромэтан	1.538
Диэтиленгликольмоново-		Тетралин	1.541
бутилафир	1.429	Нитробензол	1.553
Циклогексанолацетат . .	1.4385	Бромбензол	1.560
Дихлорэтан	1.446	Бензилбензоат	1.570
Дихлорэтиловый эфир . .	1.457	Анилин	1.584
Цинеол	1.458	Иодбензол	1.618
Четыреххлористый уг-		Хинолин	1.622
лерод	1.461	Сероуглерод	1.627
Циклогексанол	1.465	α -Бромнафталин	1.660
Парафин	1.465—1.475	Иодистый метилен	1.740

Исследование флуоресценции производят, освещая ультрафиолетовыми лучами порошки, помещенные в пробирку. Существенное влияние оказывает размер частиц, а также наличие растворителей и пластификаторов. Ввиду этого флуоресценция может играть только вспомогательную роль, подтверждая данные, полученные другими методами.

Рентгенографическое исследование часто может помочь в решении вопроса о строении исследуемого вещества. В табл. 44 приведены величины периода идентичности, определяемые по рентгенограммам ориентированных образцов.⁶⁸

Следует отметить, что ряд высокомолекулярных соединений непосредственно в натуральном состоянии дает четкую рентгенограмму, указывающую на определенную ориентацию в волокне. К этой группе относятся целлюлоза, хитин, шелк, полиэтилен, полиамиды, поливинилиденхлорид, политетрафторэтилен. Другие вещества дают рентгенограммы, соответствующие аморфному состоянию; к ним относятся: крахмал, каучук,

Таблица 48

Флуоресценция под влиянием ультрафиолетового облучения

Цвет	Интенсивность	Вещество
Фиолетово-голубой	Сил а , яркая	Смола из абиетиновой кислоты
	Сильная, яркая	Глицериновый эфир абиетиновой кислоты
	Очень сильная, яркая	Смола из абиетиновой кислоты, фенола и формальдегида
	Сильная, яркая, похожа на флуоресценцию канифоли, но сильнее	Фенол-(крезол)-формальдегидная смола
	Сильная, отчетливо фиолетовая	Полимеры бутадиена и его сополимеры
	Сильная, с голубым оттенком	Полистирол, полиинден, поливинилкарбазол
	Сильная, темнофиолетовая	Кумароновые смолы
Голубой	Сильная, яркая светло-голубая	Поливинилацетат и формиат
	Голубовато-белая	Мочевино- или меламинаформальдегидные смолы
	Голубовато-белая, очень слабая	Ацетат целлюлозы
	Яркая, с красноватым оттенком	Полиакриловая кислота
	Тусклая, голубовато-белая	Полиметилакрилат
	Слабая, голубоватая	Этилцеллюлоза
	Слабая, ярко голубая	Хлорированный каучук
	Слабая, зеленовато-голубая	Поливинилхлорид
	Голубовато-серая	Хлорированный поливинилхлорид
	Серо-голубая	Полиэфиры абиетиновой или малеиновой кислоты
	Серо-голубая	Глифтали
	Серо-голубая, подобно тому, что у глифталей	Сульфонамидоальдегидная смола

Таблица 43 (продолжение)

Цвет	Интенсивность	Вещество
Желтый	Сильная, яркая	Полимер нитрила акриловой кислоты
	Коричневатая	Нитроцеллюлоза
	Тусклая	Полиметилвиниловый эфир
	Слабая, зеленоватая	Циклогексанонформальдегидная смола
Белый	Яркая	Целлюлоза (природная и регенерированная), поливиниловый спирт
	Блестящая	Канифоль
	Очень слабая	Сополимер винилхлорида и метилакрилата

различные искусственные смолы, а также белок. Однако, если такие вещества подвергнуть растяжению, то они, подобно первым, также дают ориентированную рентгенограмму. В табл. 44 приведены данные, полученные таким путем.

Очень полезным для установления природы вещества является определение его растворимости в различных растворителях. Путем попеременного применения различных растворителей можно не только определить природу вещества, но также разделить и установить природу двух и большего числа компонентов, если они смешаны вместе. Разделение и идентификацию компонентов смеси из нескольких высокомолекулярных веществ можно произвести, воспользовавшись схемой разделения, приведенной в табл. 45.

В принципе, вероятно, возможно также проводить разделение и идентификацию высокомолекулярных соединений путем осаждения их из растворов различными осадителями, подобно тому, как это делают в качественном неорганическом анализе. Однако этот способ в применении к высокомолекулярным соединениям еще не разработан настолько, чтобы его можно было рекомендовать для всеобщего употребления.

Следует отметить, что все методы, основанные на различной растворимости высокомолекулярных соединений, обладают существенным недостатком, зависящим от особенностей этой груп-

Таблица 44

Рентгенограммы

Период идентично- сти растя- нутого об- разца в Å	Наименование вещества	Период идентично- сти растя- нутого об- разца в Å	Наименование вещества
2.52	Поливиниловый спирт	11.7	Полиэфир из этиленгли- коля и адипиновой кислоты
2.53	Полиэтилен		
4.32	Полиэтилентетрасуль- фид	15.4	NH ₃ -целлюлоза II; Na-целлюлоза II; CuO=NH ₃ -целлюлоза II; HClO ₄ -целлюло- за II
4.71	Поливинилиденхлорид		
4.8	Полихлоропрен, гутта- перча	16.7	Полиэфир из этиленгли- коля и себадиновой кислоты
4.92	Полифосфонитрилхло- рид	17.0	Полиамид из гексамети- лендиамина и адипи- новой кислоты (най- лон)
5.0	Поливинилхлорид		
8.2	Каучук	17.4	Полиоксиметилен
8.32	Полиэфир из этиленгли- коля и янтарной кис- лоты	18.5	Полиизобутилен
8.8	Полиэтилендисульфид	18.5	Полиоксиэтилен
10.3	NH ₃ -целлюлоза; N ₂ H ₄ - целлюлоза I и II; (CH ₂ NH ₃)-целлюлоза I и II; Li-целлюлоза I; Na-целлюлоза I и III; CuO=NH ₃ -целлю- лоза I; HNO ₃ -цел- люлоза; HClO ₄ -цел- люлоза I; метилцел- люлоза; ацетат целлю- лозы I и проционат целлюлозы I	25.6	HNO ₃ -целлюлоза I; HNO ₃ -целлюлоза- ацетон I и II; камфа- ронитроцеллюлоза III и IV
		31.2	Полиэфир из этиленгли- коля и азелаиновой кислоты
		38.8	Камфаронитроцеллюло- за I

пы веществ. Эта особенность заключается в том, что раство-
римость высокомолекулярных веществ зависит не только от
структуры основного звена, из которого построена вся цепь,
но и от числа этих звеньев, т. е. от молекулярного веса про-
дукта. Например, высоковязкая этилцеллюлоза очень мало
растворима в ацетоне, в то время как обычно ее считают хо-
рошо растворимой в этом растворителе. Другим примером яв-
ляется поливинилхлорид, растворимость которого очень сильно
зависит от молекулярного веса. Очень высокомолекулярный
продукт практически не растворим в большинстве раствори-
телей, в то время как низкомолекулярный поливинилхлорид

Схема качественного анализа смеси высокомолекулярных соединений на основе их растворимости*

Твердый продукт, по возможности тонкоизмельченный, кипятят с большим количеством толуола

Нерастворимый остаток		Раствор	
Нерастворимый остаток	Отгоняют на водяной бане толуол от осадка и кипятят его с метилформиатом	Отгоняют толуол на водяной бане, затем кипятят остаток с метанолом	
	Нерастворимый остаток	Раствор	
Нерастворимый остаток	Может содержать: фенольные, казеиновые, мочевиновые, глифталевые смолы, гидратцеллюлозу, поливинилхлорид, наполнители и красители. Определяют при помощи качественных реакций по табл. 38, 39	Кипятят с эфиром	
		Нерастворимый остаток	Раствор
	Нерастворимый остаток	Прибавляют метилформиат и кипятят	
		Нерастворимый остаток	Раствор
Нерастворимый остаток	Нитрат целлюлозы. После отгонки растворителя проба на азот и др. по табл. 38, 39, 46	Нерастворимый остаток	
		Нерастворимый остаток	Раствор
Нерастворимый остаток	Ацетат целлюлозы. Проба на уксусную кислоту и др. по табл. 38, 39, 47	Нерастворимый остаток	
		Нерастворимый остаток	Раствор
Нерастворимый остаток	Этилцеллюлоза. Проводят определение деление атоксиальной группы и др. испытания по табл. 47	Нерастворимый остаток	
		Нерастворимый остаток	Раствор
Нерастворимый остаток	Пластификаторы. После отгонки растворителя можно установить природу пластификатора	Нерастворимый остаток	
		Нерастворимый остаток	Раствор

Таблица 46

Определение веществ, содержащих хлор, фтор, азот, серу, фосфор и кремний

Вещество содержит	Предполагаемое вещество	Идентификация вещества
Только хлор	Хлорированный или гидрохлорированный каучук	Отличается от поливинилхлорида и хлоропрена своей рентгенограммой и более низким содержанием хлора
	Хлоропрен	Характерна рентгенограмма и содержание хлора ($\sim 40\%$)
	Поливинилхлорид	Характерна рентгенограмма и высокое содержание хлора (для чистого поливинилхлорид 53—55% Cl; для хлорированного 64—66% Cl; для сополимера с винилацетатом и акриловыми эфирами 43—47% Cl)
	Поливинилиденхлорид	Характерна рентгенограмма; содержание хлора достигает 70% При нагревании деполимеризуется, образуя мономер
Только фтор	Полихлорстирол или хлорированный полистирол	
	Политетрафторэтилен	Высокое содержание фтора (76%). При нагревании выше 500° превращается в газообразный мономер
Только азот	Нитроцеллюлоза	Рентгенограмма и флуоресценция. Денитрация сернистым натрием дает целлюлозу. Омыление и определение азотной кислоты с дифениламином. Характерна растворимость нитроцеллюлозы с различным содержанием азота в спиртоэфирной смеси, бутилацетате и ацетоне
	Мочевино- или меламинаформальдегидные смолы	Нагревание с 25%-ной серной кислотой приводит к образованию формальдегида, идентифицируемого фуксинсернистой кислотой
	Полимерный нитрил акриловой кислоты или его сополимеры	Полиакрилонитрил при нагревании до 300° деполимеризуется и дает синильную кислоту
	Анилиноформальдегидные смолы	При нагревании с 20%-ной серной кислотой образуется анилин, который определяют путем диазотирования раствора и сочетания с R-кислотой, при этом появляется яркая красная окраска.

Таблица 46 (продолжение)

Вещество содержит	Предполагаемое вещество	Идентификация вещества
Только азот	Поливинилкарбазол Полиамиды (найлон)	Деполимеризуется при нагревании до 320°; характерный запах Растворимы в крепкой соляной и серной кислоте. При гидролизе образуют дикарбоновые кислоты и диамины (превращаются в бензоильные производные с хлористым бензоилом) или аминокарбоновые кислоты (легко превращаются в летучие циклические лактамы)
Только серу	Вулканизированный каучук, полибутадиен или полиизобутилен Алкилполисульфиды	Определяется по периоду идентичности на рентгенограмме, по набуханию в различных растворителях При нагревании выделяют сероводород; дают характерную рентгенограмму
Азот и серу	Тиомочевиноформальдегидные смолы Сульфамидоформальдегидные смолы	Дают очень чувствительную и специфическую реакцию с медными солями и железосинеродистым калием Омыление приводит к образованию сульфоновых кислот, которые определяются обычными методами
Азот, серу, фосфор	Белковоформальдегидные смолы (казеин)	Сухая перегонка дает характерный запах. Экстрагируют образец серной кислотой и полученную вытяжку титруют перманганатом. Эфиры фосфорной кислоты часто употребляются как пластификаторы, и в таком случае содержание фосфора зависит от степени пластификации
Азот, фосфор и хлор Только кремний	Полифосфонитрилхлорид Кремнийорганические соединения	Характерная рентгенограмма Характерно образование при прокаливании большого количества кремнезема, полностью растворимого в плавиковой кислоте

с молекулярным весом до 15 000 растворим в толуоле. Определение растворимости без учета этого фактора может привести к большим ошибкам.

б) Химические испытания вещества

Для получения полной химической характеристики исследуемого вещества необходимо помимо сухой перегонки (см. табл. 38) произвести определение наличия в составе вещества таких элементов, как хлор, азот, сера, фосфор, кремний и др. На основании этих определений по табл. 46 можно вывести то или иное заключение о природе исследуемого вещества.

Для определения присутствия хлора, фтора, азота, серы, фосфора, кремния и др. сплавляют пробу вещества с металлическим натрием или, еще лучше, с калием и растворяют остаток в воде. Присутствие вышеуказанных элементов в полученном растворе определяют обычными способами.

Хлор обнаруживается по Бейльштейну или по образованию осадка AgCl с раствором азотнокислого серебра, азот — по образованию синего осадка берлинской лазури с раствором железного купороса;

сера определяется нитропруссидом натрия или ацетатом свинца, фосфор определяется молибдатным методом, фтор по образованию SiF_4 или по окрашиванию пламени, кремний по образованию при прокаливании остатка кремневой кислоты, растворимого в плавиковой кислоте. Ниже приводятся подробные описания этих реакций.



Рис. 62. Определение азота

Полуколичественное определение азота

0.05—0.10 г вещества взвешивают на аналитических весах и помещают на дно пробирки ($d = 7$ мм), куда добавляют после этого 0.250—0.300 г металлического калия или натрия в виде тонкой проволоочки.

Пробирка держится по возможности в положении, близком к горизонтальному, и постепенно нагревается, начиная с верхнего конца. Пламя постепенно передвигают ближе к веществу. Благодаря этому продукты разложения вещества проходят через нагретый калий и связываются с ним. Под конец пробирка держится вертикально и накаливается 1—2 мин. до красного каления и быстро опускается в стаканчик, содержащий

10—15 см³ воды. При этом пробирка растрескивается, а продукты реакции растворяются в воде. Для лучшего растворения нагревают воду до кипения, затем фильтруют от осколков стекла и угля и промывают фильтр с таким расчетом, чтобы объем фильтрата составлял 10 или 20 мл.

Половину этого раствора помещают в колбочку и, добавив 1 см³ раствора солей железа, содержащих 5% FeSO₄ и 1% FeCl₃, кипятят осторожно одну минуту и, охладив, подкисляют соляной кислотой. Через определенное время сравнивают окраску полученного раствора с окраской стандартных растворов, содержащих известное количество азота. При достаточном навыке можно этим методом определить азот с точностью до 1%.

Качественное микрохимическое определение фтора

Небольшое количество фторида на маленьком часовом стекле покрывают небольшим количеством кремневой кислоты и смачивают каплей концентрированной серной кислоты, после чего часовое стекло покрывают предметным стеклом, с нижней поверхности которого свешивается капля соляной кислоты с крупинкой хлорида натрия. При слабом выделении SiF₄ слегка нагревают на очень маленьком пламени. Na₂SiF₆, образующийся на предметном стекле, имеет вид звездочек (или палочек). Если нужно, каплю медленно выпаривают до появления сухих краев.

Очень важно прервать реакцию в должный момент, так как иначе выделившиеся кристаллы Na₂SiF₆ обрастают кристаллами посторонних веществ.

Количественный метод определения хлора, фтора и других галогенов⁸

Около 0.15 г вещества и 0.5 г щелочного металла (Na или K) нагревают в запаянной эвакуированной трубке в течение 15—30 мин. при 400°. После этого охлаждают трубку, осторожно вскрывают и определяют фтор в виде PbClF, а другие галогены при помощи азотнокислого серебра.

Если в исследуемом соединении хлор, азот, сера и другие элементы отсутствуют, то необходимо определить число омыления и воспользоваться табл. 47. Число омыления определяют нагреванием навески вещества с 0.5 N спиртовым раствором щелочи, избыток которой после нагревания оттитровывается кислотой. Подробная методика определения изложена ниже. В случае веществ, трудно омыляемых, необходимо применять раствор едкого кали в этиленгликоле. В зависимости от величины числа омыления по табл. 47 определяют исследуемое вещество.

Определение числа омыления

Чистая сухая колба емкостью 100—200 мл взвешивается и в нее помещается 0.3—1.0 г сухого вещества или же столько раствора в летучем растворителе, чтобы после испарения последнего осталось столько же вещества. В последнем случае отгоняют растворитель в сушильном шкафу или попеременным нагреванием в сушильном шкафу до 100° и последующим охлаждением в вакуум-эксикаторе до постоянного веса.

Таблица 47

Идентификация высокополимеров по числу омыления

Число омыления	Группа смол	Вещество	Способы идентификации
Ниже 20	Полимерные углеводороды	Каучук, полибутадиен, гуттаперча Полиизобутилен и сополимеры с бутадиеном Полистирол	Присоединяет бром, образуя труднорастворимые продукты. Характерная рентгенограмма Насыщенный характер, при деполимеризации дает ненасыщенные низкокипящие вещества. Характерная рентгенограмма Деполимеризуется при 300° в мономер (характерный запах), который с бромом дает дибромстирол (т. пл. 74°), а с азотной кислотой бензойную кислоту
	Полигидроксилированные соединения	Поливиниловый спирт Целлюлоза (природная или регенерированная) Фенолформальдегидные смолы	Растворим в воде. Из водного раствора высаживается спиртом. При действии иода в водном кислом растворе дает характерное синее окрашивание Растворима в реактиве Швейцера. Определение медного или иодного числа. Характерная рентгенограмма При нагревании со спиртовой щелочью освобождается фенол, обнаруживаемый по красному окрашиванию при действии диазотированного паранитроанилина. В А- и В-стадии растворимы и содержат много гидроксильных групп; в С-стадии нерастворимы и с трудом набухают
	Простые полиэферы	Простые эфиры целлюлозы	Метилцеллюлоза: растворима в холодной воде, выпадает в осадок при нагревании Этилцеллюлоза: не растворима в воде, растворима в органических растворителях Бензилцеллюлоза: при нагревании с уксусным ангидридом и серной кислотой образуется бензилацетат, который определяется окислением до бензойной кислоты
		Простые поливинилалкиловые эфиры	Дают типичное окрашивание (от голубого до зеленого) с уксусным ангидридом и серной кислотой

Таблица 47 (продолжение)

Число омыления	Группа смол	Вещество	Способы идентификации
Ниже 20	Простые полиэфирны	Кумароно- вые смолы	Деполимеризуются при 300° до кумарона, который обнаруживается в виде бромида (т. пл. 88—89°) или пикрата (т. пл. 102—103°)
	Полимер- ные ацетали	Поливинил- ацетали	При нагревании с 25%-ной серной кислотой отщепляют альдегид, обнаруживаемый по реакции с фуксинсернистой кислотой. Поливиниловый спирт обнаруживается, как описано ранее. Альдегид можно определить количественно при помощи гидроксиламина
		Продукты конденса- ции цикло- гексанона и формаль- дегида	Дают реакцию на канифоль: к слабому раствору смолы в уксусном ангидриде приливают несколько капель серной кислоты; при этом образуется быстро исчезающее интенсивное фиолетовое окрашивание
От 20 до 200	Продукты конденсации фенола, формальдегида и канифоли		Омыляются с трудом (необходимо нагревание свыше 24 час.); числа омыления лежат между 140 и 160. Фенол можно определить сочетанием с диазониевой солью
	Продукты конденсации фенола, формальдегида, канифоли и глицерина Эфиры канифоли и глицерина		После омыления дают реакции на фенол и глицерин
Свыше 200	Ацетат, пропионат, бутират и смешанные эфиры целлюлозы		Дают реакции на глицерин и канифоль После омыления фосфорной кислотой или спиртовой щелочью выделившуюся кислоту отгоняют и идентифицируют титрованием или цветными реакциями. Регенерированная целлюлоза определяется по растворимости в реактиве Швейцера и по рентгенограмме
	Поливинилацетат, пропионат и бутират		Дают зеленую или голубую окраску с уксусным ангидридом и серной кислотой. Кислоту определяют также, как и у эфиров целлюлозы, а поливиниловый спирт — по растворимости в воде и осаждению спиртом

Таблица 47 (продолжение)

Число омыления	Группа смол	Вещество	Способы идентификации
Свыше 200	Полиакриловые эфиры (метилловый, этиловый, пропиловый и бутиловый)		Деполимеризуются при 290° с образованием мономера (характерный запах). После омыления определяют природу спирта, входившего в состав эфира
	Полиметакриловые эфиры (метилловый, этиловый)		Деполимеризуются при 300° (см. пред.). При восстановлении метакриловой кислоты натриевой амальгамой или цинковой пылью получается изомасляная кислота (характерный запах)
	Глифталевые		При нагревании образуют белый сублимат фталевого ангидрида, определяемого в виде флуоресцеина (нагревание с резорцином и серной кислотой) или титрованием. Эфиры фталевой кислоты употребляются как пластификаторы, поэтому необходима предварительная экстракция пробы эфиром. Глицерин определяется отдельно
	Смолы глицерина с фталевой кислотой и другими жирными кислотами		После омыления экстрагируют жирную кислоту бензолом и идентифицируют по кислотному и йодному числу. Фталевую кислоту и глицерин определяют, как ранее описано
	Эфиры глицерина с абиединовой и малеиновой кислотами		Реакция на глицерин (по Сторх-Моравскому)

После этого в колбу добавляют 25 мл нейтрализованной смеси бензола со спиртом (1 : 1), 1 мл раствора фенолфталеина и растворяют или суспендируют вещество перемешиванием и нагреванием. Затем титруют 0.1N спиртовым раствором едкого кали на холоду до появления красной окраски. При этом находят следующее число нейтрализации:

мл 0.1N КОН 5,6

г вещества

Затем добавляют 25 мл 0.5 N спиртового раствора едкого кали, несколько кусочков пемзы и кипятят на водяной бане с обратным холодильником 3 часа.

Охладив раствор, оттитровывают щелочь $2N$ HCl . Таким образом, находят эфирное число, равное $\frac{\text{мл } 0.5N \text{ KOH } 5,6}{\text{г вещества}}$.

Число омыления равно числу нейтрализации + эфирное число.

Определение числа омыления у смол, окрашенных в темный цвет

В случае окрашенных растворов при титровании трудно установить момент перехода. Ввиду этого рекомендуется употреблять для титрования сосуд с припаянной сбоку тонкой трубкой, в которой можно установить точку перехода, прибавляя каплю раствора фенолфталеина.

Другой способ для устранения трудности определения перехода в темноокрашенных растворах заключается в применении описанного ниже двухфазного титрования.⁹

Раствор темноокрашенной смолы в нейтральной смеси бензола и спирта (2 : 1) смешивают с равным объемом нейтрального насыщенного раствора хлористого натрия и добавляют несколько граммов кристаллического хлористого натрия. После прибавления фенолфталеина титруют $0.5 N$ щелочью с сильным встряхиванием и круговым вращением колбы, пока нижний слой не приобретет устойчивую красную окраску, не пропадающую при дальнейшем встряхивании. Можно прибавить избыток щелочи и затем оттитровать его $0.5 N$ кислотой. Если начинается эмульгирование и плохое разделение слоев, то прибавляют немного нейтрального спирта.

Цветная реакция на глицерин по Сторх-Моравскому¹⁰

Небольшое количество вещества (1 капля жидкости или кусочек твердого вещества весом в несколько миллиграммов) добавляют к 1 мл уксусного ангидрида и взбалтывают до растворения; если нужно, осторожно нагревают. После растворения охлаждают, фильтруют через вату и к этому раствору, находящемуся в косо поставленной пробирке, приливают по стенке 1—2 капли чистой концентрированной серной кислоты, давая ей медленно стекать по стенке пробирки, избегая всяких сотрясений.

Наблюдают образующуюся окраску и по табл. 48 определяют вещество. Спустя некоторое время цвет слабеет и минут через 20 обычно окраска исчезает совсем.

Во многих случаях окраска оказывается столь интенсивной, что ее трудно определить, тогда рекомендуется разбавить раствор бензолом или бензином.

При некотором опыте проба может быть применена для идентификации смеси смол с маслами, смягчителями и т. п.

Реакция с ацетатом меди на канифоль

1—2 капли вещества и 1 мл петролейного эфира сильно взбалтывают, фильтруют и к раствору прибавляют 1.5 мл 0.1%-ного раствора ацетата меди, сильно взбалтывают и оставляют стоять до разделения слоев.

Жирные кислоты, канифоль и другие окрашивают верхний слой петролейного эфира в зеленый цвет вследствие образования растворимого медного мыла.

Таблица 48

Окраска, наблюдаемая при реакции на глицерин по Сторх-Моравскому

О к р а с к а	С м о л а
<p>а) Устойчивая окраска</p> <p>Оранжевая до коричнево-красной</p> <p>Темнокоричневая</p> <p>Красная</p> <p>Слабая зеленовато-коричневая</p>	<p>Кумароновые смолы (желтый раствор в уксусном ангидриде)</p> <p>Альдегидная смола (желтый раствор в уксусном ангидриде)</p> <p>Циклогексановая смола</p> <p>Алкидная смола</p>
<p>б) Изменяющаяся окраска</p> <p>Красная, переходящая в зеленовато-коричневую</p> <p>Фиолетовая, переходящая в зеленовато-коричневую</p>	<p>Модифицированные фенольные смолы; модифицированные малеиновые смолы</p> <p>Смолы из канифоли и ее эфиров</p>
<p>в) Окраски нет</p>	<p>Мочевино- и фенолформальдегидные смолы, поливиниловые соединения, полиакрилаты и полистирол</p>

Определение фенола

При кипячении образца с водой или растворами щелочей, а также при сплавлении с едким натром и последующем экстрагировании водой получают щелочной раствор фенола. Определяют последний различными путями.

П о з а п а х у. Вытяжку подкисляют и нагревают. Выделяющийся фенол или крезол узнают по запаху.

С б р о м н о й в о д о й. Подкисляют вытяжку и добавляют бромную воду. При наличии фенола выпадает белый осадок трибромфенола, который легко идентифицируют по температуре плавления и специфическому запаху.

С р а с т в о р о м М и л л о н а. Подкисляют вытяжку серной кислотой и обрабатывают раствором Миллона при комнатной температуре или слабом подогревании. При наличии фенола появляется красная окраска. Эту реакцию дают также белки.

С г и п о х л о р и т о м. После подкисления серной кислотой подщелачивают аммиаком и добавляют гипохлорит натрия или кальция. После нагревания появляется голубая или фиолетовая окраска.

С х л о р о ф о р м о м. Щелочной раствор нагревают с хлороформом. При наличии фенола появляется желтая или красная окраска.

Определение анилина

Исследуемый образец нагревают с 20%-ной серной кислотой. Отделив раствор, прибавляют раствор нитрита натрия и сочетают полученный раствор со щелочным раствором R-соли. При наличии анилина образуется красный краситель.

Можно также полученную вытяжку обработать гипохлоритом. Появляется красно-фиолетовая окраска.

Определение фурфурола

Приготавливают экстракт в уксусной кислоте и прибавляют к нему раствор анилина в ледяной уксусной кислоте. При наличии фурфурола появляется красная окраска.

Этот метод можно применять и для количественного определения.

Определение фталевой кислоты

Если исследуемый образец при нагревании в пробирке выделяет на стенках тонкие иглы возгона, то это является указанием на присутствие фталевого ангидрида. Окончательно убеждаются в этом при помощи фенолфталейновой или флюоресцеиновой реакции.

Определение кумарона

К раствору смолы в хлороформе при перемешивании прибавляют 10%-ный раствор брома в хлороформе. Смесь оставляют стоять в закрытой колбе. При наличии кумарона появляется красное окрашивание, переходящее постепенно (через несколько дней) в темнокрасное.

Фенолфталейновая реакция

1 г исследуемого вещества в порошке и 2—3 г фенола нагревают в пробирке с 2—3 каплями концентрированной серной кислоты. Нагревание производят осторожно на горелке до окрашивания плава в оранжевый или коричневый цвет. После охлаждения кипятят плава с водой и подщелачивают едким натром. Появление красной окраски указывает на присутствие фталатов.

Флуоресцеиновая реакция

1 г вещества нагревают до кипения с 1—3 г резорцина в течение 5 мин. После охлаждения экстрагируют водой и, разбавив раствор до 50 мл, подщелачивают его едким натром. При наличии фталатов появляется характерная зеленовато-желтая флуоресценция.

Эти реакции дают и фталаты, примененные в качестве пластификаторов, поэтому испытуемые образцы должны быть освобождены от последних экстрагированием петролейным эфиром.

3. СВОЙСТВА ВАЖНЕЙШИХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Поливинилацетат

(Mowilith, Vinnapas, Luvican, Vinylite, Vinylseal)

Прозрачное, стекловидное мягкое вещество, растворимое в большинстве органических растворителей: $d = 1.15$; $n_D = 1.473$. Размягчается выше 80° .

И д е н т и ф и к а ц и я. При сухой перегонке образуется уксусная кислота, обнаруживаемая по запаху и на лакмусовую бумажку. При нагревании со спиртовой щелочью омыляется, превращаясь в поливиниловый спирт, растворимый в воде и не растворимый в спиртах. Дает синее окрашивание с иодом.

2. Простые поливинилацетиловые эфиры

Вязкие жидкости или прозрачные стекловидные массы. Растворимы в ароматических углеводородах, эфирах и кетонах, не растворимы в спиртах.

И д е н т и ф и к а ц и я. В отличие от сложных эфиров, не омыляются при действии спиртовой щелочи. При сухой перегонке образуются соответствующие спирты и ацетали уксусного альдегида; последние при нагревании с кислотой выделяют уксусный альдегид, обнаруживаемый по окрашиванию фуксинсернистой кислоты.

3. Поливинилацетали

(Formvar, Alvar, Gelva, Butvar, Solvar, Butacite)

Прозрачные вещества, растворимы в эфирах, кетонах, не омыляются щелочами.

И д е н т и ф и к а ц и я. При сухой перегонке выделяется соответствующий альдегид, обнаруживаемый по запаху и по окрашиванию фуксинсернистой кислоты. При омылении спиртовым раствором кислоты образуется поливиниловый спирт, растворимый в воде и не растворимый в спирте.

4. Поливинилхлорид

(Vinoflex, Flamenol, Koroseal, Mipolam)

Белый порошок или прессованные изделия. Растворяется только в хлорированных ароматических и жирных угле-

водородах и диоксане; $d = 1.2—1.5$; устойчив к действию кислот, щелочей и окислителей; не горюч.

Идентификация. При сухой перегонке остается пористый уголь и выделяется хлористый водород, обнаруживаемый раствором азотнокислого серебра. Количественно содержание хлора определяют, сплавляя с металлическим калием или по Кариусу. Поливинилхлорид содержит 53—55% хлора. Хлорированный поливинилхлорид содержит 64—66% хлора.

5. Поливинилиденхлорид (Saran)

Белый порошок или прессованные изделия. До 100° плохо растворим; лишь немного растворяется в хлорированных углеводородах; $d = 1.6—1.75$; $n_D = 1.60—1.63$. Устойчив к действию крепких кислот, щелочей и окислителей; не горюч.

Идентификация. При сухой перегонке выделяется хлористый водород и остается пористый уголь. Хлористый водород обнаруживают азотнокислым серебром. Определяют содержание хлора (до 70%).

6. Сополимер винилацетата и винилхлорида (Vinyllite)

Белый порошок или прессованные изделия. Хорошо растворяется в хлорированных углеводородах; $d = 1.36$; $n_D = 1.13$.

Идентификация. При сухой перегонке выделяется уксусная кислота и хлористый водород. Содержит обычно 43—47% хлора.

7. Полиакриловые эфиры

(Acronal, Plexigum, Diakon, Lucite, Perspex, Acryloid, Acrylsol, Crystalite, Crystolex, Vernomite, Plexiglas)

Стекловидная масса и изделия. Хорошо растворимы в хлорированных углеводородах, эфирах, кетонах; $d = 1.18$; $n_D = 1.50$; омыляются спиртовыми растворами щелочей.

Идентификация. При сухой перегонке выделяется мономерный акриловый эфир (характерный запах). Омылением последнего получают спирт и определяют его природу.

8. Полистирол

(Distrene, Styroflex, Trolitul, Loalin, Lustron, Styron)

Порошок или стекловидная масса. Растворим в ароматических углеводородах: не омыляется щелочами. Размягчается выше 80° ; $d = 1.05$; $n_D = 1.60$.

И д е н т и ф и к а ц и я. При сухой перегонке выделяется мономерный стирол, легко обнаруживаемый по запаху (слабковатый, цветочный) и образованию дибромстирола (т. пл. 74°); при окислении стирола получается бензойная кислота (т. пл. 121°). Характерна голубая флуоресценция в ультрафиолетовом свете.

9. Сополимер хлористого винила и винилиденхлорида

Белый порошок или прессованные изделия. Растворим лучше, чем поливинилхлорид; $d = 1.60$; не горюч.

И д е н т и ф и к а ц и я. При сухой перегонке выделяется хлористый водород, обнаруживаемый по образованию хлористого серебра. Характерно содержание хлора (55—70%).

10. Полиэтилен

(Polyten)

Воскоподобная масса в виде порошка или кусочков. Плавится при 110 — 125° . Растворим в углеводородах при температуре выше 90° .

И д е н т и ф и к а ц и я. Характерна довольно резкая температура плавления.

11. Полиизобутилен

(Vistanex, Oppanol)

Каучукоподобное вещество; растворяется в хлорированных и нефтяных углеводородах.

И д е н т и ф и к а ц и я. При сухой перегонке образует изобутилен и его полимеры. Отличается от каучука своей насыщенностью и устойчивостью к действию озона и окислителей.

12. Каучук

Эластичное вещество. Растворяется в нефтяных и хлорированных углеводородах, сероуглероде и др.; $d = 0.906$; $n_D = 1.519$.

Идентификация. Характерны эластичные свойства. При сухой перегонке образует изопрен.

13. Полихлоропрен

Каучукоподобное вещество.

Идентификация. Наличие эластичных свойств и высокое содержание хлора (до 40%).

14. Хлорированный каучук

(Allafrene, Dartex, Pergut, Tegofan, Tornesit)

Желто-белый порошок; $d = 1.63—1.66$; с большим содержанием хлора (до 60%), не плавится, спекается и обугливается около 150° ; растворим в ароматических углеводородах и в хлорированных парафинах, высших кетонах, нитробензоле, пиридине и льняном масле. Не растворим во всех жирных углеводородах и спиртах, гликоле, глицерине и скипидаре.

Применяется в антикоррозионных покрытиях и лаках.

Идентификация. Характерным является присутствие большого количества хлора, обнаруживаемого либо пробой Бейльштейна, нанесением на медную проволоку и прокаливанием последней, либо после сплавления с содой или поташом хлор обнаруживают в растворе азотнокислым серебром. Отличается от хлорированного дифенила нерастворимостью в спиртах, а от поливинилхлорида образованием шлака, характерного для хлорированного каучука.

15. Политетрафторэтилен

(Teflon)

Твердый непрозрачный массивный продукт; $d = 2.2$; не растворяется в обычных растворителях. Устойчив к действию окислителей. При сухой перегонке превращается в газообразный мономер. Может быть идентифицирован по содержанию большого количества фтора.

16. Альдегидная смола

(Wacker schellac)

Применяется в спиртовых лаках.

Идентификация. В твердом состоянии при нагревании с натронной известью выделяет ацетальдегид, обнару-

живаемый по окрашиванию в красный цвет реактива Шиффа. В лаках отделяют примеси, осаждая их бензином, затем отгоняют последний от раствора, а твердый остаток определяют, как описано выше.

При реакции на глицерин (табл. 48) дает коричневую окраску.

17. Тиокол (Tiokol)

Светложелтый порошок; $d = 1.60$; не растворим во всех органических растворителях. Вулканизированные тиоколовые смеси имеют свойства вулканизированного каучука, отличаясь тем, что они не набухают в органических растворителях и не изменяются под действием озона. Разбавленная HCl , концентрированная H_2SO_4 и CH_3COOH не действуют, а концентрированная HCl , HNO_3 и CrO_3 разрушают тиокол; под влиянием щелочей он становится хрупким. Применяется как заменитель каучука в смесях.

Идентификация. Определяется по запаху и выделению сероводорода при сухой перегонке.

18. Алкидные смолы

(Alkydals, Alphthalates, Duxalkyds, Super-Duxalkyds, Beckosols, Beckolins)

Вязкие жидкости или твердые тела; $d = 1.10—1.42$; $n_D = 1.54—1.59$; с сильно меняющейся растворимостью, обычно трудно растворимы в петролейном эфире, жирных углеводородах и спирте и хорошо в ароматических углеводородах, кетонах, сложных эфирах и высших спиртах. Имеют значительное число омыления (60—200). Применяются в лаках, эмалях и т. п.

Идентификация. При сухой перегонке выделяют сублимиат фталевого ангидрида, легко обнаруживаемый цветными реакциями. При нагревании с бисульфатом калия выделяют акролеин и ацетальдегид. При нагревании с резорцином и крепкой серной кислотой образуют флуоресцеин (следует избегать сильного перегрева, так как при этом, например у тунгового масла, часто появляется флуоресценция даже в отсутствие фталевого ангидрида). В глифталевых лаках можно сразу делать флуоресцеиновую пробу, не отделяя примесей; обычно они не мешают образованию флуоресцеина.

19. Анилиноформальдегидная смола (Cibanit, Panilax)

Светложелтый порошок или запрессовка; $d = 1.2—1.25$.

Встречается в форме порошка или прессованных изделий.

Идентификация. Нагревают с 20%-ной серной кислотой, охладив, диазотируют раствор и сочетают с щелочным раствором R-соли; красная окраска указывает на присутствие анилина.

20. Хлородифениловая смола (Aroclors, Clophene)

Вязкая жидкость или твердая смола, иногда почти кристаллическая по виду. Хорошо растворяется в спиртах, кетонах, эфирах и углеводородах. Плавится в жидкость, не обладающую заметной вязкостью; $d = 1.14—1.8$; $n_D = 1.61—1.71$. Перегоняется в вакууме. Не омыляется, но при щелочной плавке отщепляет хлор. Применяется в лаках.

Идентификация. Хлор обнаруживается при сплавлении со щелочью. При перегонке получается хлорированный дифенил, т. кип. 250° , чем отличается от хлорированного каучука и поливинилхлорида, при сухой перегонке которых выделяется хлористый водород и остается уголь.

21. Канифольмалеиновая смола (K. M. resins, Alresate)

При реакции на глицерин дает фиолетовое окрашивание, переходящее в красное.

22. Кумароноинденовая смола (Cumar, Nevindene)

Твердый хрупкий материал; не растворим в спирте, растворим в ацетоне, многих эфирах и углеводородах; $d = 1.10—1.15$; но иногда даже 1.05 ; $n_D = 1.60—1.65$. Не омыляется щелочами. Встречается в спиртовых лаках, эмалях и т. п.

Идентификация. При действии 10%-ного раствора брома в хлороформе на раствор кумароновой смолы в хлороформе и уксусной кислоте появляется устойчивое красное окрашивание.

При сухой перегонке получают кумарон и инден, легко обнаруживаемые при помощи пикратов и дибромидов; т. пл.

пикрата кумарона 103° , монобромида — 39° , дибромида — 86° ; пикрата индена — 98° , дибромида — 45° .

В лаках обнаруживают по реакции на глицерин; для этого выделяют бензином смолу и подвергают ее сухой перегонке в пробирке, куда помещено немного стеклянной ваты, над которой конденсируется возгон. Проба на глицерин с этой ватой дает оранжевую окраску.

23. Циклогексанонформальдегидная смола (AW 2 resin)

Обычно продукт светложелтого цвета, твердый и хрупкий. Хорошо растворим в этиловом спирте, углеводородах, маслах и т. п.; $d = 1.207$; $n_D = 1.544$. Применяется в лаках, эмалях и т. п.

Идентификация. Реакция с уксусным ангидридом и серной кислотой на глицерин дает красную окраску. При сухой перегонке характерный запах циклогексанона (похож на перец) и формальдегида.

24. Меламинформальдегидная смола

Порошок или прессованные изделия, различно окрашенные или прозрачные, как стекло; $d = 1.50-1.60$. Очень устойчива к нагреванию и к горячей воде. Устойчивее, чем карбамидная смола, к действию разбавленных кислот и щелочей и мало изменяется под действием органических растворителей. Применяется в прессованных изделиях, лаках и т. п.

Идентификация. При нагревании с разбавленной серной кислотой (25%) выделяется формальдегид, обнаруживаемый по покраснению фуксинсернистой кислоты.

25. Фенолформальдегидная смола

(Bakelite, Albertols, Becacite, Catalin, Marblette, Prystal, Durez, Makalot, Reilly, Indur, Resinox, Durite)

По внешнему виду изменяется от вязкой жидкости до твердого хрупкого вещества. Растворимость меняется в зависимости от присутствия различных добавок (канифоль, жирные кислоты и т. п.) и от степени конденсации; иногда хорошо растворяется в этиловом спирте, обычно растворима в углеводородах, кетонах, эфирах, исключая, конечно, прессованные изделия, которые

вследствие нагревания теряют способность растворяться и плавиться; $d = 1.2—1.28$ для чистой смолы и резко меняется при наличии добавок и наполнителей; $n_D = 1.62—1.69$; часто пахнет фенолом, крезолом или формальдегидом, особенно при нагревании.

В плавком состоянии применяется в лаках, эмалях, цементах и т. п. В неплавком и нерастворимом состоянии применяется в прессованных изделиях, обычно окрашенных в темный цвет и содержащих различные наполнители.

И д е н т и ф и к а ц и я. При сухой перегонке выделяется фенол (крезол), который конденсируется в приемнике, а формальдегид проходит в виде газа и может быть уловлен водой. Фенол можно выделить также при нагревании с натронной известью и последующем подкислении раствора. Фенол легко обнаруживается по реакции с белильной известью, хлорным железом или бромной водой.

При наличии канифоли (альбертоль, бекацит и др.) дает реакцию на глицерин (красная окраска, быстро переходящая в коричневую). Чистая смола этой реакции не дает.

26. Канифоль (Rosin)

И д е н т и ф и к а ц и я. 1 г порошка испытуемой смолы смешивают с 10 мл петролейного эфира и обрабатывают, встряхивая 10 мл раствора ацетата меди (1%-ного). В присутствии канифоли эфирный раствор окрашивается в зеленовато-синий цвет вследствие образования медной соли.

27. Сульфонамидноальдегидная смола

Вязкая жидкость, твердая, хрупкая смола или почти кристаллическое вещество; $d = 1.35$; $n_D = 1.596$. Растворима в эфирах, кетонах и ароматических углеводородах; не растворима в этиловом спирте и жирных углеводородах. Применяется в нитроцеллюлозных или ацетилцеллюлозных лаках.

И д е н т и ф и к а ц и я. Обнаруживается по наличию серы и азота при щелочном плавлении; при нагревании чувствуется запах формальдегида.

28. Мочевиноформальдегидная смола (Pollopas, Beetle, Plaskon, Scarab)

Твердый продукт, не растворимый в воде и органических растворителях; $d = 1.48$; $n_D = 1.66$. Применяется в прессованных изделиях светлых цветов, в лаках и цементах.

Идентификация. При сухой перегонке образуется смесь аминов, имеющая щелочную реакцию и специфичный запах рыбы. При нагревании с натронной известью выделяется аммиак, обнаруживаемый по запаху или лакмусовой бумажкой. При нагревании с 20%-ной серной кислотой выделяется формальдегид, отгоняющийся с водой, где он может быть определен.

29. Казеиноформальдегидная смола (Ameroid)

Порошок или прессованные изделия; $d = 1.35$.

Идентификация. При сухой перегонке появляется запах пригорелого молока. Характерно наличие азота, серы и фосфора.

30. Кремнийорганические смолы¹¹ (Silicone)

Вязкие жидкости или твердые тела. Некоторые растворимы в бензоле и других углеводородах. Очень устойчивы к нагреванию и действию кислот; $d = 0.8—0.9$.

Идентификация. Характерна устойчивость к нагреванию; при окислении смесью азотной и серной кислот остается кремнезем, полностью растворимый только в плавиковой кислоте.

31. Ацетат целлюлозы (Lumarith, Plastacele, Tenite)

Различные изделия, пленки или лаки. Растворяется в органических растворителях; $d = 1.27—1.37$; $n_D = 1.47—1.50$.

Идентификация. При омылении спиртовым раствором щелочи или кислоты полученную уксусную кислоту или ее эфир идентифицируют по запаху или титрованием. Регенерированную целлюлозу определяют по растворимости в медноаммиачном растворе.

32. Нитрат целлюлозы (Monsanto, Pyralin)

Волокнистый материал, различные изделия или растворы (лаки). Растворяется в смеси спирта с эфиром, сложных эфирах, ацетоне и т. п.; $d = 1.35—1.50$; $n_D = 1.50$. Легко горит.

Идентификация. Характерна исключительная горючесть и содержание азота. При омылении отщепляется азот-

ная кислота, определяемая дифениламином по синему окрашиванию.

33. Этилцеллюлоза (Ethocel, Ethofoil)

Не растворима в воде. Растворима в органических растворителях; $d = 1.14$; $n_D = 1.47$.

Идентификация. При нагревании с уксусным ангидридом и серной кислотой образует этилацетат, обнаруживаемый по запаху.

34. Бензилцеллюлоза

Не растворима в воде. Растворима в углеводородах и других органических растворителях; $d = 1.22$; $n_D = 1.52$.

Идентификация. При нагревании с уксусным ангидридом и серной кислотой образуется бензилацетат, определяемый омылением до бензойной кислоты (т. пл. 121°).

35. Целлюлоза

Волокнистый материал или бумага; $d = 1.25$. Растворяется в медноаммиачном растворе.

Идентификация. По растворимости в медноаммиачном растворе.

36. Поливиниловый спирт

Белый порошок. Легко растворяется в воде и высаливается из этого раствора спиртом.

Идентификация. Дает синее окрашивание с иодом подобно крахмалу. Отличается от последнего своей устойчивостью к гидролизу.

37. Полиамидные смолы (Nylon, Perlon)

Белый порошок или различные изделия; т. пл. 212° (перлон) и 248° (найлон). Растворяются в фенолах, муравьиной, серной и соляной кислотах и хлоралгидрате; $d = 1.14$. Устойчивы к действию щелочей.

Идентификация. При сухой перегонке перлона выделяется капролактамы.

Характерна растворимость в фенолах и кислотах, а также содержание азота.

В заключение нужно отметить, что описанная схема исследования приложима полностью лишь к уже известным соединениям. В случае новых веществ необходимо наряду с этими испытаниями провести полный количественный элементарный анализ, а также ряд реакций по примеру приведенных в разделе «Определение строения».

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

Определение химического состава высокомолекулярного соединения производится известными методами и существенной разницы по сравнению с обычным элементарным анализом органических соединений не представляет.

Подготовка образца для анализа очень затруднительна, особенно в случае природных веществ или продуктов, подвергавшихся обработке солями и щелочами. При этом необходима предварительная тщательная очистка от минеральных примесей, для чего применяется длительная промывка водой или диализ через полупроницаемую мембрану.

В случае синтетических полимеров, обычно не содержащих минеральных загрязнений, возникает необходимость освобождения от примесей мономера и низших полимеров, а также остатков растворителя, в среде которого проводилась полимеризация.

Для этих целей часто применяемыми методами являются отгонка с водяным паром всех низкомолекулярных примесей или растворение полимера и промывка раствора водой или другими реагентами. Из раствора полимер выделяют отгонкой растворителя или прибавлением другого растворителя, в котором данный полимер нерастворим, вследствие чего он выпадает в осадок. Очищенный тем или иным способом полимер тщательно сушат в сушильном шкафу или в вакуум-эксикаторе и затем анализируют обычным методом.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

Количественное определение функциональных групп (ОН, COOH, Cl и т. п.) в составе макромолекулы, если иметь в виду группы, не принимающие участия в построении самой цепи, представляет задачу, трудность которой сильно изменяется от соединения к соединению.

Сравнительно легко определяются группы, имеющиеся в большом количестве. Для этого большей частью пригодны обычные классические методы органической химии, достаточно полно изложенные в книге Мейера¹¹ и других руководствах.

Значительно бóльшие трудности представляет определение тех функциональных групп, которые встречаются в небольшом количестве. К числу их относятся прежде всего концевые группы макромолекул, а также группы, образовавшиеся за счет изменения основных функциональных групп.

В ряде случаев о количественном определении концевых групп в настоящее время ничего нельзя сказать. Причина этого заключается в том, что они составляют крайне ничтожный процент по отношению к весу молекулы и крайне трудно определяются, так как существующие аналитические методы не всегда обладают необходимой степенью чувствительности. Все же в отдельных случаях удается провести количественное определение концевых групп довольно точно и такие данные представляют ценный материал для суждения о величине молекулярного веса, о строении вещества и особенно о механизме его образования.

В случае целлюлозы Бергманн и Махемер предложили определять свободные концевые альдегидные группы титрованием 0,1 *N* раствором иода¹² (метод иодных чисел).

Для изучения полиамидов, получаемых поликонденсацией диаминов с дикарбоновыми кислотами, а также поликонденсацией аминокислот, Замятина и Коршак с успехом применили титрование концевых амино- и карбоксильных групп 0,01 *N* растворами кислот и щелочей.¹³

Штаудингером,¹⁴ Хеуорзом,¹⁵ Карозерсом¹⁶ и другими описан ряд случаев, когда в исследуемое соединение вводились различные концевые группы, последующее определение которых давало возможность установить молекулярный вес этих продуктов (стр. 350).

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ ОСНОВНОЙ ЦЕПИ МАКРОМОЛЕКУЛЫ

Определение строения основной цепи макромолекулы является важнейшим вопросом, стоящим перед исследователем, работающим в области химии высокомолекулярных соединений. В случае природных высокомолекулярных веществ трудность разрешения этой задачи столь велика, что для решения ее потребовалось несколько десятков лет работы ряда химиков.

У некоторых природных веществ, таких, как целлюлоза и каучук, строение цепи, в основном, выяснено, и задачей дальнейшей работы является уточнение более тонких деталей строения, например наличие ненормальных звеньев, причины их появления и т. п. У других природных веществ, например у белка, лигнина, пока только намечаются пути подхода к разрешению этой проблемы.

Строение цепи синтетических высокомолекулярных веществ известно также далеко не во всех случаях и установление его является важной задачей, решение которой, к счастью, облегчается тем, что обычно заранее уже известно строение исходного низкомолекулярного вещества, из молекул которого построена цепь высокополимера.

Для выяснения строения главной цепи макромолекулы в случае высокополимеров, т. е. веществ, строение которых можно изобразить общей формулой $(M)_x$, где M — остаток молекулы исходного вещества, основным путем является установление строения основных структурных единиц, из которых строится макромолекула, и порядка их сочетания.

Для выяснения строения этих структурных единиц единственным путем является расщепление макромолекулы на ее элементарные составляющие, что достигается различными способами, в зависимости от индивидуальности исследуемого вещества и, в первую очередь, от характера связи между сегментами.

Как уже указывалось ранее, все высокомолекулярные соединения по своему строению и химическим свойствам разбиваются на две резко отличающиеся друг от друга группы:¹⁷

1. Гетероцепные соединения.

2. Карбоцепные соединения.

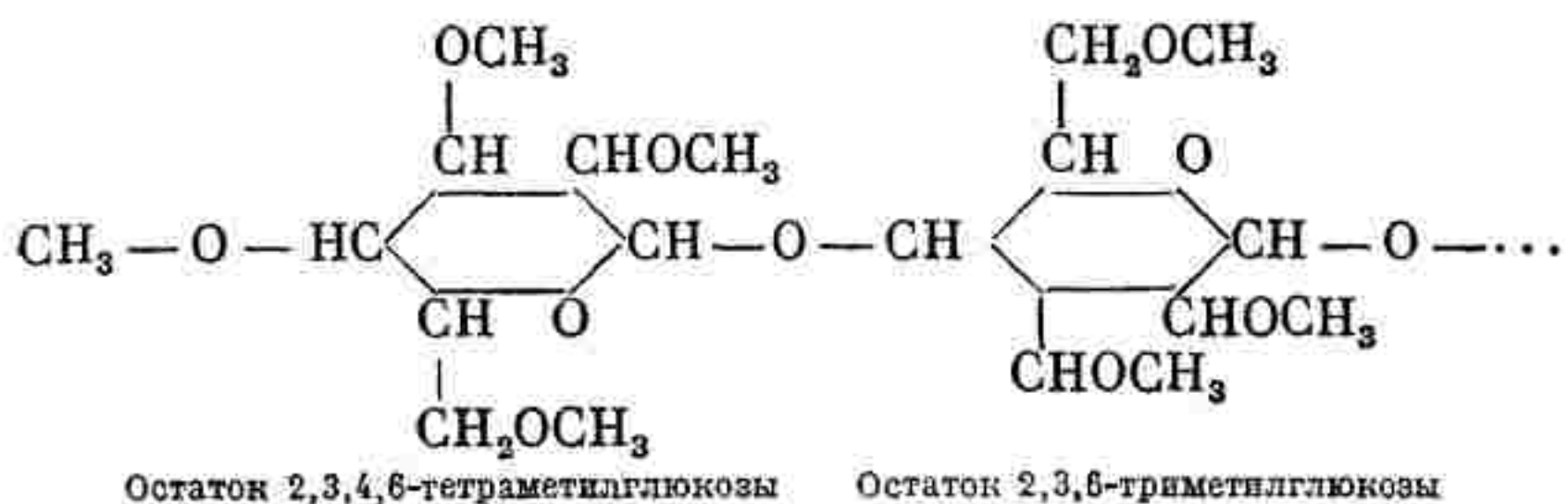
Это вынуждает нас в такой же последовательности рассматривать методы их изучения.

1. Гидролитическое расщепление макромолекулы гетероцепных соединений

Этот способ был с успехом применен к целлюлозе, крахмалу, полипептидам и тому подобным гетероцепным веществам, благодаря чему было установлено, что целлюлоза и крахмал построены из остатков *d*-глюкозы,¹⁸ а белки — из остатков аминокислот.²⁰

В качестве гидролизующих агентов обычно употребляются водные растворы серной, соляной и других кислот различной концентрации.

В некоторых случаях метод гидролиза дает возможность выяснить порядок сочетания структурных единиц в цепи макромолекулы. При гидролизе вещества, в котором все функциональные группы замещены, образуется низкомолекулярное вещество, содержащее свободные незамещенные группы, положение которых в молекуле дает указание о порядке сочетания структурных единиц в макромолекуле. Этот метод был с успехом применен Хеуорзом¹⁵ для изучения целлюлозы и крахмала. Гидролизу подвергалась метилированная целлюлоза



Остаток 2,3,4,6-тетраметилглюкозы

Остаток 2,3,6-триметилглюкозы

После гидролиза получалась главным образом 2,3,6-триметилглюкоза и лишь немного 2,3,4,6-тетраметилглюкозы, откуда следует, что связь остатков глюкозы друг с другом в молекуле целлюлозы происходит за счет гидроксильных, находящихся в положении 1,4.

Гидролиз можно остановить иногда на промежуточном этапе димера. Обычно в таком случае удается получить очень важные сведения о порядке сочетания звеньев в цепи. Примером подобной реакции является ацетоллиз до октаацетата целлобиозы,²⁰ выяснение строения которой впоследствии привело к установлению структуры цепи целлюлозы.

Расщепление целлюлозы до октаацетата целлобиозы

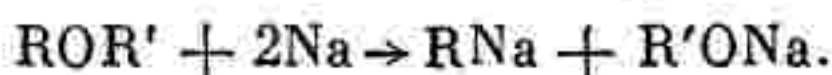
Смесь из 74 мл уксусного ангидрида и 13 мл крепкой серной кислоты охлаждают, помещая сосуд в охлаждающую смесь. После этого вносят постепенно 20 г хлопка и оставляют стоять в охлаждающей смеси в течение 1 часа. При этом смесь перемешивают, часто взбалтывая. Затем оставляют стоять 3—4 дня при комнатной температуре, изредка раздавливая образующиеся комки. В заключение нагревают 7 час. на водяной бане при 50—60°. После этого продукт реакции разлагают, выливая в 1 л воды, отсасывают выпавший осадок, перемешав его с 50 мл метилового спирта, снова отсасывают и затем промывают 50 мл метилового спирта, прибавляемого несколькими порциями. Получается 7—9 г сырого октааце-

тата целлобиозы, который для очистки растворяют в хлороформе, кипятят с активированным углем и после фильтрования и упаривания добавляют к горячему раствору 60 мл метилового спирта; т. пл. 222°.

Работами Зелинского и Садикова²¹ было установлено, что среди продуктов гидролиза белков в автоклаве имеются циклические соединения — дикетопиперазины. Этот факт можно рассматривать как веский довод в пользу того, что цепь белковой молекулы включает подобные циклические образования, что подтверждается данными других методов исследования.^{21a}

Однако метод гидролиза пригоден для выяснения порядка сочетания структурных единиц лишь в случае макромолекул, построенных из остатков одного какого-либо соединения. Если в состав цепи входят остатки нескольких различных соединений, то, получив смесь их, ничего нельзя сказать о последовательности сочетания их в цепи макромолекулы. Такой случай имеется у белков, где при помощи гидролиза легко узнать, остатки каких аминокислот входят в состав молекулы, но ничего нельзя сказать об их взаимном расположении в цепи. Ввиду этого выяснение строения белка является проблемой, требующей разработки специфической методики исследования, намечающейся в использовании избирательной способности природных энзим к гидролизу лишь определенных связей. Этот метод получает в последнее время все большее развитие.¹⁹

Наряду с гидролизом для эфирных кислородных связей очень специфичной является реакция Шорыгина — расщепление под действием металлического натрия в жидком аммиаке²²



Шорыгина²³ с успехом применила реакцию Шорыгина для изучения целлюлозы и лигнина.

Нужно отметить, что простая эфирная связь чувствительна к действию галоидоводородных кислот. Поэтому полимер окиси этилена, довольно устойчивый к гидролизу, может быть легко разрушен под действием крепкой соляной кислоты при 170° или иодистоводородной кислоты при 250°.²⁴

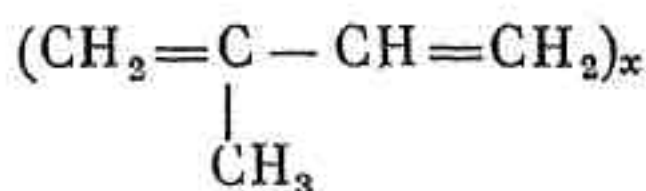
2. Деполимеризация карбоцепных соединений

Несколько сложнее обстоит дело в случае высокомолекулярных веществ, имеющих цепь только из атомов углерода,

таких, как каучук и многие синтетические смолы: полистирол, полиакрилаты и др. Эти карбоцепные соединения не имеют в цепи омыляемых связей и потому устойчивы к гидролизу.

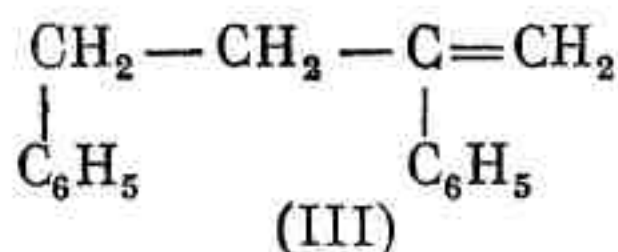
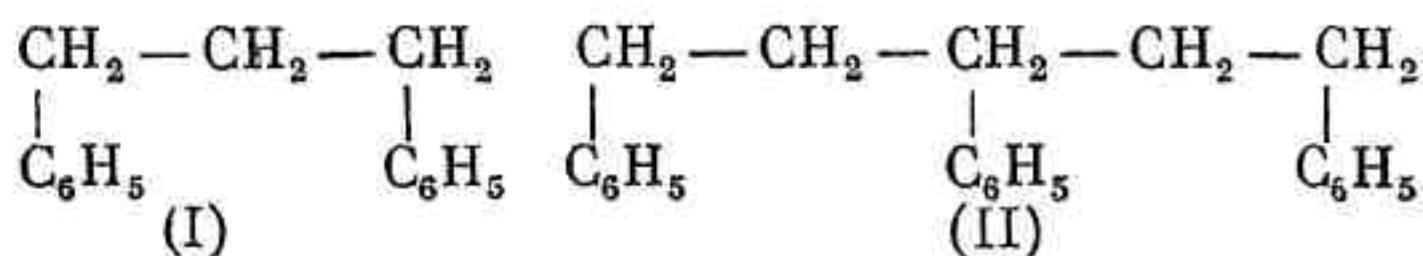
Для этой группы соединений применяются другие способы превращения их в низкомолекулярные вещества. Эти способы сводятся к разрушению цепи макромолекулы под влиянием высокой температуры (сухая перегонка).

Сухая перегонка естественного каучука приводит к получению изопрена (2-метилбутадиена). На этом основывается заключение, что каучук является полимером изопрена



Установление порядка сочетания молекул изопрена потребовало применения других методов.

Полистирол при сухой перегонке легко превращается в мономерный стирол. Так же ведет себя полиметилметакрилат. Штаудингер и Штейнгофер²⁵ при термической деструкции полистирола наряду с мономерным стиролом выделили 1,3-дифенилпропан (I), 1,3,5-трифенилпентан (II), 1,3-дифенилбутен (III) и другие соединения



Эти наблюдения были подтверждены Мидглеем.²⁶ На этом основании был сделан вывод о том, что полистирол имеет строение, отвечающее следующей формуле:

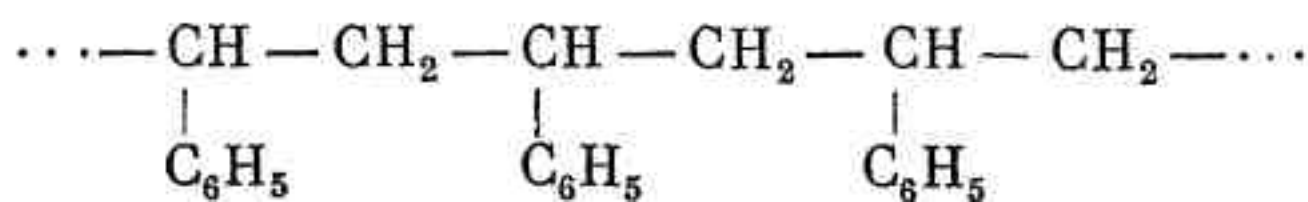


Таблица 49

Высокополимеры, способные к термической деполимеризации

№ по пор.	Наименование вещества	Формула	Продукт деполимеризации	Ссылка на литературу
1	Полиэтилен	$-(CH_2-CH_2-)_x$	$CH_2=CH_2$	27
2	Полиизобутилен	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ (-CH_2-C-)_x \\ \\ CH_3 \end{array}$	$CH_2=C(CH_3)_2$	28
3	Полистирол	$\begin{array}{c} (-CH_2-CH-)_x \\ \\ C_6H_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_2=CH \\ \\ C_6H_5 \end{array}$	29
4	Полиметилакрилат	$\begin{array}{c} (-CH_2-CH-)_x \\ \\ COOCH_3 \end{array}$	$CH_2=CHCOOCH_3$	30
5	Полиметилметакрилат	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ (-CH_2-C-)_x \\ \\ COOCH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_2=C-COOCH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	30
6	Полибутадиен	$-(CH_2-CH=CH-CH_2)_x$	$CH_2=CH-CH=CH_2$	31
7	Каучук	$\begin{array}{c} (-CH_2-C=CH-CH_2-)_x \\ \\ CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_2=CH-C=CH_2 \\ \\ CH_3 \end{array}$	32
8	Полихлоропрен	$\begin{array}{c} (-CH_2-C=CH-CH_2-)_x \\ \\ Cl \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_2=CH-C=CH_2 \\ \\ Cl \end{array}$	32
9	Политетрафторэтилен	$-(CF_2-CF_2-)_x$	$CF_2=CF_2$	33
10	Политрифторхлорэтилен	$-(CF_2-CFCl-)_x$	$CF_2=CFCl$	34
11	Полиоксиметилен	$-(OCH_2-)_x$	CH_2O	35
12	Поликапролактam	$[-NH_2(CH_2)_5 CO-]_x$	$\begin{array}{c} CH_2-CH_2-CH_2 \\ \quad \quad \quad \diagup \\ NH-CO-CH_2 \end{array}$	36
13	Полициклопентадиен	$\begin{array}{c} \text{Cyclopentadiene ring} \\ \text{CH}_2 \end{array} \left(\begin{array}{c} \text{Cyclopentadiene ring} \\ \text{CH}_2 \end{array} \right)_x \begin{array}{c} \text{Cyclopentadiene ring} \\ \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cyclopentadiene ring} \\ \text{CH}_2 \end{array}$	37

Деполимеризация полистирола

В колбу Вюрца емкостью 250 мл помещают 100 г полистирола в виде стружек или кусков и нагревают на металлической бане или горелкой с слегка коптящим пламенем. Продукты перегонки собирают в приемник и снова перегоняют, добавив небольшое количество гидрохинона для предотвращения полимеризации. Стирол — бесцветная жидкость, кипящая при 145° .

П р и м е ч а н и е. Некоторые соединения, как синтетический и естественный каучук, деполимеризуются крайне быстро, почти со взрывом, поэтому следует избегать деполимеризации одновременно количеств более 50 г и применять достаточно объемистые колбы с широкими отводными трубками.

Как видно из табл. 49, имеются и гетероцепные соединения, способные деполимеризоваться.

Однако подавляющее большинство гетероцепных и карбоцепных соединений не способны деполимеризоваться при нагревании. Обычно эти соединения имеют подвижные атомы (Cl, Br и т. п.) или группы (OR, OH, COOH и т. п.), которые начинают отщепляться в виде HX, H_2O и тому подобных соединений уже при сравнительно невысоких температурах (часто до 200°). Поэтому в результате пиролиза этих веществ получается сложная смесь продуктов разложения. По этим продуктам лишь очень редко можно сделать какой-либо вывод о строении исходного высокомолекулярного соединения. К числу таких веществ относятся: целлюлоза, крахмал, белки, поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, полиамиды, полиэфир, полимерные простые виниловые эфиры, эфиры целлюлозы, лигнин, поливиниловый спирт и др.

3. Окислительная деструкция

Окисление высокомолекулярных соединений является одним из важнейших и широко употребляемых способов, при помощи которых было выяснено и уточнено строение ряда веществ.

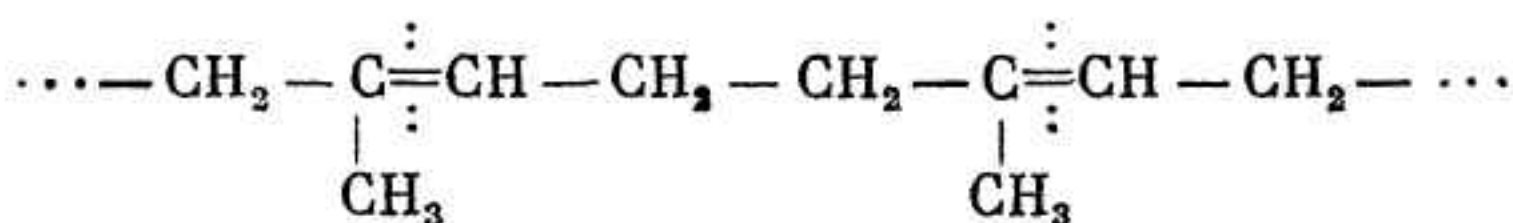
Большим достоинством этого метода является то, что разрушение цепи макромолекулы при действии окислителей дает возможность установить не только строение, но и порядок сочетания структурных единиц друг с другом.

В качестве окислителей применяются озон, азотная кислота, хромовая смесь, перекись водорода и др.

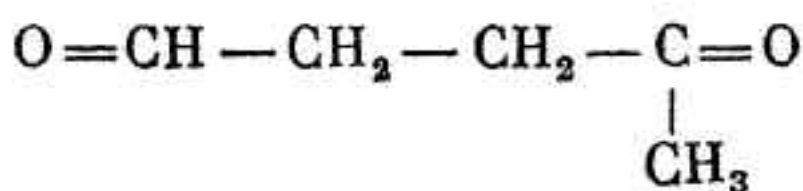
О з о н широко употребляется для окисления соединений, содержащих двойные связи в цепи макромолекулы, например

различные виды каучуков. Озон очень легко присоединяется к двойным связям, образуя озониды, которые при разложении водой распадаются на отрезки молекул, содержащиеся между двойными связями: на концах находятся обычно альдегидные или карбоксильные группы.

Гарриес ³⁸ в результате озонирования природного каучука получил левулиновый альдегид и левулиновую кислоту. Эти продукты с несомненностью свидетельствуют о следующем строении цепи природного каучука:

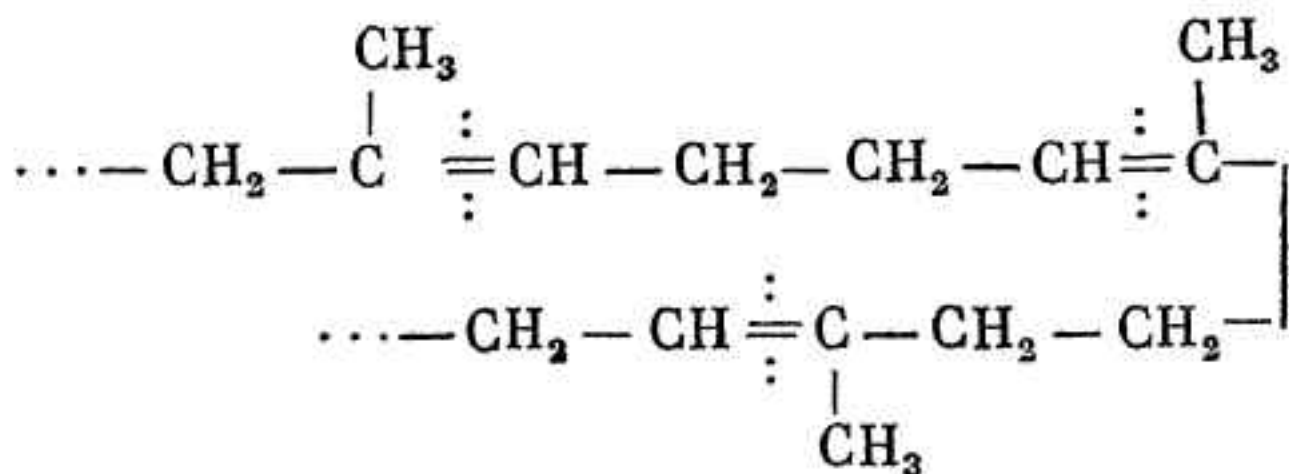


так как только в этом случае возможно образование левулинового альдегида (или кислоты) за счет разрыва двойных связей

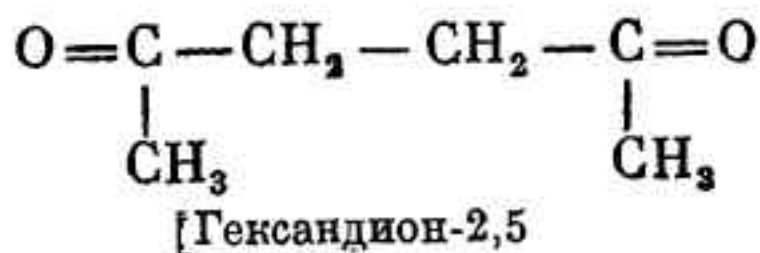
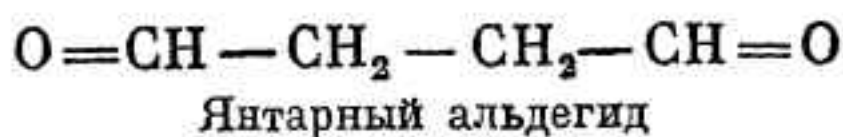


Левулиновый альдегид

Если бы сочетание структурных единиц было иное, например

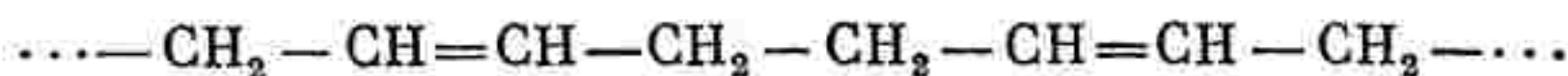


то после озонирования должны были бы получиться иные продукты, а именно:

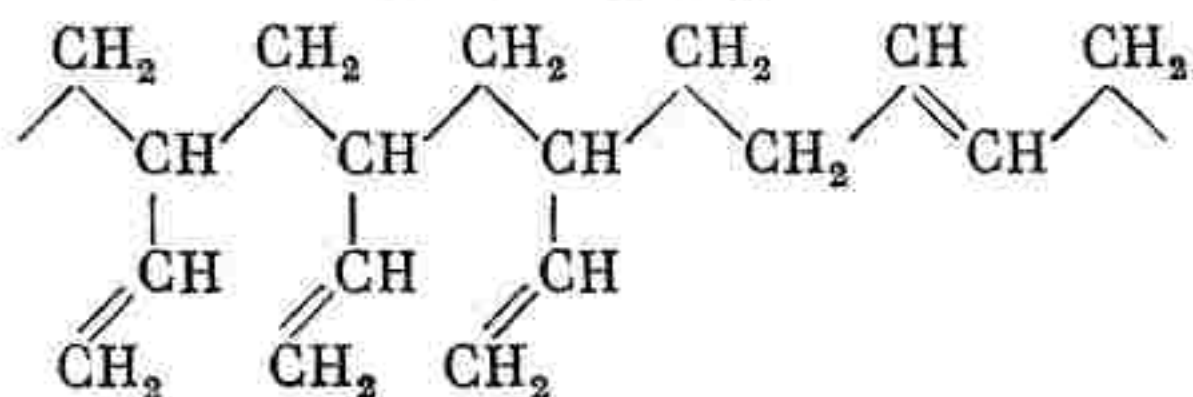


Гарриес также нашел, что термополимеры изопрена после расщепления озонидов давали, так же как и натуральный каучук, левулиновый альдегид и левулиновую кислоту и лишь очень немного янтарного альдегида и янтарной кислоты.

Лебедев³⁹ из продуктов озонирования полибутадиена (термополимер) выделил только янтарный альдегид и янтарную кислоту, чем было доказано наличие сочетания молекул бутадиена только в положении 1,4 (цис- и транс-конфигурация):



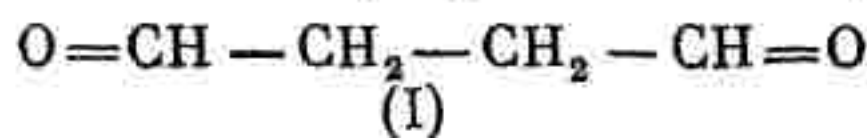
Полимер бутадиена, полученный при помощи натрия, был подвергнут озонированию Якубчиком, Жабиной и Мальцевой.⁴⁰ Были выделены лишь небольшие количества янтарной кислоты и альдегида, затем формальдегид и карбоновые кислоты неизвестного строения. Такие же результаты получили другие авторы.⁴¹ Отсюда следует, что в этом полимере преобладающими являются остатки бутадиена, соединенные в положении 1,2, и лишь крайне мало остатков, связанных в положении 1,4 в соответствии со следующей формулой:

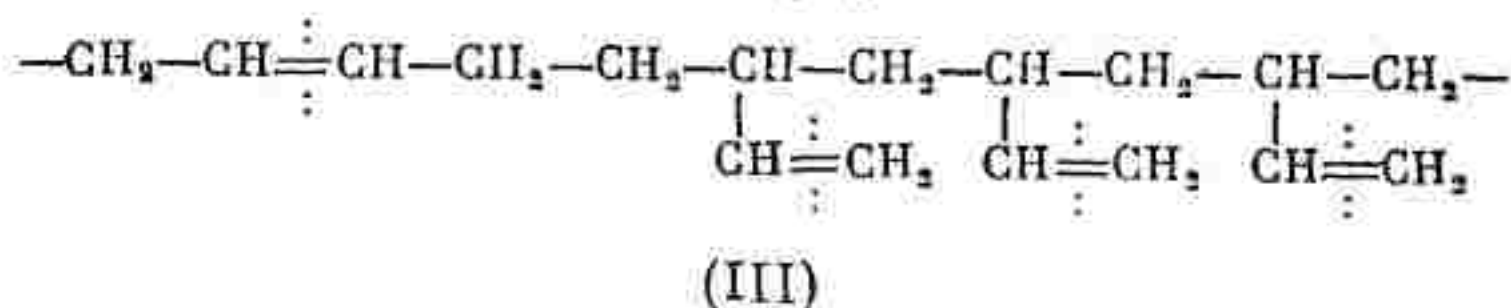
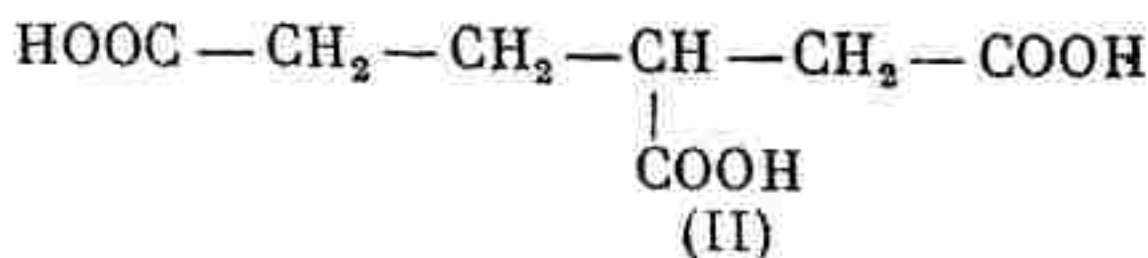


Точно так же полимер изопрена, полученный с натрием, содержит очень мало структур, связанных в положении 1,4, как это установлено при помощи озонирования.⁴²

Исследование инфракрасных спектров также подтверждает, что 1,4-сочетание в этом полимере встречается довольно редко.⁴²

Эмульсионный полимер бутадиена также был подвергнут озонированию.⁴³ Из продуктов озонирования удалось выделить янтарную кислоту и ее диальдегид (I), бутан-1,2,4-трикарбоновую кислоту (II), высшие нейтральные эфиры, формальдегид, муравьиную кислоту и окись углерода. На этом основании сделан вывод, что 1,4-присоединение составляет свыше 40%, остальное приходится на 1,2-присоединение (III)





Таким образом, полимер этот содержит значительно больше остатков, связанных в положении 1,4, чем натриевый полимер, являющийся почти исключительно продуктом 1,2-сочетания.

При озонировании полихлоропрена Клебанский и Васильев⁴⁴ получили янтарную кислоту с выходом свыше 90%. Это говорит о том, что не менее 95% всех структурных единиц связаны в 1,4-положении, что подтверждается и результатами окисления.⁴⁵

Установление строения каучука при помощи озонирования³⁸

Тщательно очищенный каучук взмучивают в 12-кратном количестве хлороформа (по весу) и озонируют до полного растворения, для чего требуется около 20 мин. на 1 г каучука (время может меняться в зависимости от содержания озона в кислороде). Получение озона и методику озонирования см. у Губена.⁴⁶

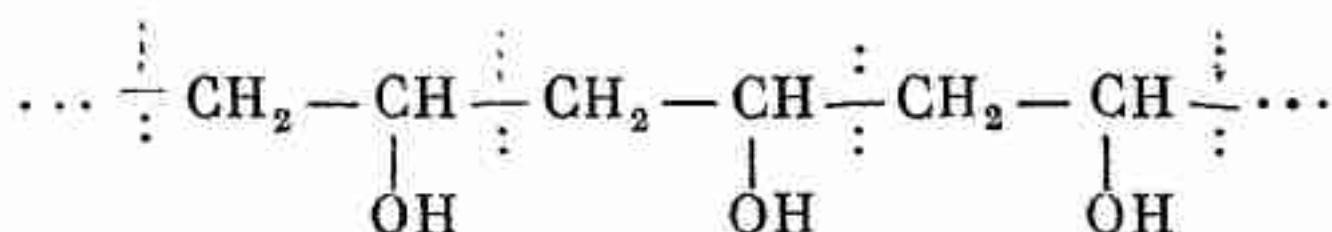
После окончания озонирования хлороформ отгоняют в вакууме, причем температура водяной бани не должна подниматься выше 20°, в противном случае может произойти очень бурная реакция, доходящая до сильного взрыва. Выход неочищенного продукта количественный. Озонид растворяют в уксусном эфире и осаждают лигроином. Выпадающее густое, почти бесцветное масло застывает в течение нескольких часов в вакуум-эксикаторе в твердую стекловидную массу. Озонид вспыхивает с треском при нагревании, дает при кипячении с водой перекись водорода и вещества, восстанавливающие фелингову жидкость.

Для расщепления озонид в количестве 5 г перегоняют с водяным паром. При этом переходит левулиновый альдегид, его можно выделить из раствора в виде фенилметилдигидропиридазина, прибавляя в отгон уксуснокислый фенилгидразин и минеральную кислоту. Остаток в колбе упаривают в вакууме до консистенции сиропа и затем перегоняют. Отгоняется левулиновая кислота; в остатке — смесь, состоящая из перекиси левулинового альдегида и небольшого количества осмолившихся продуктов. В двух опытах из 5 г озонида было получено:

Альдегида (взвешен в виде пиридазина)	2.0 г	2.3 г
Кислоты	1.5 »	1.0 »
Перекиси и смол	0.2 »	0.7 »
Неизменившегося озонида	0.5 »	0.5 »
	4.2 г	4.5 г

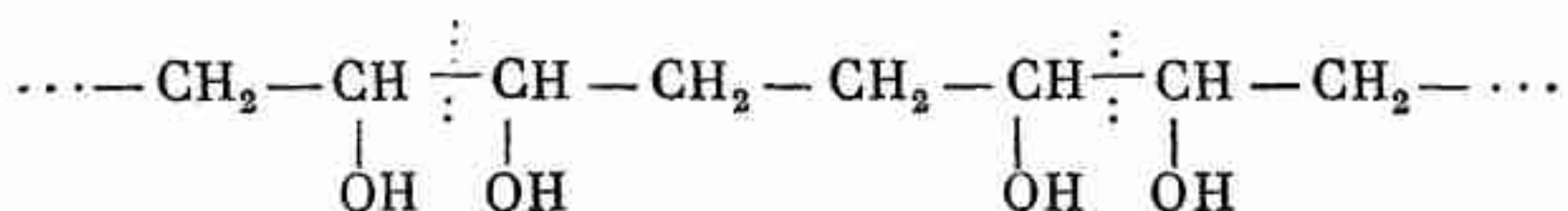
Таким образом, процесс протекает почти количественно.

Окисление азотной кислотой часто применяется в случае гидроксилсодержащих веществ. Этот метод был с успехом применен для установления порядка сочетания структурных единиц в поливинилацетате. Штаудингер⁴⁷ окислял азотной кислотой поливиниловый спирт, полученный омылением поливинилацетата, и выделил щавелевую кислоту, что послужило доказательством сочетания структурных единиц в положении 1,2:



Углеродная цепь разрывается в местах, обозначенных пунктиром.

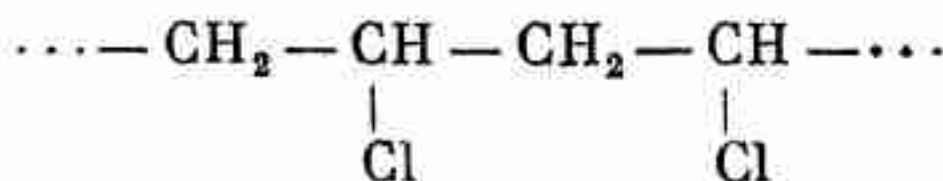
При ином расположении структурных единиц следовало ожидать иного порядка разрыва цепи и образования при окислении янтарной кислоты:



Такие же результаты при окислении поливинилового спирта разбавленной азотной кислотой получили Марвель и Денун,⁴⁸ а также Коршак и Замятина⁴⁹.

Последние авторы с успехом применили этот метод для установления строения поливинилхлорида. Окисляя азотной кислотой продукт омыления последнего, они получили щавелевую кислоту, подтвердив этим правильный порядок сочетания остатков хлористого винила в молекуле поливинилхлорида.

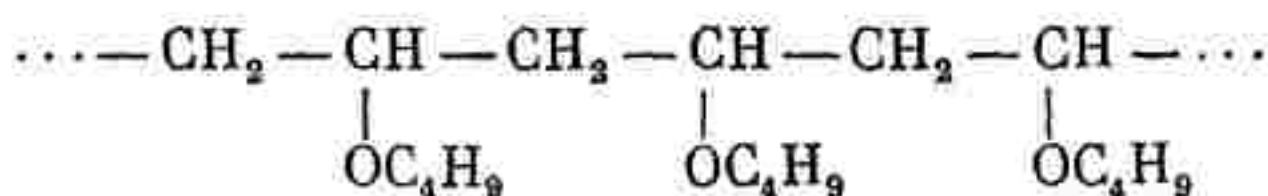
Строение поливинилхлорида изучалось Штаудингером⁵⁰, а также Марвелем;⁵¹ они оба пришли к заключению, что строение поливинилхлорида выражается формулой



Окисление поливинилового спирта азотной кислотой⁵²

В большую фарфоровую чашку помещают 650 мл 20%-ной азотной кислоты и, прибавив 5 г мелко измельченного поливинилового спирта, медленно упаривают досуха на водяной бане под тягой. Оставшийся на дне чашки сухой остаток переносят в круглодонную колбу и, прибавив эфир, нагревают некоторое время с обратным холодильником. Слив эфир, повторяют экстрагирование несколько раз. Эфирные вытяжки соединяют и, отогнав эфир, оставшийся твердый продукт перекристаллизовывают из воды. Получают кристаллы щавелевой кислоты, плавящиеся при 100—101°. Смешанная проба с щавелевой кислотой не дает депрессии.

Окисление азотной кислотой полимеров простых виниловых эфиров неоднократно использовалось с целью установления их строения. Так, Чалмерс окислял поливинилэтиловый эфир,⁵³ а Коршак и Замятина окисляли поливинилбутиловый эфир⁵⁴. В обоих случаях была выделена щавелевая кислота наряду с соответствующей алкильному радикалу монокарбоновой кислотой. На этом основании был сделан вывод, что простые поливинилалкиловые эфиры, подобно поливинилацетату, являются производными 1,3-гликоля:



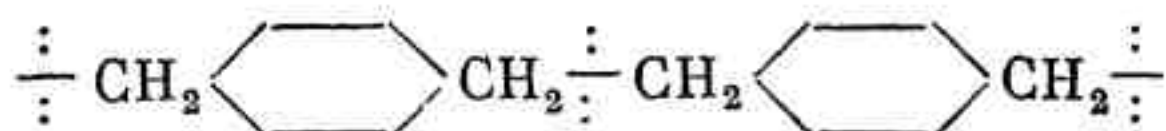
Окисление поливинилбутилового эфира азотной кислотой⁵⁴

10 г поливинилбутилового эфира помещают в фарфоровую чашку и, прибавив 650 мл 30%-ной азотной кислоты, упаривают на водяной бане до небольшого объема. Остаток экстрагируют эфиром и, отогнав последний, оставляют кристаллизаться. Выпавшие кристаллы щавелевой кислоты после перекристаллизации из воды плавятся при 100—101° и не дают депрессии в смеси со щавелевой кислотой. Маточник от кислоты перегоняют. Собирают небольшое количество масляной кислоты с т. кип. 161—163°, обладающей специфическим запахом пригорелого молока.

Хромовая смесь как окислитель применяется для соединений, содержащих бензольные ядра, где азотная кислота часто бывает непригодна.

Коршак, Колесников и Харчевникова⁵⁵ с успехом применили окисление хромовой смесью «полифениленэтила» (продукта конденсации бензола с дихлорэтаном). В результате реакции:

была получена терефталевая кислота, что свидетельствует о следующем строении полифениленэтила:



Разрывы цепи при окислении показаны пунктиром.

Окисление хромовой смесью полифениленэтила⁵⁵

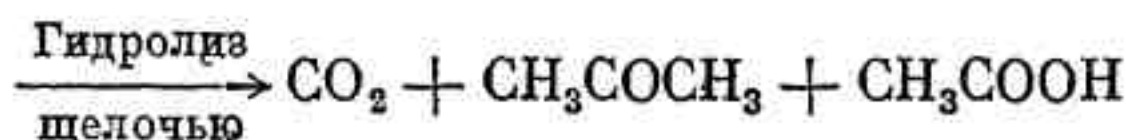
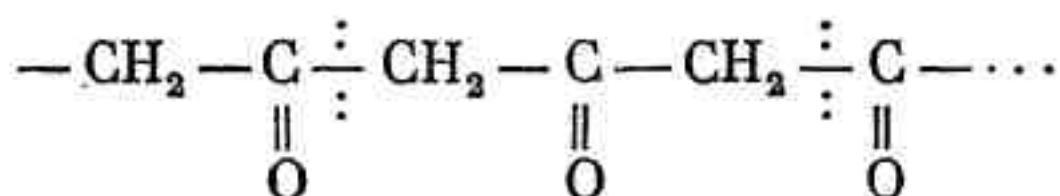
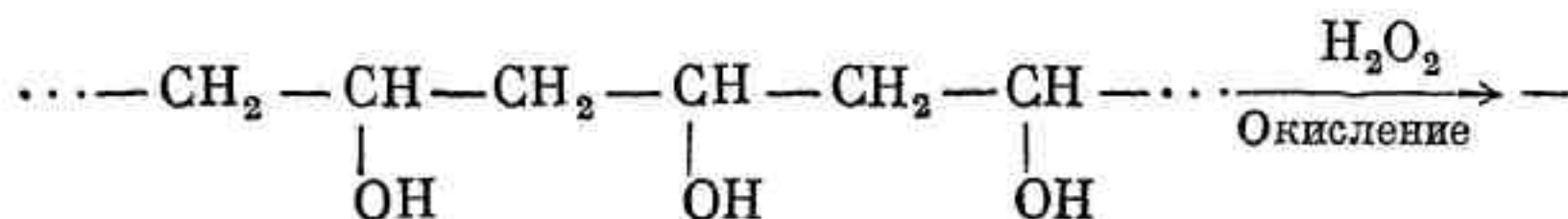
5 г полифениленэтила кипятят на сетке с хромовой смесью, приготовленной из 19 г двуххромовокислого калия, 50 г серной кислоты и 40 мл воды в течение 12—18 час.

Раствор охлаждают и выпавшую терефталевую кислоту отсасывают, промывают водой и, растворив в 150 мл 50%-ной щелочи, фильтруют и осаждают серной кислотой. Терефталевая кислота представляет собой мелкокристаллический порошок, который, не плавясь, возгоняется при 296—300°.

Перекись водорода является очень мягким окислителем, почти не затрагивающим цепь макромолекулы и в то же время энергично окисляющим гидроксильные группы.

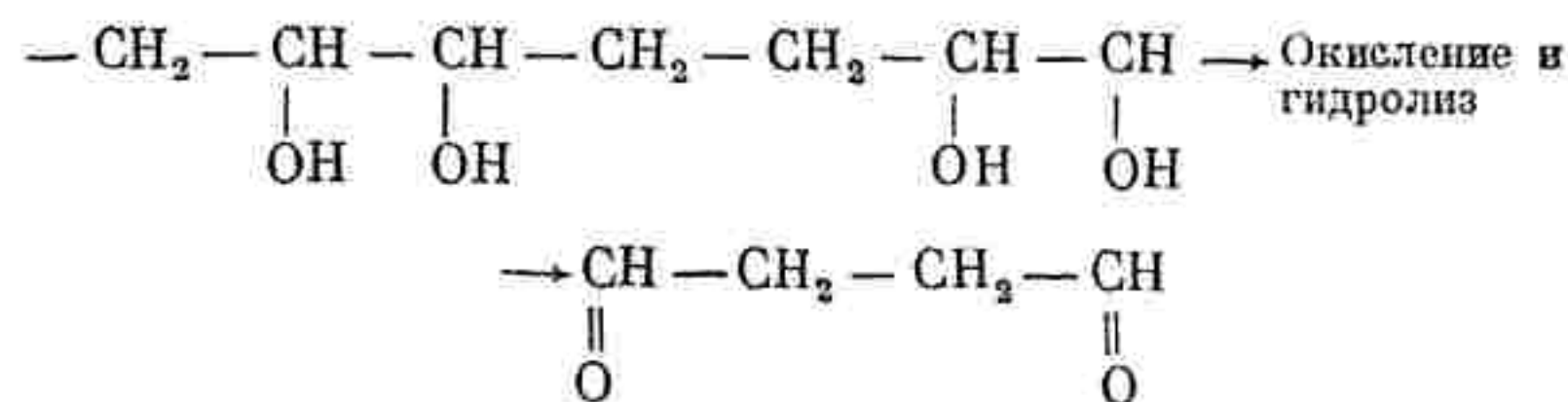
Коршак и Замятина⁵², а также и другие авторы⁴⁸ применили метод окисления перекисью водорода к поливинилового спирту. После щелочного гидролиза продуктов окисления был получен ацетон, изолированный в виде 2,4-динитрофенилгидразона.

Схема реакции, вероятно, следующая:



Этот результат также подтверждает строение поливинилового спирта, как 1,3-гликоля, так как для 1,2-, соответ-

ственно 1,4-гликоля нужно ожидать образования янтарного альдегида по схеме



Каган и Сухарева⁵⁶ окисляли перекисью водорода синтетический и натуральный каучук с целью выяснения их строения.

Окисление поливинилового спирта перекисью водорода⁵²

5 г поливинилового спирта нагревают на водяной бане в колбе со 100 мл 30%-ной перекиси водорода в течение 2 час., после чего прибавляют 70 мл 10%-ного раствора едкого натра и отгоняют с водяным паром нейтральные продукты щелочного гидролиза. К первым 10 мл отгона прибавляют равный объем раствора 2,4-динитрофенилгидразина в крепкой уксусной кислоте и оставляют стоять на ночь. После стояния выпадают желтые кристаллы, плавящиеся при 124—125°, что соответствует 2,4-динитрофенилгидразону ацетона.

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЗАИМНОГО РАСПОЛОЖЕНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ЦЕПИ МАКРОМОЛЕКУЛЫ

Для определения взаимного расположения заместителей в цепи макромолекулы могут быть использованы описанные в предыдущем разделе реакции окисления. Обычно при окислении цепи, имеющей двойные связи или гидроксильные группы, окисление происходит прежде всего по этому месту. По образовавшимся осколкам можно установить, как были взаимно расположены двойные связи или гидроксильные группы. Примером этих реакций может служить описанное ранее установление строения каучука и поливинилового спирта.

Иногда для этой цели может быть точно так же использован гидролиз и термическая деполимеризация (сухая перегонка). Если удастся выделить димер и тример, то по их строению нетрудно восстановить структуру всей цепи. Примерами этого рода являются полистирол и целлюлоза, описанные в предыдущем разделе. Однако в последнее время для установления взаимного расположения различных групп в цепи макромолекулы

получают все более широкое применение различные физические и химические способы, не требующие разрушения основной цепи.

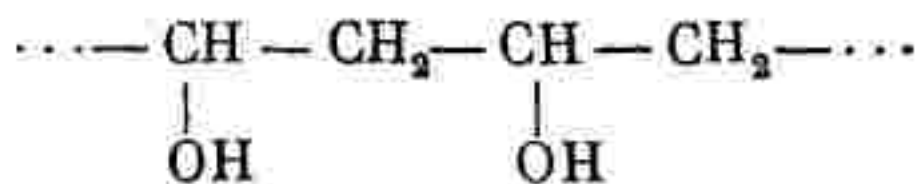
Все чаще применяют для этого такой чисто физический метод, как изучение спектров поглощения в ультрафиолетовой области. Сравнивая этот спектр со спектром поглощения низкомолекулярных соединений известного строения, судят о структуре цепи высокополимера (стр. 314). Однако, как показывает опыт, в этом случае, как и во всех других, физические способы не могут являться единственными и решающими. Такой односторонний подход неизбежно связан с риском больших ошибок, если не будет принят во внимание результат чисто химического исследования, данные которого всегда должны быть основными при обсуждении вопросов строения химических соединений. Данные физического исследования должны являться подсобными.

Химические методы изучения взаимного расположения заместителей в макромолекуле основаны на применении таких реакций, которые дают различный результат в зависимости от того, находятся ли реагирующие группы рядом, т. е. в положении 1,2, или они разделены друг от друга одним или двумя атомами, т. е. находятся в положении 1,3 или 1,4.

Таковыми реагентами являются иодная кислота, иодистый калий и металлический цинк. Наряду с этим имеется немало попыток превращения заместителей в такие функциональные группы, которые различно реагируют друг с другом в зависимости от их взаимного расположения.

Иодная кислота применяется в случае многоатомных спиртов для определения взаимного расположения гидроксильных групп, при этом используется ее способность легко реагировать с 1,2-гликолями, выделяя иод, и почти не изменяться при действии 1,3-гликолей.⁵⁷

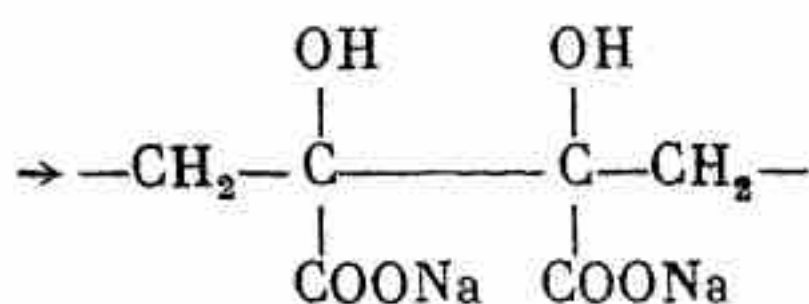
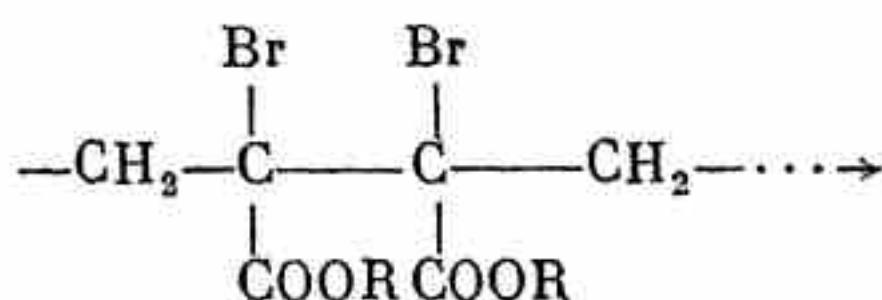
Марвель и Денун⁴⁸ успешно применили эту реакцию при изучении поливинилового спирта. Оказалось, что поливиниловый спирт, так же как и взятый для сравнения 2,4-пентандиол, не выделяет иода при действии иодной кислоты. В то же время при аналогичной обработке крахмала, а также 2,3-бутандиола, происходит выделение иода. Отсюда авторами был сделан вывод, что поливиниловый спирт имеет строение 1,3-гликоля:



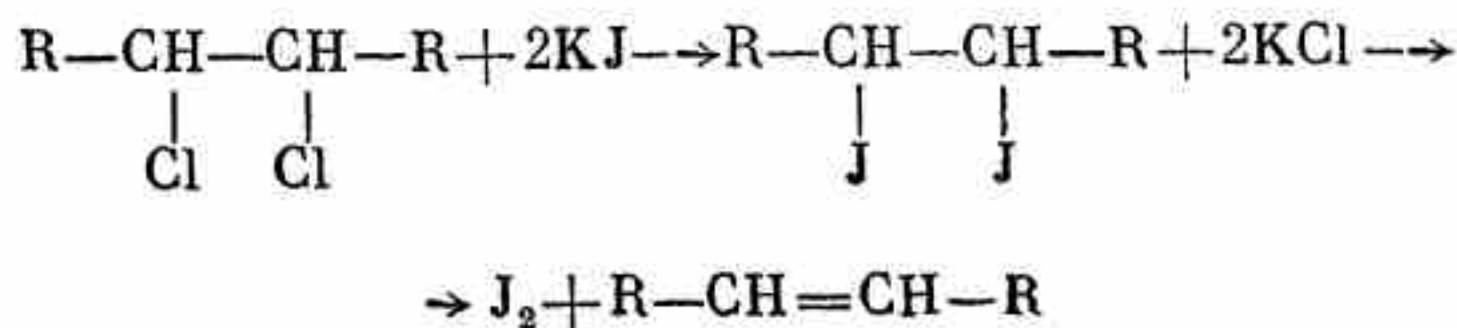
Они нашли, что в цепи поливинилового спирта имеется не более 2% остатков, связанных в 1,2-положении.

Эти данные подтверждаются другими авторами,^{58,59} нашедшими, что при действии иодной кислоты, ее солей, или тетраацетата свинца происходит падение вязкости водных растворов поливинилового спирта. Измерение вязкости указывает на то, что конечная степень полимеризации равна 100. Следовательно, только 1% остатков связывается ненормально.⁵⁹

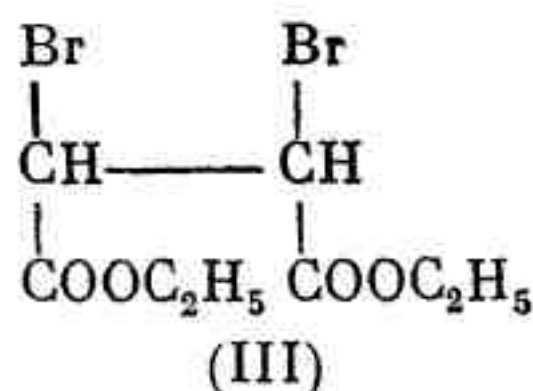
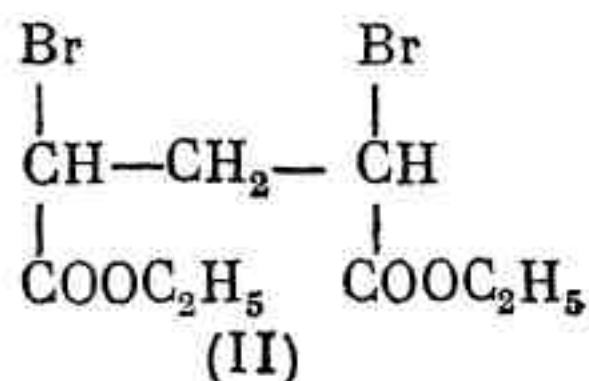
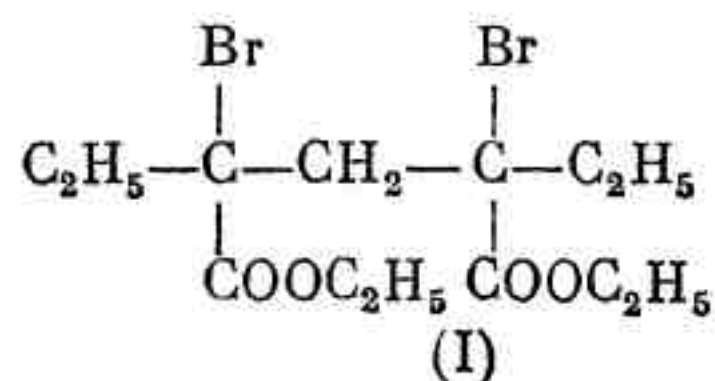
Действие иодной кислоты было успешно применено для выяснения взаимного расположения атомов галоида у полимеров α -галоидакрилового эфира.⁶⁰ После омыления полимера полученная оксикислота обрабатывалась иодной кислотой; при этом происходило полное восстановление иодной кислоты с выделением иода, что характерно для 1,2-гликолей. Отсюда было сделано заключение о строении полимера α -галоидакрилата, как 1,2-производного в соответствии с формулой:



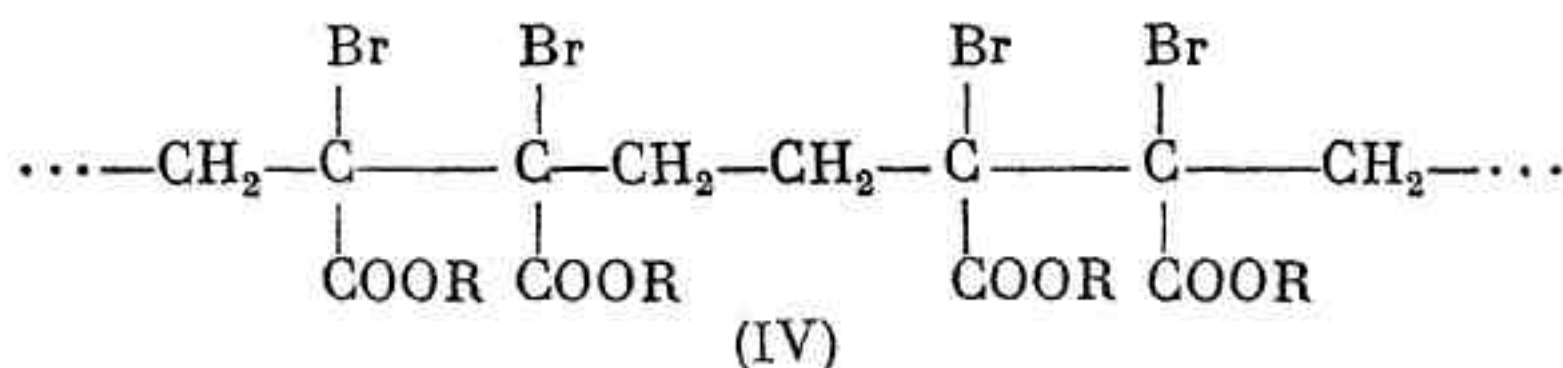
Иодистый калий применяется для определения взаимного расположения атомов брома или хлора в цепи. У 1,2-дигалоидозамещенных происходит обмен обоих галоидных атомов на атомы иода. Как известно, 1,2-дииодзамещенные отличаются крайней неустойчивостью и отщепляют иод, образуя непредельное соединение по схеме:



Справедливость этого вывода была показана на ряде примеров и таким образом установлено резкое различие между 1,2- и 1,3-дигалоидзамещенными.⁶⁰ Так, в ацетоновых растворах этиловых эфиров $\alpha\alpha'$ -диэтил- $\alpha\alpha'$ -дибромглутаровой (I) и $\alpha\alpha'$ -дибромглутаровой кислоты (II) при действии иодистого калия за 24 часа при 55° происходило небольшое выделение иода, в то время как этиловый эфир $\alpha\alpha'$ -дибромянтарной кислоты (III) в тех же условиях выделил в десять раз большее количество иода:



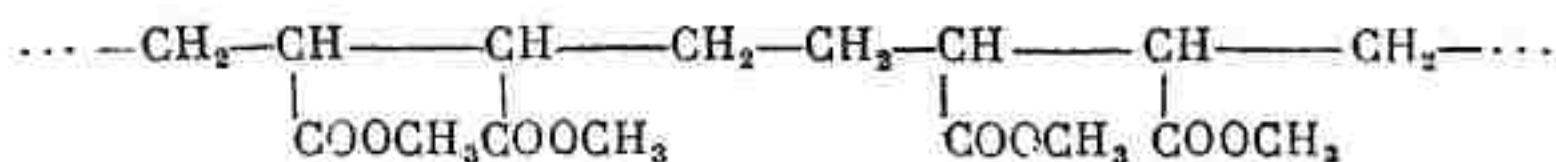
Такое же количество иода выделил полимер α -бромакрилового эфира (IV), что явилось одним из существенных доказательств в пользу того, что он имеет следующее строение:⁶⁰



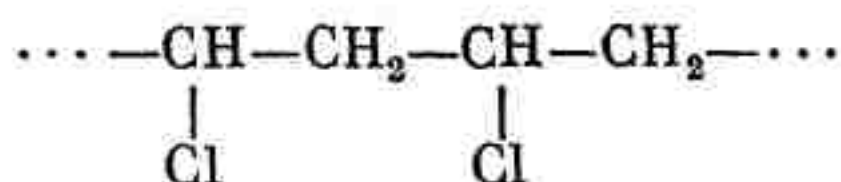
К этому же выводу привело изучение полимеров эфиров α -бром- и α -хлоракриловой кислоты. Было установлено, что при действии на эти полимеры иодистого калия происходит выделение иода, как это обычно имеет место в случае 1,2-дигалоидзамещенных соединений.

Реакция выделения иода при действии KJ имеет место и у полимерного метилакрилата, полученного полимеризацией

хлорангидрида акриловой кислоты с последующим бромированием полученного полимера и действием метилового спирта.⁶¹ Таким образом, поскольку два полиакриловых продукта, полученных разными способами, дают эту реакцию, можно заключить, что и остальные полимеры этого типа обладают таким же строением, т. е., в отличие от большинства других полимеров, являются 1,2-производными

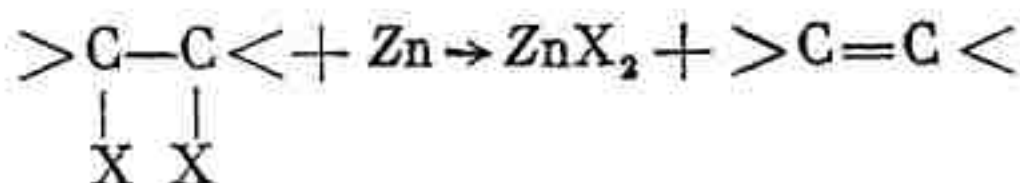


Этот же метод был применен для выяснения взаимного расположения атомов хлора в поливинилхлориде.⁵¹ Поливинилхлорид подвергался действию раствора подистого калия; отсутствие выделения иода указывало на то, что атомы хлора находятся в положении 1,3:



Действие металлов (например цинка) является другим путем, позволяющим различать 1,2- и 1,3-дигалоидопродукты.

Как известно, атомы галоида, находящиеся в 1,2-положении, при действии металлов легко отщепляются с образованием двойной связи:

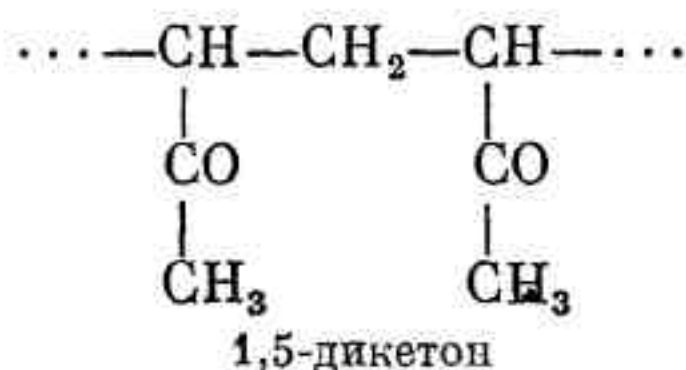
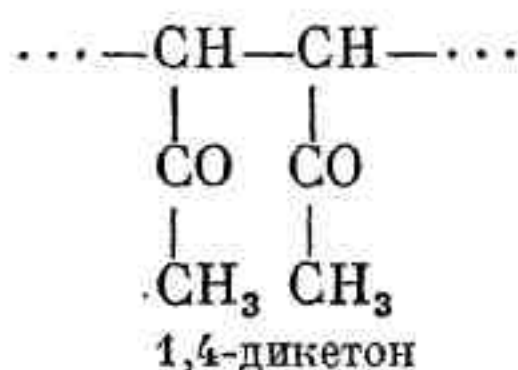


Этот путь впервые был применен Остромысленским⁶² при изучении поливинилбромидов. Впоследствии другие авторы применили эту реакцию при изучении поливинилхлорида.^{51, 63}

С этой же целью Коршак и Замятина⁴⁹ исследовали действие цинковой пыли и металлического натрия на поливинилхлорид, растворенный в диоксане. При этом оказалось, что чистые металлы, свободные от окислов, в совершенно чистом диоксане (безводном и свободном от ацетала, гликоля и других примесей, что достигается длительным кипячением с металлическим натрием и последующим фракционированием) не

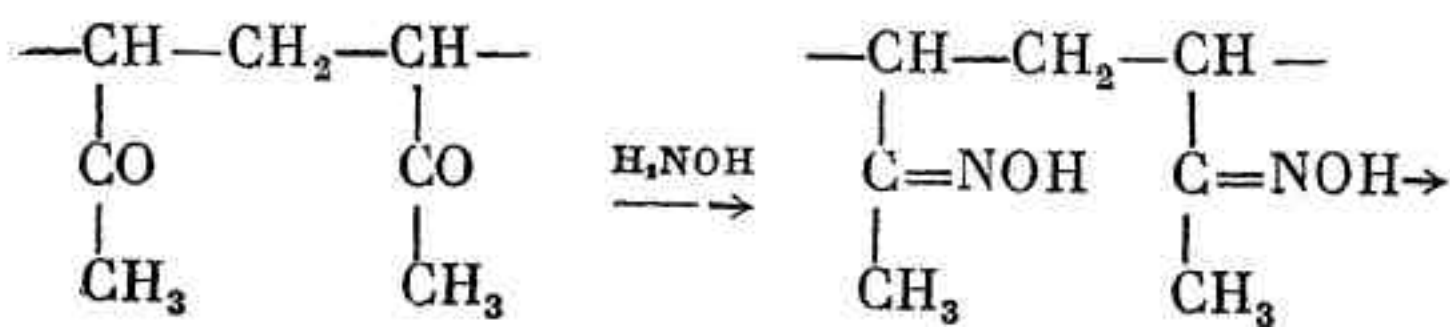
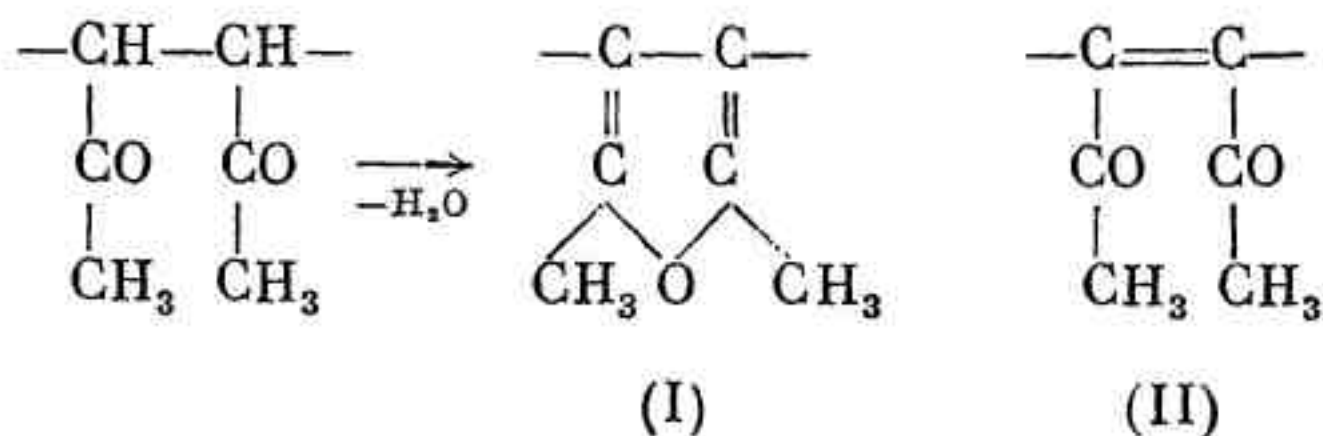
реагируют с поливинилхлоридом, что возможно только в случае 1,3-дигалоидопроизводного. Наоборот, атомы хлора легко замещаются на гидроксильные группы или отщепляются в виде галоидоводорода, образуя двойные связи, если имеются окислы натрия и цинка или диоксан содержит примеси. В последнем случае удаляется значительная часть хлора.

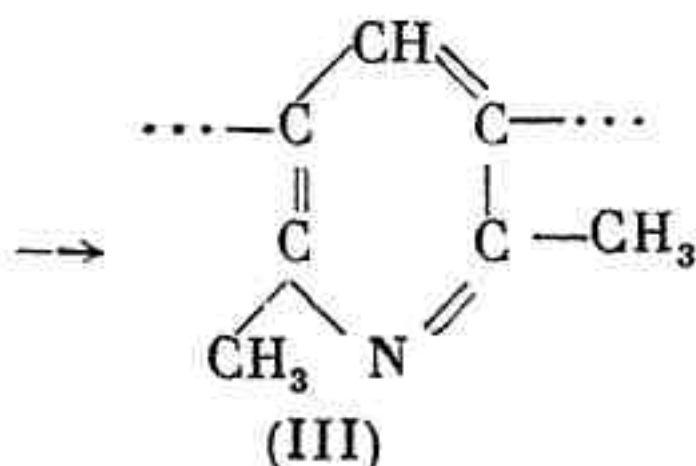
Превращение заместителей в функциональные группы, по-разному реагирующие в зависимости от взаимного расположения, было использовано с целью установления строения полиметилвинилкетона⁶⁴ при помощи ряда реакций, позволяющих различить 1,4- и 1,5-дикетоны:



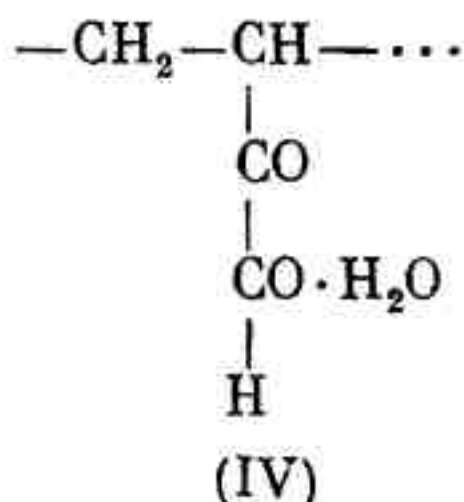
Для 1,4-дикетонов характерными реакциями являются образование пятичленного фуранового кольца (I) при действии водоотнимающих средств и превращение в диацетилен при окислении двуокисью селена (II).

При нагревании оксимов 1,5-дикетонов со спиртовым раствором соляной кислоты следует ожидать образования полипиридинов (III):





В случае поливинилкетона образования фурановых производных не наблюдалось. Окисление двуокисью селена привело к образованию гидратированного глиоксаля (IV):



В то же время при нагревании кетоксимов со спиртовым раствором соляной кислоты были получены полипиридины с выходом в 86.47%. На основании этих данных, а также результатов пиролиза заключают, что поливинилметилкетон является производным 1,5-дикетона.⁶¹

В полисульфоне, полученном при действии сернистого ангидрида на пропилен, остатки молекул связаны симметрично относительно SO_2 -группы, что подтверждается строением продуктов расщепления полисульфона при действии щелочи.⁶⁵ Повидимому, все полисульфоны обладают таким строением.⁶⁶

Таким образом, имеющийся экспериментальный материал указывает на то, что при образовании высокомолекулярных соединений сочетание звеньев происходит преимущественно лишь одним способом, причем независимо от условий реакции образуется полимер, обладающий каким-либо одним строением.

8. СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКО- МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Спектральные методы исследования получили широкое распространение в органической химии как для решения задач качественного и количественного анализа многокомпо-

нентных смесей, так и для изучения строения атома, химической связи и в новейшее время — различных видов межмолекулярной связи. В настоящее время в распоряжении исследователя имеются способы получения и измерения электромагнитных волн самых различных длин и с различной проникающей способностью (рис. 63). Этим объясняется то, что начиная с 1928 г.

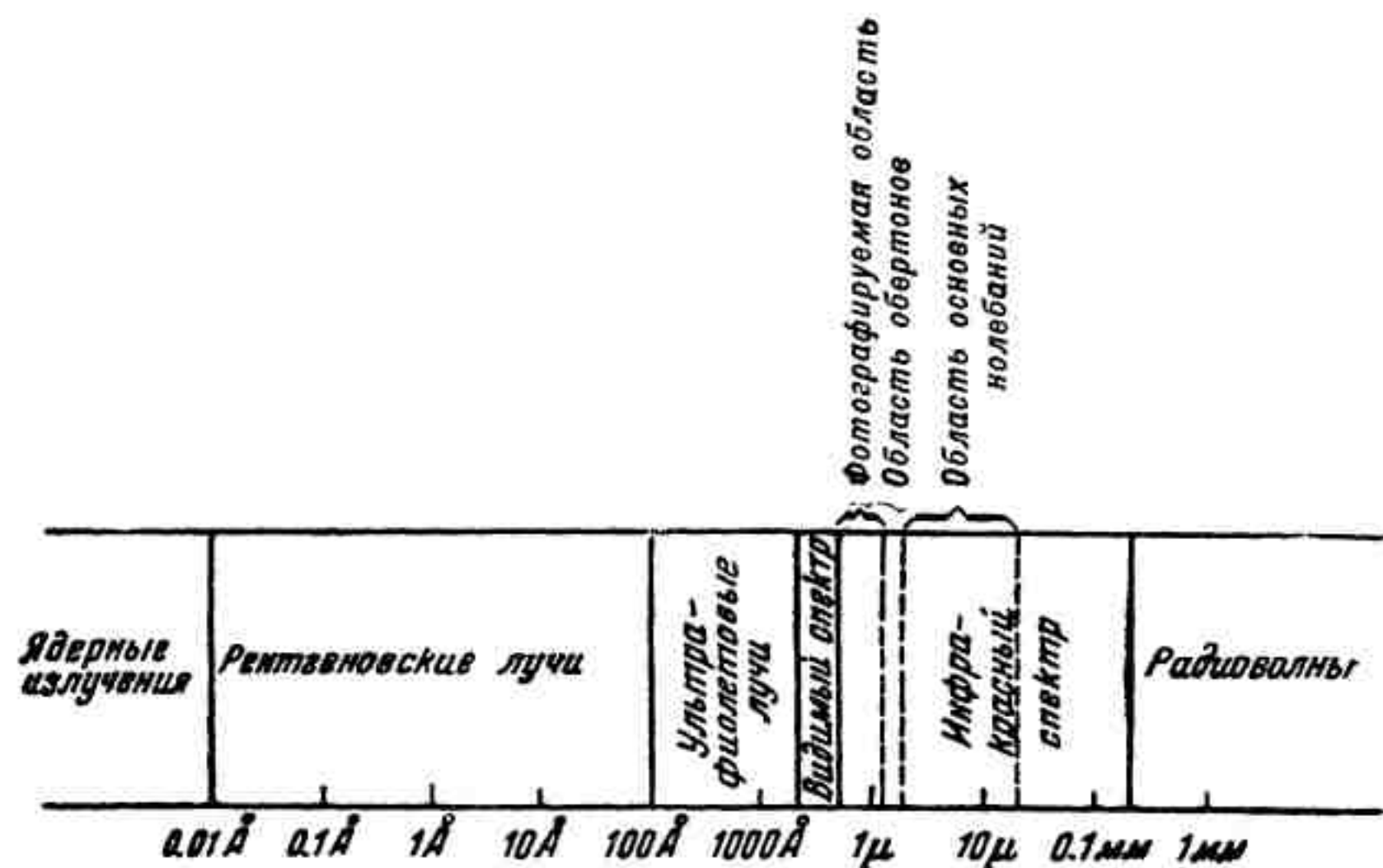


Рис. 63. Схема электромагнитного спектра

спектральные методы исследования вещества помогают постановке и разрешению новых, все более сложных задач по изучению структуры. Уже получило широкое распространение использование видимой части спектра, инфракрасных лучей, ультрафиолетовых лучей и в новейшее время — микрорадиоволн.

В настоящее время еще невозможен полный расчет колебательного спектра сложной молекулы путем использования тех или иных возбуждающих волн. Но, тем не менее, имеются методы определения основных видов связей, основных функциональных групп, некоторых видов межмолекулярных связей (например, водородная связь⁶⁷) и даже имеется возможность выяснить наличие химических и геометрических изомеров, определить количество полимера в мономере и т. д.

Большинство проведенных до сего времени спектральных исследований высокополимеров подтверждает выводы, ранее сделанные на основании исследований химическими и физическими методами. Следовательно, есть все основания полагать, что результаты являются объективными и что благодаря своим специфическим возможностям эти методы найдут самое широкое применение для выяснения вопросов, которые другими методами однозначно не удалось разрешить.

1. Применение спектров комбинационного рассеяния

Метод комбинационного рассеяния света*, получивший широкое применение для исследования органических соединений, за последние годы начинает применяться также для выяснения структуры высокомолекулярных соединений и для изучения кинетики реакций полимеризации.⁶⁹

Явление рассеяния света молекулами заключается в том, что благодаря поглощению энергии падающего света изменяется энергетический уровень молекулы — она переходит в возбужденное колебательное состояние. В результате этого в наблюдаемом спектре рассеяния света молекулами, наряду с неизменной частотой падающей световой волны, появляются добавочные световые волны различных частот, несколько меньших, чем частота падающего света.

Разность между падающей и возбужденной частотами зависит только от природы рассеивающего вещества. Благодаря наличию в сложной молекуле различного вида связей всегда имеется целый набор линий, поэтому при изучении органических соединений применяют сравнительный способ изучения. Оказывается, что среди наблюдаемых частот одного и того же класса соединений имеется одна вполне определенная частота колебания, которая не меняется или меняется вполне закономерно при переходе к последующим представителям гомологического ряда. Эта частота с некоторым приближением может быть приписана одной определенной связи и называется характеристической частотой.

Ниже приведены характеристические частоты для некоторых видов связей (табл. 50).

* Явление комбинационного рассеяния света было открыто в 1928 г. независимо друг от друга Ландсбергом и Мандельштамом в Москве и Раманом в Калькутте.

Методику исследования и подробный обзор работ по исследованию раман-спектров — см. статьи Ландсберга⁷⁰ и Кольрауша.⁷²

Таблица 50

Характеристические частоты некоторых связей

Вид связи	Частота * в см ⁻¹
S — H	2 573
C ≡ N	2 245
C — H	2 800—3 300
N — H	3 300
O — H	3 450
C — C	960
C = C	1 600
C ≡ C	1 960
C = O	1 650—1 740

Таблица 51

Изменение характеристической частоты этиленовой связи в зависимости от заместителя

Вид связи	Частота в см ⁻¹
CH ₂ = CH ₂	1620
CH ₃ CH = CH ₂	1647
(CH ₃) ₂ C = CH ₂	1654
(CH ₃) ₂ C = C(CH ₃) ₂	1674
C ₆ H ₅ — CH = CH ₂	1640
CH ₂ = CHCl ↔ $\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2 - \text{CH} = \text{Cl}^+$	1608
CH ₂ = CHBr	1598
CH ₂ = CH — C ≡ N ↔ $\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2 - \text{CH} = \text{C} = \bar{\text{N}}$	1608

* Частота здесь выражена в волновых единицах, т. е. числом волн, укладывающихся в 1 см

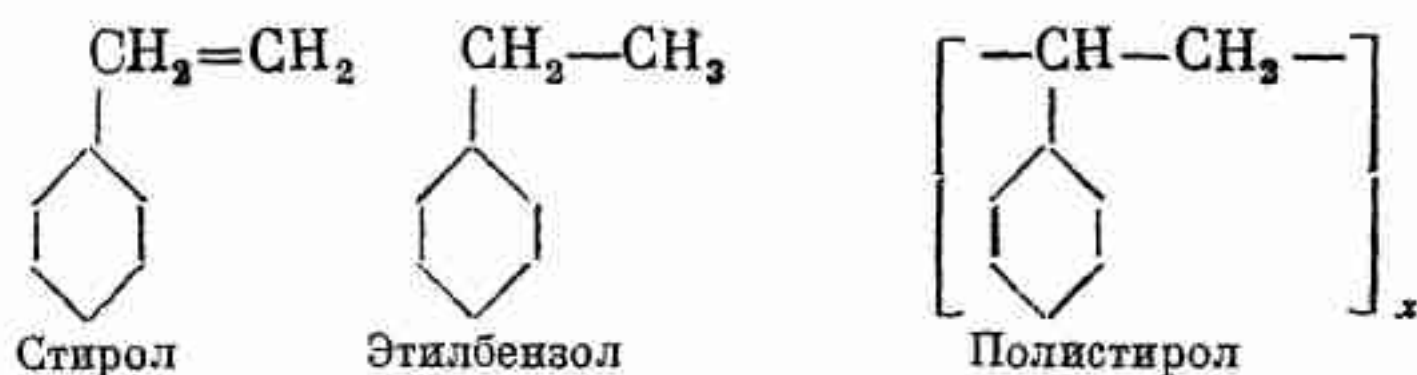
$$\nu = \frac{1}{\lambda},$$

где ν — частота, λ — длина волн в см.

Для этилена при наличии нескольких заместителей или заместителя, способного вызвать резонанс, характеристические частоты меняются (табл. 51).

В зависимости от количества и природы заместителей частоты смещаются на вполне определенную величину, характерную для данного вида заместителей.

При сравнении спектров этилбензола, стирола и полистирола оказалось, что кроме частот, общих для всех трех соединений (62 см^{-1} , 999 см^{-1} , 1032 см^{-1} , 1177 см^{-1} , 1608 см^{-1} и 3056 см^{-1}), у стирола имеется частота 1640 см^{-1} , обусловленная наличием алифатической двойной связи в боковой цепи, которая пропадает при полимеризации⁷¹.



При этом изменение молекулярного веса в пределах от 40 тыс. до 100 тыс. не отражается на частотах.

Сравнение раман-спектров изопрена, триметилэтилена, мирцена, лимонной кислоты и каучука показало полную идентичность частот каучука и балаты с частотой триметилэтилена (1670 см^{-1}) и отсутствие в них изопреновых частот (1640 см^{-1})⁷². Таким образом, вопрос о «регулярном» чередовании молекул изопрена в каучуке и балате, а также вопрос об их химической идентичности, нужно считать подтвержденным.^{73,74}

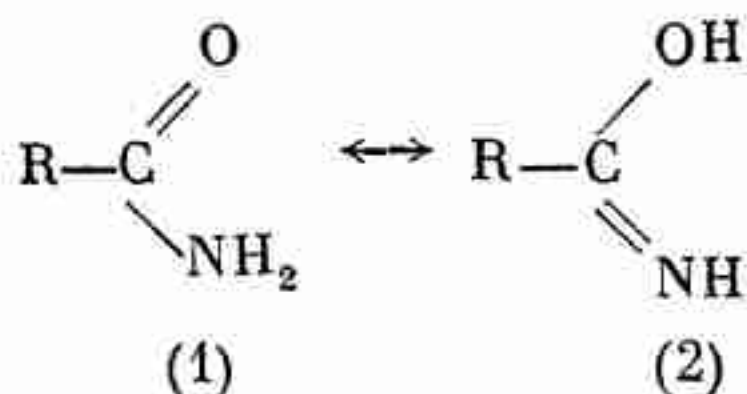


Оказывается, что частоты сопряженных двойных связей меньше, чем у изолированной двойной связи.

Хлоропрен 1630 см^{-1}	Изолированная двойная связь
Изопрен 1640 см^{-1}	$1660-1670\text{ см}^{-1}$

Это обстоятельство использовали Медведев и Гантмахер⁷⁵ при изучении процесса полимеризации хлоропрена. Они нашли, что с углублением протекания полимеризации интенсивность частоты 1630 см^{-1} убывает (хлоропрен) и появляется частота 1660 см^{-1} (изолированная связь), интенсивность которой непрерывно возрастает. Одновременно растет интенсивность частоты 1005 см^{-1} , отвечающая, повидимому, ординарным связям $\text{C} - \text{C}$, число которых растет при полимеризации.

Спектры комбинационного рассеивания весьма полно отражают наличие резонансных структур. Это явление позволяет судить о реакционной способности тех или иных активных групп и об ожидаемом направлении реакции. Например, у амидов кислот⁷⁶ в зависимости от природы растворителя могут преобладать структуры (1) или (2), а замещенные амиды обладают только структурой (1)



Этот факт подтверждает, например, правильность механизма образования трехмерных структур у полиамидов,⁷⁷ который был вначале предложен на основании только одних химических исследований.

2. Применение инфракрасной спектроскопии

Метод инфракрасной спектроскопии основан на сравнении интенсивности падающего монохроматического инфракрасного света и интенсивности прошедшего через исследуемое вещество света. Подробное описание методики работы и обзор экспериментальных работ можно найти в статье Карпова и Лейпунской⁷⁸ и др.^{79,80}

В первом приближении можно считать, что определенные связи и атомные группы обладают характеристическими частотами поглощения. По правилу Бэра, интенсивность прошедшего через поглощающую среду электромагнитного излучения выражается так:

$$I = I_0 e^{-kcx}, \quad (\text{I})$$

где I — интенсивность прошедшего излучения;
 I_0 — интенсивность падающего излучения;
 k — удельный коэффициент поглощения, являющийся функцией частоты; характерен для каждого вида молекул;
 c — концентрация (относительная);
 x — толщина поглощающего слоя.

Если обозначить процент поглощения через

$$T = \frac{I}{I_0}, \text{ то } \ln \frac{1}{T} = kcx. \quad (\text{II})$$

Измеряя при помощи спектрографа процент поглощения T и зная толщину слоя x , по формуле (II) находят kc и k для вещества без растворителя ($c = 1$).

Ниже приводится таблица частот поглощения в инфракрасной области для важнейших химических связей.

Таблица 52

Характеристические частоты поглощения в инфракрасной области для важнейших химических связей

Тип связи	Частота	Соединение
C — C	993	C ₂ H ₆
C — O	1034	CH ₃ OH
C — N	1045	CH ₃ NH ₂
C = C	1623	C ₂ H ₄
C = O	1744	HCOOH
C = N	1653	CH ₃ CH=NOH
C ≡ C	1975	C ₂ H ₂
C ≡ O	2169	CO
C ≡ N	2089	HCN
C — H	2915	CH ₄
N — H	3315	CH ₃ NH ₂

Для полиизобутилена инфракрасный спектр не зависит от молекулярного веса (в пределах 9000—100 000).^{81,82}

Пользуясь преимуществами данного метода, а именно, быстротой получения результатов (10 мин.) и потребностью в небольших количествах вещества, была исследована кинетика полимеризации стирола.⁸³ В спектре стирола имеется частота 1625 см^{-1} , характерная для связи $\text{C}=\text{C}$, которая убывает по мере течения реакции полимеризации (рис. 64).

Для полиизобутилена имеется полоса поглощения при 1200 см^{-1} , которая встречается у соединений, содержащих четвертичные бутильные группы

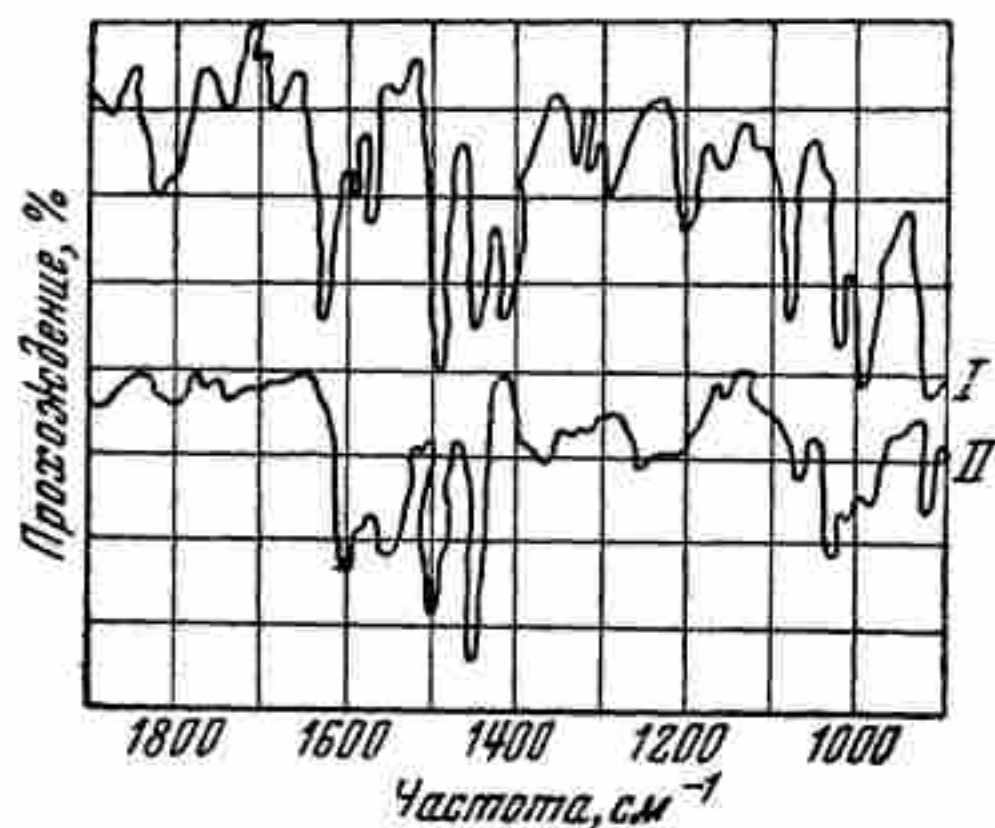
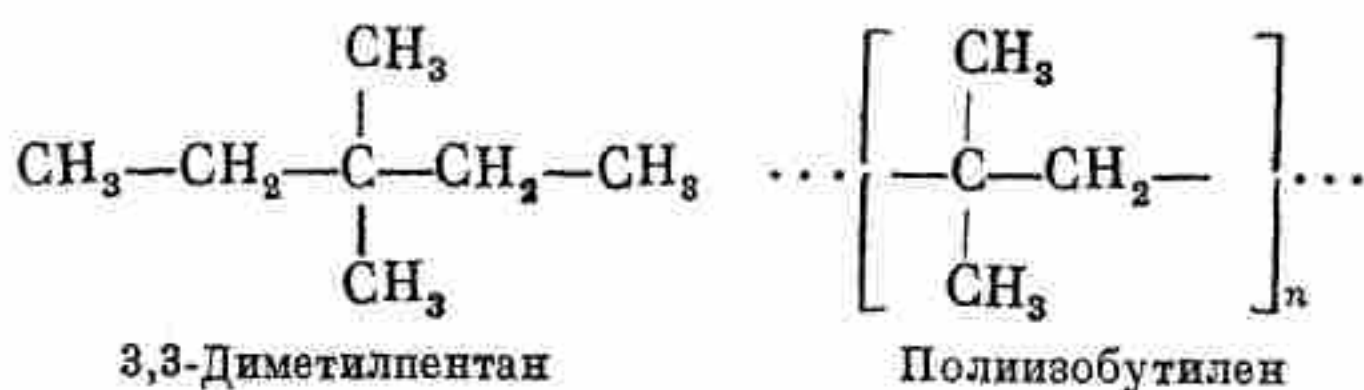


Рис. 64. Спектры поглощения
I—стирол; II—полистирол

Кроме того, имеется двойная полоса 1370 см^{-1} и 1365 см^{-1} , характерная для соединений, содержащих две метильные группы при одном углероде.

Особенно плодотворным оказалось применение инфракрасной спектроскопии при исследовании различных каучуков.^{4,5} Например, пользуясь характеристическими частотами поглощения (рис. 65 и 66), легко установить химическую природу каучуков. Частота 2240 см^{-1} ,

характерная для нитрильной группы, сохраняется в каучуках пербунан и хайкар ОК. По появлению полос поглощения, характерных для связей $>\text{C}=\text{O}$ (1750 см^{-1}), и их интенсивности можно количественно судить о степени окисления каучука при хранении.

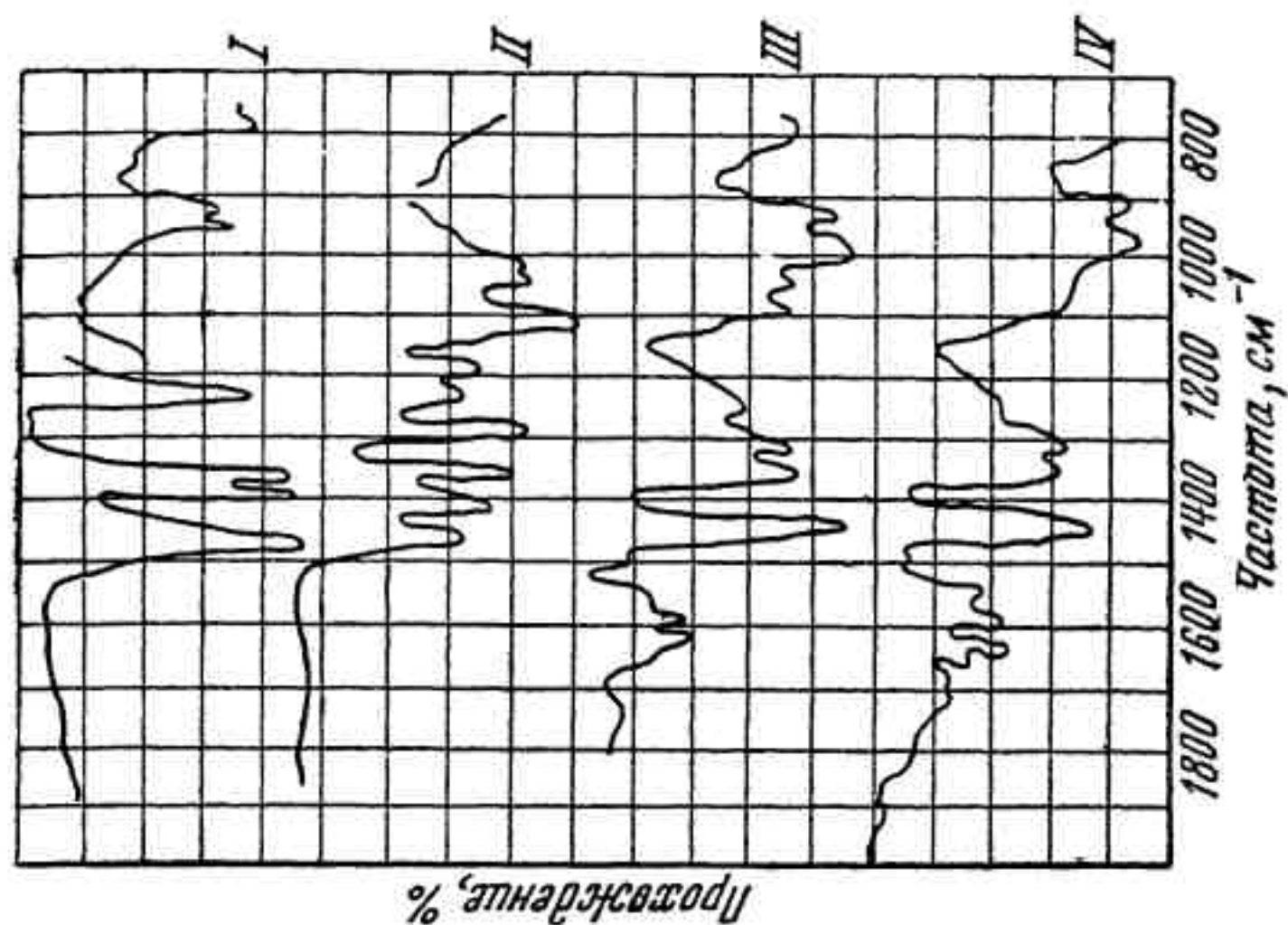


Рис. 66. Спектры поглощения

—бутилкаучук; II—тиокол В; III—хайкар ОК;
IV—пербуна

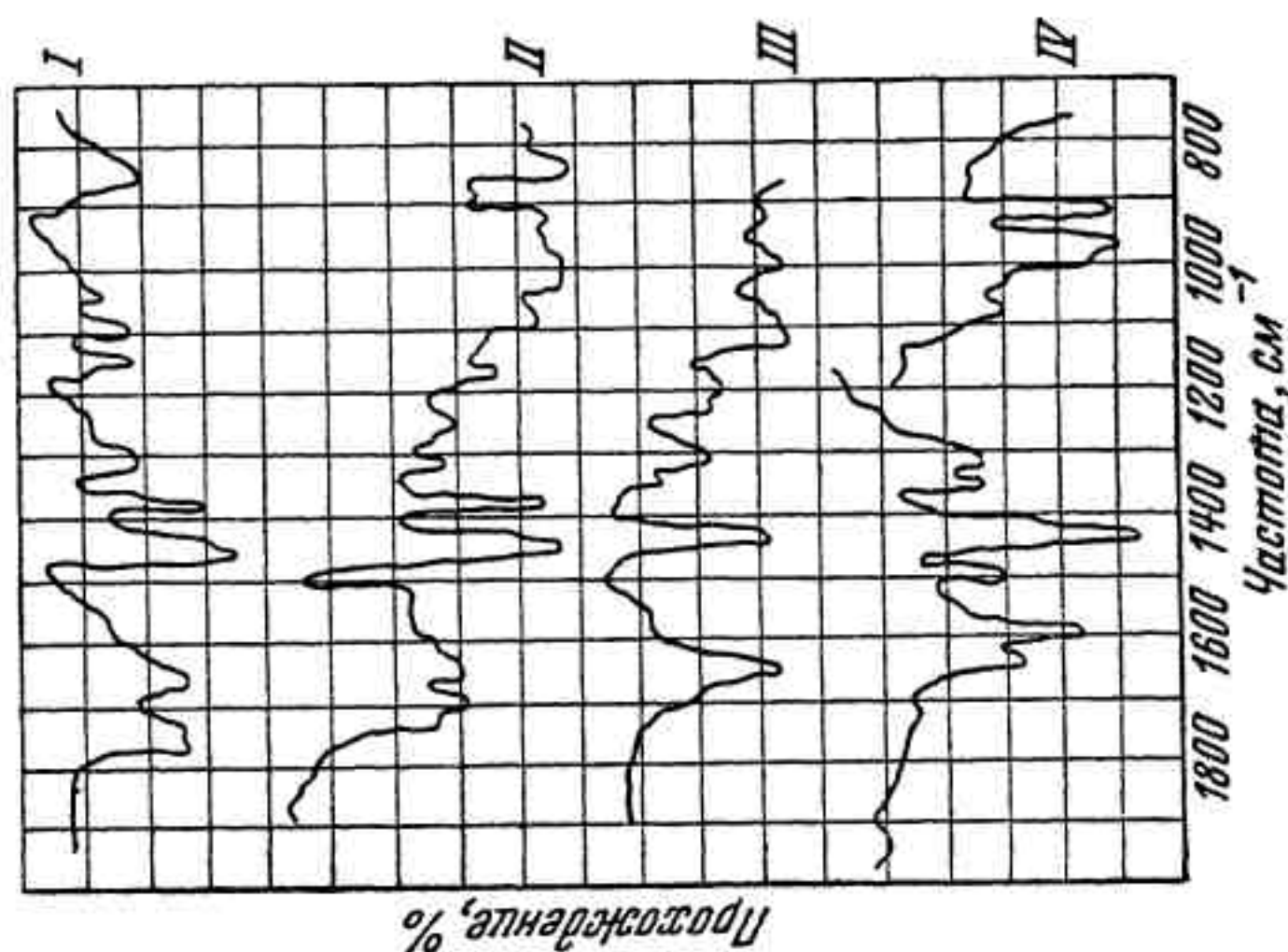


Рис. 65. Спектры поглощения

I—натуральный каучук; II—гутаюла;
III—неопрен; IV—буна S

Инфракрасные спектры подтвердили также ранее установленный факт, что полимеризация бутадиена в присутствии металлического натрия происходит и в положении 1,4 и в положении 1,2. Следовательно, при помощи инфракрасных лучей можно исследовать влияние различных факторов на процесс течения диеновой полимеризации.

Сравнение спектров поглощения поливинилацетата и изопропилацетата, а также спектров полиметакрилата и метилизобутирата подтвердило регулярное строение указанных полимеров.⁸⁰

Исследования гетероцепных соединений, в особенности содержащих группы с большой энергией молекулярной когезии, пока еще находятся в начальной стадии, так как здесь наблюдается более сложная картина. Например, в полиамидах⁸² положение полосы поглощения карбонильной группы сильно отклонено (1630 см^{-1} вместо 1730 см^{-1}). Очевидно, это происходит благодаря влиянию соседних NH-групп, способных образовать водородные связи с карбонильной группой.

Инфракрасная спектрография применялась также для исследования фенолформальдегидных смол, целлюлозы и других высокомолекулярных соединений.

3. Применение спектров поглощения в ультрафиолетовой области

Количественный абсорбционный анализ в ультрафиолетовой области спектра основан, как и вышеприведенные методы, на законе Бэра. Возможности применения ультрафиолетовых лучей, однако, значительно шире благодаря тому, что селективное поглощение ультрафиолетовых лучей наблюдается у очень большого числа органических молекул. Подробный обзор работ, посвященных абсорбционному анализу в ультрафиолете, и описание различных экспериментальных методов имеется в статьях Михайленко,⁸⁴ Генри,⁸⁵ Свешникова,⁸⁶ Шорыгина,⁸⁸ Сеткиной⁸⁷ и др. Мы здесь ограничимся приведением некоторых примеров, относящихся к синтетическим полимерам.

Нужно отметить, что работы, проведенные до сих пор, в основном были направлены на выяснение объективности самих методов сравнением получаемых спектральных данных с данными абсолютных методов. Так, для подтверждения строения полимеров, установленного химическими методами, Марвель широко использовал изучение спектров поглощения в ультрафиолетовой области.

При изучении строения поливинилового спирта было установлено, что спектры 2,4-пентандиола и поливинилового спирта очень сходны (рис. 67), в то время как 2,3-бутандиол ультрафиолетовые лучи не поглощает.⁸⁹

При изучении поливинилхлорида оказалось, что его спектр поглощения в ультрафиолетовой части сходен со спектром 2,4-дихлорпентана и отличается от спектра 2,3-дихлорпентана⁹⁰ (рис. 68).

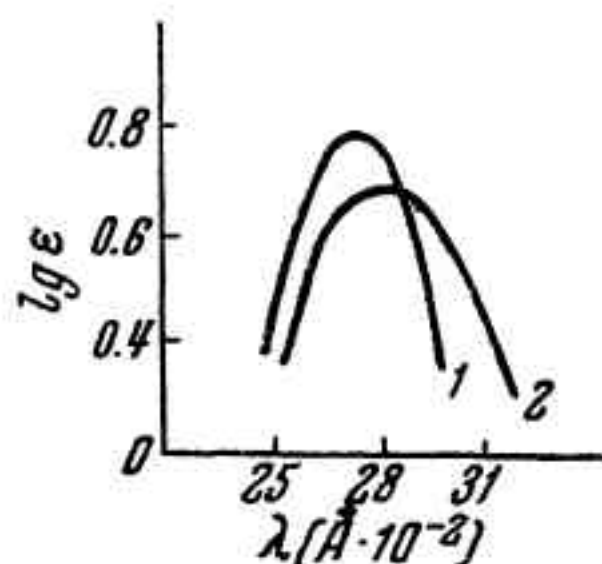


Рис. 67. Спектры поглощения
1—2,4-пентандиол; 2—поливиниловый спирт

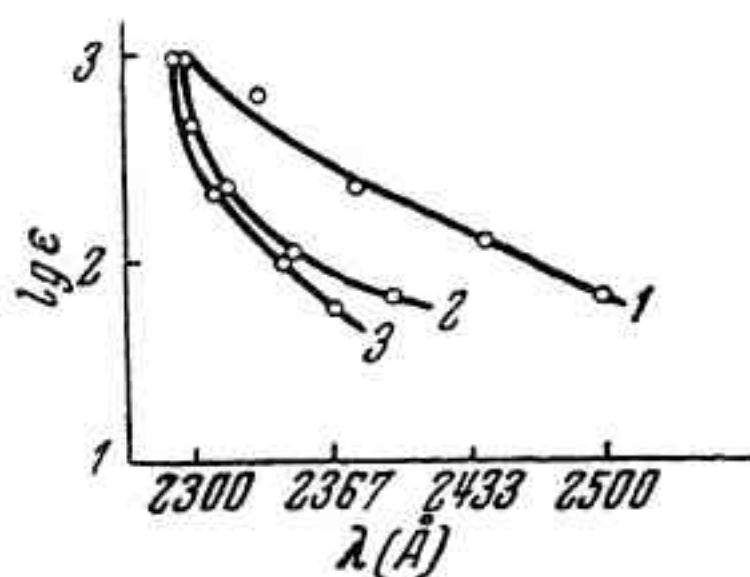


Рис. 68. Спектры поглощения
1—2,3-дихлорпентан; 2—2,4-дихлорпентан; 3—поливинилхлорид

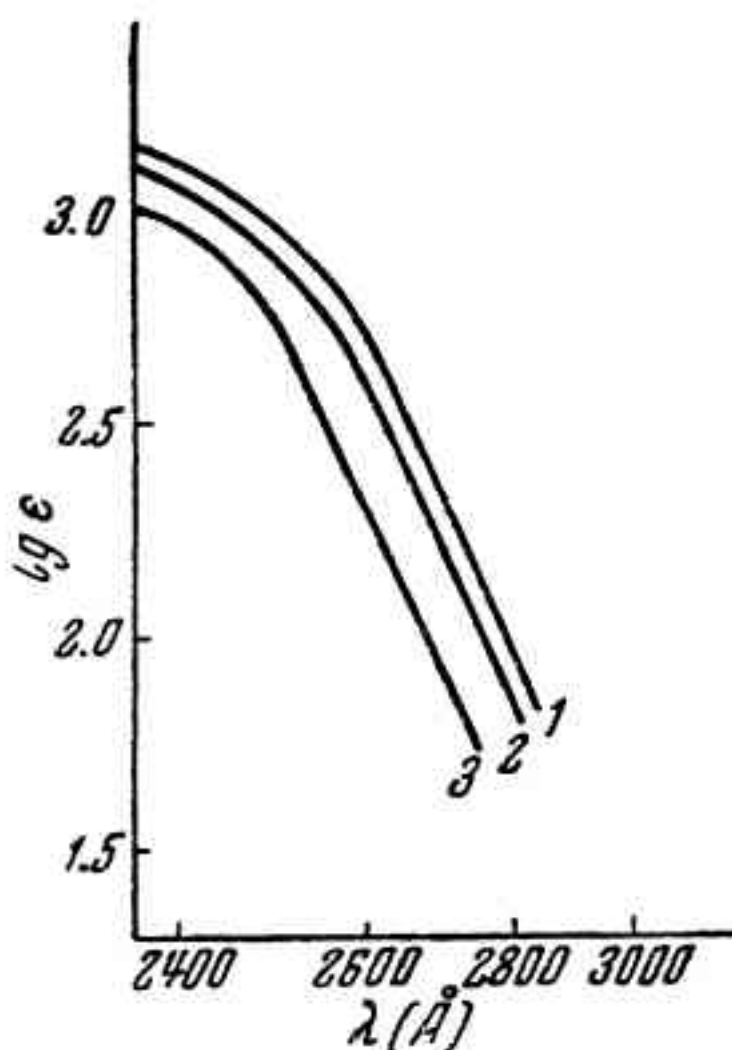


Рис. 69. Спектры поглощения
1 — α, α' -дибромдипентилантарный эфир;
2 — полимерный метил- σ -бромакриловый эфир; 3 — α, α' -дибромдипентил-
глютаровый эфир

Спектры поглощения были использованы также при изучении строения полибромакрилового эфира.⁹¹ Оказалось, что его спектр ближе к спектру α, α' -дибромдипентилантарного эфира, чем к α, α' -дибромдипентилглютарового эфира (рис. 69).

Весьма показательным является сравнение данных спектрального анализа с данными химического определения хлора в случае сополимера бутадиена и параклорстирола.⁹²

Данные обоих методов приводятся в табл. 53.

Таблица 53 *

Сравнение спектроскопического и химического методов определения хлора в сополимерах бутадиена и параклорстирола

№ образцов	Удельная экстинкция	Содержание хлора в %	% параклорстирола	
			оптический метод	по содержанию хлора
1	0.315	2.70	10.3	10.6
2	0.709	6.26	24.8	24.5
3	1.182	10.50	42.1	41.1

Как видно из приведенных данных, коэффициент удельной экстинкции изменяется линейно с изменением соотношения содержания мономеров в сополимере (в пределах ошибки опыта). Это открывает широкие перспективы для изучения различных типов сополимеров, которые в новейшее время приобретают все более важное значение для техники.

4. Рентгенографическое исследование высокомолекулярных соединений

Рентгенографическое или электронографическое исследование позволяет изучить структуру высокомолекулярных соединений в конденсированной фазе, т. е. позволяет понять взаимное расположение молекул. Молекулярная структура, как известно, является основным фактором, обуславливающим механические и другие свойства полимера; отсюда понятно важное теоретическое и практическое значение этих методов исследования.

Следует подчеркнуть, что рентгенография является вспомогательным методом, который может служить лишь для подкрепления данных, полученных химическим путем. В про-

* При вычислении приняты значения удельной экстинкции для чистого параклорстирола 2.775 и для чистого полибутадиена 0.031.

тивном случае легко прийти к ошибочным выводам, как это в свое время сделали Мейер и Марк,¹⁰⁰ когда они на основе рентгенограмм пришли к выводу о малом молекулярном весе каучука и целлюлозы и создали свою, теперь уже всеми отвергнутую, «мицеллярную теорию».

Теория и практика структурного рентгеновского и электронографического анализа хорошо разработаны и освещены в специальной литературе.⁹² Мы здесь остановимся на некоторых основных моментах и работах, имеющих принципиальное значение для понимания структуры высокополимеров.

Рентгенография и электронография основаны на явлении диффракции рентгеновских лучей или диффракции электронов. Изучая картину распределения интенсивности диффрагированных веществом лучей, можно установить картину взаимного расположения центров или плоскостей, рассеивающих эти лучи. Этими отражающими центрами или плоскостями в полимере могут служить плоскости, образованные за счет накопления отдельных однотипных участков молекул. Согласно законам диффракции, падающий луч отражается от любой такой плоскости, но отраженные лучи будут взаимно усиливаться только в том случае, когда выполняется условие Брэгга, выражаемое формулой

$$n\lambda = 2d \sin \varphi, \quad (\text{III})$$

где λ — длина волны;

φ — угол падения луча на плоскость;

d — расстояние между двумя соседними параллельными плоскостями (период идентичности);

n — целое число, определяющее порядок диффракции.

Таким образом, если на пути отраженного при прохождении через исследуемое вещество рентгеновского или электронного луча поставить фотографическую пластинку, мы получим изображение интерференционных пятен или колец, в зависимости от примененного метода работы. При этом величина пятен или ширина колец зависит от размеров кристалла. Чем меньше кристалл по отношению к длине волны, тем хуже выполняется условие Брэгга и тем более размытыми становятся точки и кольца на снимке.

Методы структурного рентгеновского или электронного анализа могут быть разделены на две группы:

1) Задается постоянный угол φ и применяется смешанное излучение со всевозможным набором длин волн.

Интерференционные пятна при этом получаются только от тех лучей, для которых выполнимо условие формулы (III) (метод Лауэ).

2) Применяется монохроматическое излучение с определенной длиной волны, и кристаллы располагаются под любыми углами к лучу (метод вращающегося монокристалла и метод Дебая-Шерера для порошков). Для высокомолекулярных соединений, которые, как известно, имеют микрокристаллическую или жидкостную структуру, применяется метод Дебая-Шерера.

При этом методе, как было указано выше, кристаллы расположены под любыми углами и отраженные лучи образуют систему конусов, ось которых совпадает с направлением первичного пучка. Поэтому на фотопластинке получаются концентрические кольца. Диаметр колец (при данном расстоянии от объекта до фотопластинки) тем больше, чем меньше период идентичности вещества.

На рис. 70 приведена типичная для микрокристаллической структуры диаграмма (заснят расплавленный полиамид, полученный поликонденсацией адипиновой кислоты и гексаметилендиамина).⁹⁴

Если кристаллики вещества упорядочены, т. е. ориентированы относительно какого-нибудь направления, то все кольца имеют тенденцию превратиться в серпы или даже точки. Такие диаграммы дают материалы волокнистого строения и поэтому иногда их называют фазер-диаграммами.

На рис. 71 и 72 приводятся диаграммы для того же полиамида, что и на предыдущем рисунке, но растянутого в виде волокна, и для полиэфира из полидекаметиленадипата.⁹⁵

Диаграмма для жидкости (рис. 73) сходна с диаграммой кристаллического порошка, но кольца при этом очень широки. Однако мы уже указывали, что чем меньше размеры кристаллов, тем (при данной длине волны) шире кольцо на диаграмме, следовательно, для очень мелких кристаллов картина может получиться идентичной с жидкостью.

На этих соображениях основывалось, например, представление о кристаллической структуре целлюлозы, которое было опровергнуто впоследствии работами Каргина и сотрудников.

Каргин, Карпов и Пинскер⁹⁶ увеличили четкость диффракции от целлюлозы, применив катодные лучи длиной волны 0,06 Å, уменьшив таким образом длину волны против рентгеновских лучей (для меди — 1,54 Å) в 25 раз. Однако они получили такие же размытые широкие кольца, как и на рент-

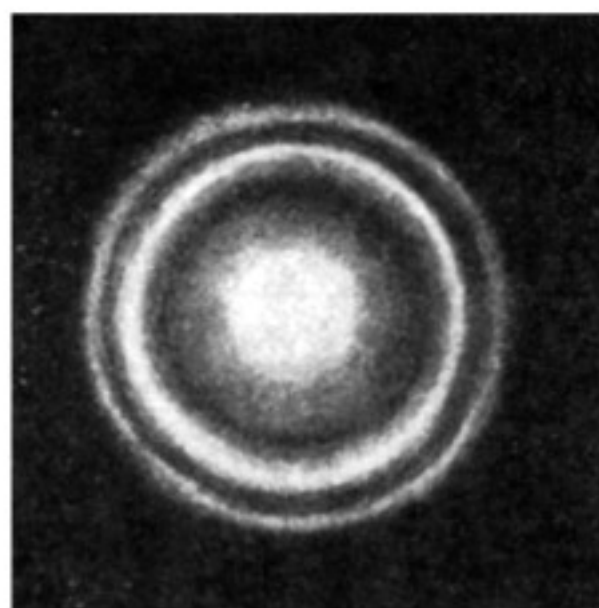


Рис. 70. Рентгенограмма
микрокристаллической
структуры

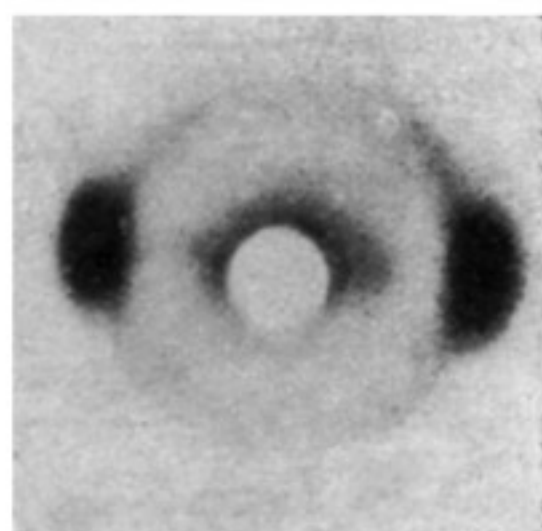


Рис. 71. Фазер-диаграм-
ма волокна полиамида

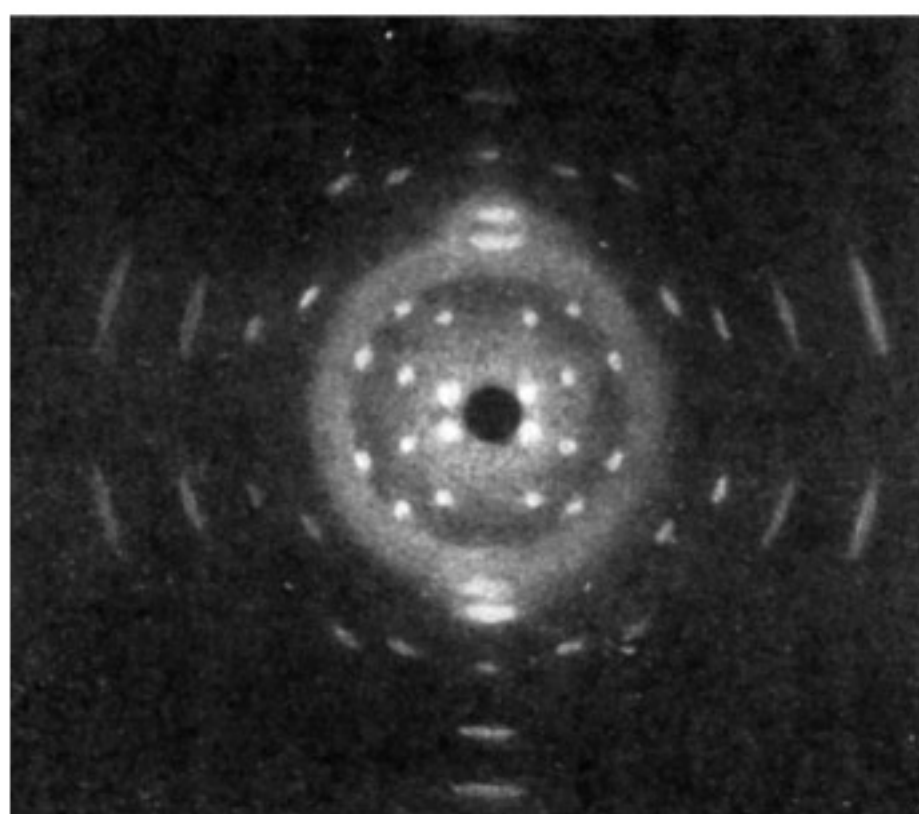


Рис. 72. Фазер-диаграмма волокна полиэфира

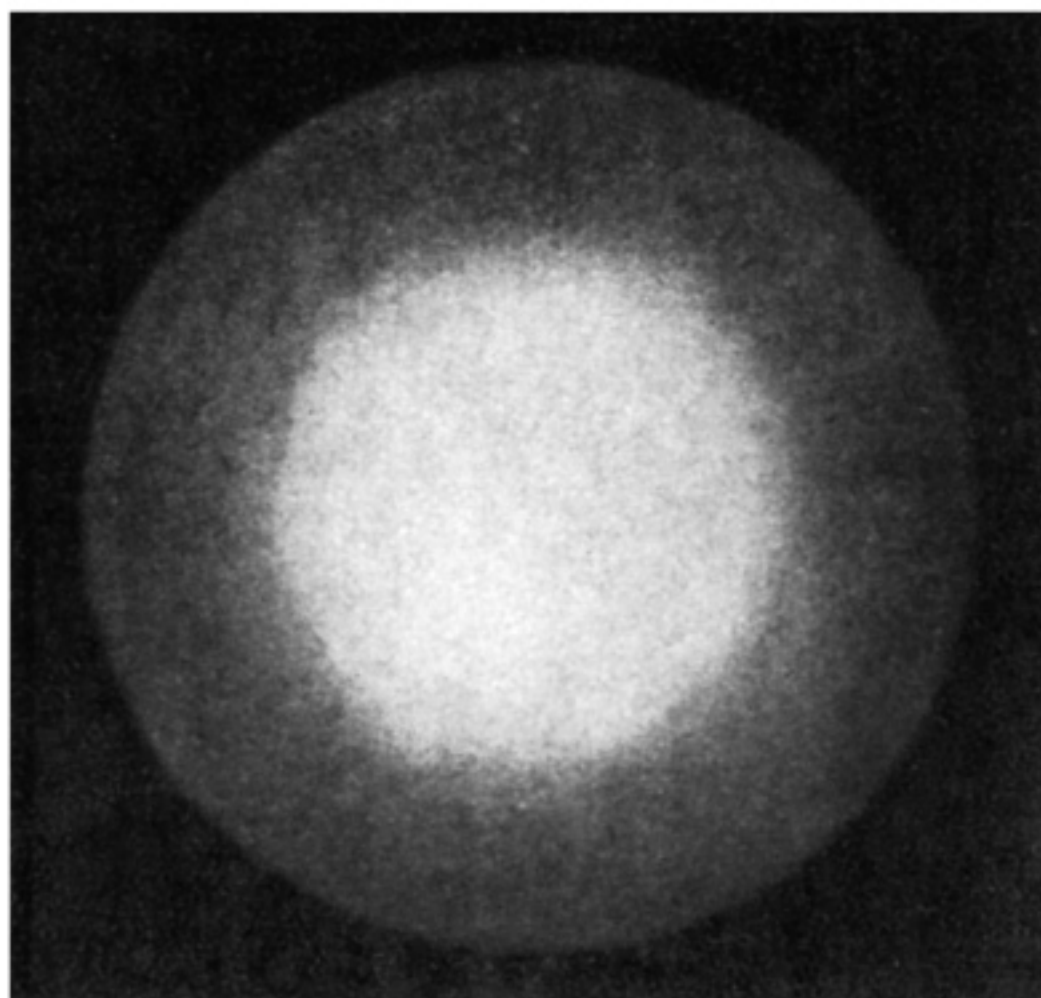


Рис. 73. Рентгенограмма аморфного вещества (жидкости)

генограммах. Тем самым они показали ошибочность прежних взглядов на микрокристаллическую структуру целлюлозы.

Каргин и Михайлов⁹⁷ доказали, что указанная жидкостная структура целлюлозы соответствует ее равновесному состоянию. Ориентированное вязкозное волокно с течением времени самопроизвольно теряет свою ориентацию.

В дальнейших работах Каргина и Лейпунской⁹⁸ приводятся дополнительные доказательства этих взглядов, а также указания на аморфность структуры натурального каучука, желатины и глиадина.

Каргин и Слонимский⁹⁹ показали, что пленки из фиброина натурального шелка в равновесном состоянии имеют также жидкостную структуру.

Натуральный каучук и многие виды синтетических каучуков в равновесном состоянии имеют жидкостную структуру. Однако медленное замораживание или растяжение каучука связаны с фазовым переходом; рентгенограмма и электронограмма растянутого каучука соответствуют кристаллической структуре.

Таблица периодов идентичности, составленная на основании рентгенограмм различных высокомолекулярных соединений, приведена на стр. 263.

Л и т е р а т у р а

1. В. А. К а р г и н, в сборнике «Советская химия за 25 лет», изд. АН СССР, 1945, стр. 167; А. П. А л е к с а н д р о в, Ж. техн. физ. 9, 1249 (1939); Д. Л. Т а л м у д, Усп. хим. 13, 35 (1944); С. К. Б р е с л е р, Я. И. Ф р е н к е л ь, Ж. эксп. теор. физ. 9, 1094, (1939); Acta phys. Chim. URSS 11, 485 (1939); Г. Л. С л о н и м с к и й, в сборнике «Конспект лекций по высокомолекулярным соединениям», разд. I, стр. 15—44; В. А. К а р г и н, Н. В. М и х а й л о в, Acta phys. Chim. URSS 11, 343 (1939); В. В. К о р ш а к, С. Р. Р а ф и к о в, Введение к изучению высокомолекулярных соединений, изд. АН СССР, 1946, стр. 113—114.
2. В. В. К о р ш а к, С. Р. Р а ф и к о в, Введение к изучению высокомолекулярных соединений, изд. АН СССР, 1946, стр. 48—61.
3. H. R. S i m o n d s, E. E l l i s, Handbook of Plastics, N. Y., 1945, стр. 740—743.
4. C. B i r b a u m, Metal-Progress 18, 42 (1930); H. C h a s e, Brit. Plastics 4, 338 (1933).
5. В. Г и л л е б р а н д, Г. Л е н д е л ь, Практическое руководство по неорганическому анализу, ОНТИ, 1937, стр. 640.
6. W i l s o n, Chem. Anal. 24, 23 (1918).
7. В. Б е т г е р, Основы качественного анализа, М.—Л., стр. 321.
8. P. J. E l w i n g, W. B. L i g e t t, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 14, 449 (1942); K i k u b a l l, T u t t s, Anal. Chem. 19, 150 (1947).

9. Н. Н. Собрвин, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 2, 181 (1930).
10. Н. Вагнер, Н. Ширмер, Farben-Ztg. 43, 131, 157 (1938).
11. Г. Мейер, Анализ и определение строения органических соединений, ОНТИ, 1937.
12. Бергманн, Масхетер, Ber. 63, 316, 2304 (1930).
13. В. А. Замятина, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН 480, 1945.
14. Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ, Л., 1935.
15. Наворт, Ber. 65, 43 (1932); J. Chem. Soc., 2270 (1932).
16. W. H. Carothers, Van Natta, J. Am. Chem. Soc. 55, 4715 (1932).
17. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, Введение к изучению высокомолекулярных соединений, изд. АН СССР, 1946, стр. 15.
18. П. П. Шорыгин, Химия углеводов, ОНТИ, 1938.
19. C. L. A. Schmidt, The Chemistry of the Amino Acids and Proteins, II Ed., 1945.
20. Skraup, König, Mon. 22, 1011 (1901).
21. Н. Д. Зелинский, В. С. Садинов, Biochem. Z. 137, 397, 401 (1923); 138, 156 (1923); 141, 97 (1923); 142, 30 (1924).
- 21a. Н. Д. Зелинский, Н. И. Гаврилов, Вестник Моск. ун-та 7, 57 (1947); Н. И. Гаврилов, А. В. Коперина, ЖОХ 17, 355 (1947).
22. П. П. Шорыгин, Ber. 56, 176 (1923); 57, 1627 (1924).
23. Н. Н. Шорыгина, Труды первой и второй конференций по высокомолекулярным соединениям, 1945, стр. 30.
24. Koithner, Mon. 15, 679 (1894).
25. H. Staudinger, A. Steinhöfer, Ann. 517, 30 (1935).
26. Midgley, Henne, Leicester, J. Am. Chem. Soc. 58, 1961 (1936).
27. F. Hahn, M. Macht, D. Fletcher, Ind. Eng. Chem. 37, 526 (1945).
28. E. W. Fausett, R. O. Gibson, J. Chem. Soc., 386 (1934).
29. А. Ватинов, П. Кобеко, Ф. Марей, Ж. физ. хим. 16, 106 (1942).
30. G. M. Klinl, Mod. Plastics 24, 11, 129 (1947).
31. Е. Н. Полозкин, С. И. Апевалкин, Л. В. Готовкина, Ж. резин. пром. 12, 829 (1942).
32. I. B. Prettuman, Ind. Eng. Chem. 34, 1294 (1942).
33. А. И. Лазарев, М. Ф. Сорокин, Химич. промышл., № 5, 20 (1947).
34. W. T. Miller, A. L. Dittman, R. L. Ehrenfeld, M. Prober, Ind. Eng. Chem. 39, 333 (1947).
35. Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ, Л., 1935, стр. 293.
36. И. Кнунянц, З. Роговин, Ю. Рымашевская, Э. Хайт, ЖОХ 17, 987 (1947).
37. H. Staudinger, A. Reiner, Helv. Chim. Acta 7, 26 (1924).
38. K. Harries, Ber. 37, 2708 (1904); 38, 1195 (1905); Ann. 406, 173 (1914); Ber. 48, 863 (1915).
39. С. В. Лебедев, ЖРФХО 41, 1818 (1909); 42, 726 (1940); 43, 1124 (1911).

40. А. Я. Якубчик, В. М. Жабина, А. Е. Мальцева, Синт. каучук 4, 6, 50 (1935).
41. K. Ziegler, K. Bähr, Ann. 473, 57 (1929); Ber. 61, 253 (1928); K. Ziegler, H. Grimm, H. Willer, Ann. 542, 90 (1940).
42. J. E. Field, D. E. Woodford, S. D. Gehman, J. Applied Phys. 17, 386 (1946).
43. R. Hill, J. R. Lewis, J. L. Simonsen, Trans. Far. Soc. 35, 1067 (1939).
44. А. Л. Клебанский, В. Г. Васильева, J. prakt. Chem. 144, 251 (1936).
45. W. H. Carothers, J. Williams, A. M. Collins, J. E. Kirby, J. Am. Chem. Soc. 53, 4203 (1931).
46. И. Губен, Методы органической химии, М. 1935, т. III, вып. 3, стр. 59—108.
47. H. Staudinger, K. Frey, W. Stark, Ber. 60, 1782 (1927); H. Staudinger, A. Schwalbach, Ann. 488, 8 (1931).
48. C. S. Marvel, Depoon, J. Am. Chem. Soc. 60, 1045 (1938); И. П. Лосев, М. Д. Тростянская, ЖОХ 17, 122 (1947).
49. В. В. Коршак, В. А. Замятина, ЖПХ 14, 809 (1941); Изв. АН СССР, ОХН, 107 (1946).
50. H. Staudinger, Schneiders, Ann. 541, 151 (1939).
51. C. S. Marvel, J. N. Sampel, M. F. Roy, J. Am. Chem. Soc. 61, 3241 (1939).
52. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Изв. АН СССР, ОХН, 110, (1946).
53. Chalmers, Canad. J. Res. 7, 472 (1932).
54. В. В. Коршак, В. А. Замятина, ЖОХ 15, 950 (1945).
55. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, А. В. Харчевникова, ДАН 56, 170 (1947); ЖОХ 18, 189 (1948).
56. Б. Каган, Н. Сухарева, Ж. резин. пром. 11, 46 (1934).
57. Jackson, Hudson, J. Am. Chem. Soc. 59, 2049 (1937).
58. F. S. Leutner, P. J. Flory, J. Polymer Sci. 2, 37 (1947).
59. A. D. McLaren, R. J. Davis, J. Am. Chem. Soc. 68, 1134 (1946).
60. C. S. Marvel, Cowan, там же 61, 3156 (1939).
61. C. S. Marvel, C. L. Levesque, там же 61, 3234 (1939).
62. И. И. Остромысленский, ЖРФХО 44, 204 (1912).
63. H. Staudinger, M. Brunner, N. Feist, Helv. Chem. Acta 13, 805 (1930).
64. C. S. Marvel, C. L. Levesque, J. Am. Chem. Soc. 60, 280 (1938).
65. Hunt, C. S. Marvel, там же 57, 1691 (1935).
66. Glavis, Ryden, C. S. Marvel, там же 59, 707 (1937).
67. М. И. Батуев, ДАН 52, 5 (1946).
68. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, Введение к изучению высокомолекулярных соединений, изд. АН СССР, 1946, стр. 51.
69. И. Н. Путилова, Усп. хим. 8, 75 (1939).
70. Г. С. Ландсберг, Усп. хим. 1, 75 (1932).
- 70a. Н. В. Кольрауш, там же 3, 1001 (1934).
71. R. Signer, Weiler, Helv. Chim. Acta 15, 649 (1932).
72. S. Gehman, Osterhoff, J. Am. Chem. Soc. 57, 1382 (1935); 58, 215 (1936).
73. C. Weber, Ber. 35, 1947 (1902); 36, 3108 (1903).

74. H. S t a u d i n g e r, Helv. Chim. Acta 5, 785 (1922).
75. С. Медведев, А. Гантхамер, Acta Phys. Chim. 16, 1 (1942).
76. S a n n i e, V. P o r e m s k i, С. г. 2073 (1939); K. W. F. K o h l -
g a u s c h, R. S e k a, Z. phys. Chem. 43, 355 (1939).
77. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, ДАН 56, 597 (1947).
78. В. Л. Карпов, Д. И. Лейпунская, сборник «Высокомолекулярные соединения» 6, 3 (1946).
79. G. H e r z b e r g, Infrared spectra of polyatomic molecules, N. Y., 1945.
80. R. B. B a r n e s, U. L i d d e l, V. Z. W i l l i a m s, Ind. Eng. Chem. 15, 659 (1943).
81. H. W. T h o m p s o n, P. T o r t i n g t o n, Proc. roy. Soc. 184, 9963 (1945).
82. H. W. T h o m p s o n, Trans. Far. Soc. 41, 184, 246 (1945).
83. R. B. B a r n e s, U. L i d d e l, V. Z. W i l l i a m s, Ind. Eng. Chem. 15, 83 (1943).
84. Ю. Я. Михайленко, Усп. хим. 16, 443 (1947).
85. В. Генри, Количественное определение ультрафиолетовых спектров абсорбции в растворах органических веществ. Справ. физ.-хим. и техн. величин. Техн. энц. 9, 157 (1932).
86. Б. Я. Свешников, ЖПХ 13, 768 (1940).
87. О. Н. Сеткина, Ж. опт. мех. пром. 9 (1940).
88. П. П. Шорыгин, Усп. хим. 13, 90 (1944).
89. C. S. M a r v e l, D e n o n, J. Am. Chem. Soc. 60, 1045 (1938).
90. C. S. M a r v e l, I. N. S a m p e l, M. F. R o y, там же 61, 3241 (1939).
91. C. S. M a r v e l, C o w a n, там же 61, 3156 (1939).
92. E. I. M e c h a n, T. D. P a r k s, H. A. L a i t i n e n, J. Polymer Sci, 1, 247 (1946).
93. К а т ц, Рентгенография коллоидов и тканей, ОНТИ, 1937; Ф. Е. Х а -
р а д ж а, Рентгенотехника, 1938; Г. С. Ж д а н о в, Основы рентгеновского структурного анализа, 1940; А. К. Т р а п е з н и -
к о в, Основы рентгенографии, 1933; Р. Г л о к к е р, Рентгеновские лучи и испытание материалов, 1932; Г. М а р к, В и р л ь, Диффракция электронов, ГТИ, 1932.
94. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, В. Замятин, Acta phys. Chim. 21, 723 (1946).
95. S. R. F u l l e r, Chem. Rev. 26, 160 (1940).
96. В. Каргин, В. Карпов, Э. Пинскер, Acta phys. Chim. 8, 646 (1937).
97. В. Каргин, Н. Михайлов, Ж. физ. хим. 14, 195, 1940, 205 (1940).
98. В. А. Каргин, Д. И. Лейпунская, там же 14, 312 (1939); 15, 10 (1941).
99. В. Каргин, Г. Слонимский, Ж. физ. хим. 15, 1022 (1941).
100. H. M a r k, Ber. 59, 2996 (1926); K. H. M e y e r, H. M a r k, Ber. 61, 593 (1928); 63, 1936 (1930).

Глава VI

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1. ПОНЯТИЕ О МОЛЕКУЛЕ И МОЛЕКУЛЯРНОМ ВЕСЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Молекулярным весом индивидуального органического соединения называется суммарный вес (в единицах атомного веса) всех атомов, входящих в химическую молекулу, связь между которыми в молекуле осуществлена за счет сил главных валентностей. Молекулярный вес такой молекулы может быть найден путем определения ее функциональных групп или путем физических методов исследования.

Для высокомолекулярных соединений понятие о молекуле и молекулярном весе имеет некоторые особенности, вытекающие из их качественного отличия от низкомолекулярных органических соединений; главные из этих особенностей следующие:

1. Под молекулой высокомолекулярного соединения следует понимать материальную частицу, в которой связи между отдельными атомами осуществлены за счет сил главных валентностей. У некоторых исследователей отсутствует четкое разграничение между понятием о молекуле высокомолекулярного вещества и ассоциированными роями или мицеллами, которые временно возникают в конденсированных фазах или в концентрированных растворах.

2. Взятый для исследования природный или синтетический высокомолекулярный продукт всегда представляет собой полидисперсную смесь молекул с различным молекулярным весом в зависимости от условий выделения или синтеза. Для таких полидисперсных смесей макромолекул найденный тем или иным способом молекулярный вес является некоторой средней величиной, имеющей различные значения для одного и того же

продукта в зависимости от способа определения. Степень этих расхождений зависит от степени полидисперсности продукта.

3. Имеется целая группа высокомолекулярных соединений, для которых понятие молекула и молекулярный вес теряют свой общепринятый смысл. К этой группе высокомолекулярных веществ можно отнести органические вещества, которые по современным представлениям имеют трехмерную пространственную структуру и не способны растворяться или расплавляться без разрыва химических связей между атомами (алмаз, графит, вулканизированный каучук, конденсационные смолы в стадии «С», сополимеры виниловых соединений с диаллиловыми эфирами т. п.).

Попытка определения молекулярного веса этих веществ бесполезна, так как величина молекулы обуславливается исключительно степенью механического раздробления, а химические и механические свойства продукта зависят от химической природы входящих в них атомов и от природы связей, существующих между отдельными атомами и между отдельными звеньями, входящими в такую сложную молекулу.

Поэтому характеристика высокомолекулярных веществ по их молекулярному или частичному весу может относиться лишь к таким продуктам, которые растворяются без разрыва химической связи между атомами, входящими в молекулу, т. е. к соединениям линейной или разветвленной структуры, вне зависимости от формы частиц (вытянутая или глобулярная).

Определение молекулярных весов или степени полимеризации высокомолекулярных соединений, наряду с исследованием их химической природы и формы частиц, является необходимым условием их изучения, так как ряд важнейших свойств высокомолекулярных веществ находится в тесной связи с величиной молекулы (см. гл. I). Поэтому весьма существенно знать, насколько найденное тем или иным методом значение среднего молекулярного веса отражает величину части молекул, обуславливающих основные свойства данной полимергомологической смеси. Так, например, согласно взглядам Каро-зерса¹, способность образовывать волокна и пленки появляется лишь тогда, когда длина макромолекулы достигает 1000Å и более.

Нередко исследователи ограничиваются определением молекулярных весов одним каким-либо методом, приходя в результате этого к ложному выводу о ходе того или иного синтеза высокомолекулярных соединений или к неверным представлениям о структуре природных или синтетических соеди-

нений. Эти ошибки чаще всего возникают вследствие того, что данные какого-нибудь физико-химического метода исследования принимаются без надлежащей проверки химическими методами (например, прежние исследования каучука, исследования целлюлозы и др.).

Известно, что для низкомолекулярных органических соединений определение молекулярного веса физическими методами служит лишь для подтверждения данных о брутто-формуле, полученных в результате всестороннего химического анализа.

Для большинства органических соединений величина молекулярного веса, найденная криоскопическим или другим физическим методом, отвечает величине устойчивой химической молекулы, связь между атомами которой осуществлена за счет сил главных валентностей. Однако для некоторых соединений, как, например, карбоновых кислот, при криоскопическом определении молекулярного веса в бензоле получается удвоенная величина молекулярного веса. Тем не менее, ясно, что молекулярный вес кислоты соответствует не весу ассоциированной частицы, а весу химической молекулы, найденному, например, анализом солей или другими химическими методами.

При характеристике молекулярного веса высокомолекулярного вещества тем или иным методом исследователя могут интересовать следующие вопросы, в зависимости от поставленной цели:

- 1) определение средней величины растворенных частиц или молекул, степени полимеризации или числа членов в основной цепи;
- 2) характеристика степени полидисперсности;
- 3) выяснение вопроса, выражают ли найденные значения среднюю величину отдельных молекул или агрегатов молекул;
- 4) насколько полно характеризуют найденные значения основную часть полимергомологической смеси.

Метод определения молекулярного веса выбирается в зависимости от поставленной задачи. Безусловно, для выяснения всех поставленных вопросов нельзя ограничиться определением молекулярного веса одним каким-нибудь методом, а должна быть проведена тщательная всесторонняя характеристика продукта. При этом необходимо считаться с тем, насколько данные методы доступны для осуществления в обычной лабораторной практике. Это обстоятельство важно для характеристики тех продуктов, которые производятся в массовом масштабе, особенно если избранный метод служит одним из звеньев контроля производства.

Прежде чем подойти к изложению и оценке различных методов определения молекулярных весов, мы более подробно остановимся на тех особенностях высокомолекулярных соединений, которые могут оказать влияние на результат определения, и на некоторых принципиальных сторонах подхода к решению этой сложной задачи.

2. ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Как было указано выше, синтетические высокомолекулярные вещества в зависимости от условий получения и очистки большей частью являются смесью полимергомологов одинакового типа строения, но с различным молекулярным весом. То же самое относится и к большинству природных продуктов и их производным.

Степень полидисперсности весьма существенно отражается на средней величине молекулярного веса, найденного тем или иным методом. Поскольку речь идет о средней величине, то естественно, что абсолютное значение целиком определяется методом усреднения (средняя арифметическая, средняя геометрическая и тому подобные величины).

Предложена ^{2,3} следующая количественная характеристика соотношения различных средних значений молекулярных весов, установленных различными методами для одного и того же продукта, являющегося смесью полимергомологов.

Различают три вида средних значений молекулярного веса.

1. «Численная» средняя величина — \bar{M}_n , т. е. молекулярный вес, отнесенный к числу частиц. Может быть найдена осмотическим, криоскопическим, эбулиоскопическим или химическим методом:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum M_x N_x}{\sum N_x} \quad (1)$$

где M_x — молекулярный вес частиц, состоящих из x -звеньев,
 N_x — число частиц, состоящих из x -звеньев.

2. «Весовая» средняя величина — \bar{M}_w , т. е. молекулярный вес, отнесенный к весу растворенных частиц. Может быть найдена из вискозиметрических измерений

$$\bar{M}_w = \frac{\sum M_x^2 N_x}{\sum M_x N_x} \quad (2)$$

3. «Взвешенная» средняя величина — \bar{M}_z , которая может быть найдена исследованием седиментационного равновесия в ультрацентрифуге:

$$\bar{M}_z = \frac{\sum M_x^3 N_x^2}{\sum M_x^2 N_x} \quad (3)$$

Флори⁴ различает среднюю величину \bar{M}_{rms} , равную корню квадратному из «весового» значения молекулярного веса, которая получается при определении вязкости растворов, тогда как средняя весовая — из определения вязкости жидкостей (расплавленных полимеров).

Игнорирование влияния полидисперсности при определении тем или иным методом может привести к неправильной характеристике исследуемого объекта. Например, согласно статистическим вычислениям Флори^{4,5}, молекулярные веса поликонденсатов могут быть выражены в зависимости от степени завершенности реакции поликонденсации p . Если в уравнения (1), (2) и (3) подставить значения N_x из уравнения (16) (гл. IV, стр. 221), а вместо M_x равную ей величину xM_0 (где M_0 — вес отдельных звеньев, а x — степень поликонденсации), то после преобразования получается:

$$\bar{M}_n = \frac{M_0}{1-p}; \quad (4)$$

$$\bar{M}_w = \frac{M_0(1+p)}{1-p}; \quad (5)$$

$$\bar{M}_z = \frac{M_0(1+4p+p^2)}{1-p}, \quad (6)$$

а среднее «полустепенное» значение

$$\bar{M}_{rms} = \frac{M_0(1+p)^{1/2}}{1-p}. \quad (7)$$

Таким образом, для данного случая:

$$\bar{M}_n : \bar{M}_{rms} : \bar{M}_w : \bar{M}_z = 1 : (1+p)^{1/2} : (1+p) : \frac{(1+4p+p^2)}{(1+p)}. \quad (8)$$

Если степень завершенности реакции поликонденсации $p=0,9$, то, согласно вышеизложенному, получается:

$$\bar{M}_n = \frac{M_0}{0.1} = 10 M_0; \quad (4')$$

$$\bar{M}_{rms} = \frac{1.38 M_0}{0.1} = 13.8 M_0; \quad (7')$$

$$\bar{M}_w = \frac{1.9 M_0}{0.1} = 19 M_0; \quad (5')$$

$$\bar{M}_z = \frac{5.41 M_0}{0.19} = 28.5 M_0. \quad (6')$$

При $p=0$, т. е. до начала реакции, все значения среднего молекулярного веса равны между собой, а при $p=1$ отношение $\bar{M}_n : \bar{M}_{rms} : \bar{M}_w : \bar{M}_z$ приближается к $1 : 1.4 : 2 : 3$.

Другой пример показывает, насколько различное представление о среднем молекулярном весе дают два метода, если результат одного зависит только от числа растворенных частиц, а результат другого — от весового соотношения разных фракций. Если продукт представляет смесь из 90% вес. ч. с молекулярным весом 10 000 и из 10% вес. ч. с молекулярным весом 1000 (примесь низкомолекулярной фракции или посторонних веществ), то, подсчитав по формулам⁶

$$\bar{M}_n = \frac{1}{\sum \frac{f_x}{M_x}} \quad (9)$$

и

$$\bar{M}_w = \sum f_x M_x, \quad (10)$$

где f_x — весовое соотношение фракций (при этом $\sum f_x = 1$), а M_x — молекулярный вес отдельных компонентов, получается численное среднее значение молекулярного веса $\bar{M}_n = 5250$, а весовое среднее значение $\bar{M}_w = 9100$. Очевидно, что свойства данного высокомолекулярного продукта будут определяться содержащимися в нем 90% продукта с молекулярным весом 10 000, а не низкомолекулярной примесью.

Для монодисперсного продукта все средние значения молекулярного веса равны между собой:

$$\bar{M}_n = \bar{M}_w = \bar{M}_z.$$

Для полидисперсного продукта численное значение всегда меньше весового, так как при данной степени завершенности реакции значение \bar{M}_w растет с повышением полидисперсности. Чем больше разность между молекулярными весами отдельных фракций смеси и чем больше относительная доля этих фракций, тем больше должно быть отношение \bar{M}_w/\bar{M}_n . Поэтому указанное отношение можно принять в качестве показателя или коэффициента полидисперсности.

Ниже рассмотрено несколько случаев отношений между весовыми и численными значениями молекулярных весов (табл. 54), т. е. величины коэффициента полидисперсности бинарных смесей, взятых в различных соотношениях.

Таблица 54

Отношение между весовыми и численными значениями молекулярных весов для бинарных смесей полиамидов

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

Из приведенной таблицы видно, что при незначительных количествах ($\sim 1\%$) примеси другой фракции, молекулярный вес которой ниже в 10 раз, коэффициент полидисперсности близок к единице. При увеличении разницы в молекулярных весах фракций и при увеличении относительного количества низкомолекулярного компонента коэффициент полидисперсности резко увеличивается. Таким образом, сравнивая величины молекулярных весов, полученных двумя различными методами, можно судить о степени полидисперсности продукта.

Аналогичные случаи нередко имеют место на практике. Например, продукты конденсации фенола и формальдегида очень трудно очистить от примесей фенола, формальдегида и воды, поэтому при криоскопическом определении молекулярного веса продукта конденсации получаются заниженные средние величины. Следовательно, данные методов, результат которых зависит от числа частиц, без учета степени полидисперсности, приводят к неправильным заключениям.

Трудность очистки высокомолекулярных веществ от низкомолекулярных примесей, в частности от следов мономера и растворителей, заставляет особенно осторожно подходить к оценке полученных результатов. Главным образом это относится к тем методам, результат которых определяется числом растворенных частиц.

Рафиковым, Коршаком и Челноковой⁷ была проверена справедливость формул (9) и (10) для расчета средних численных и весовых значений молекулярного веса смесей полиэфиров в зависимости от фракционного состава.

Для этой цели были взяты две узкие фракции полиэфиров. Одна была получена из адипиновой кислоты и этиленгликоля (полиэфир «А») с молекулярным весом по вязкости $\bar{M}_w = 590$, по карбоксильным группам $\bar{M}_n = 450$; вторая — представляла собой полиэфир из адипиновой кислоты и декаметиленгликоля (полиэфир «Б») с $\bar{M}_w = 5000$, $\bar{M}_n = 5200$. Результаты вискозиметрического и химического определений молекулярных весов смесей с различным содержанием указанных фракций приведены в табл. 55.

Таблица 55

Сравнение вискозиметрического и химического определений молекулярных весов смесей полиэфиров

Состав смеси в %		Вычислено			Найдено		
«А»	«Б»	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n
00	100	—	—	0.96	5 000	5 200	0.96
10	90	4 600	2 540	1.81	4 700	2 560	1.83
28.4	71.6	3 800	1 440	2.64	3 950	1 350	2.93
50.0	50.0	2 800	830	3.38	2 930	810	3.60
74	26	1 650	580	2.85	1 790	580	3.09
100	00	—	—	1.31	590	450	1.31

Как видно из табл. 55, экспериментальные величины близко совпадают с вычисленными по формулам (1) и (2). Следовательно, эти формулы справедливы для расчета зависимости средних значений молекулярного веса от фракционного состава.

Для большей наглядности данные табл. 55 изображены на графике по обычному для бинарных смесей способу (рис. 74).

Как показывает рис. 74, средний молекулярный вес смеси, определенный по вязкости (\bar{M}_w), понижается линейно с увеличением содержания низкомолекулярной фракции.

Напротив, молекулярный вес, определенный по концевым группам (\bar{M}_n), резко падает в присутствии уже небольших количеств (5—10%) низкомолекулярной фракции.

Указанная закономерность справедлива также для сложных смесей полиэфиров.

Для иллюстрации этого положения приведена табл. 56, в которой сопоставлены найденные и вычисленные средние значения \bar{M}_w и \bar{M}_n для сложных нефракционированных смесей полиэфиров, при различных значениях коэффициента полидисперсности. Данные взяты из наших опытов.⁷

Вычисление среднего молекулярного веса для смесей проводилось по формулам (9) и (10) на основании определения молекулярных весов отдельных фракций вискозиметрическим, криоскопическим и химическим методами.

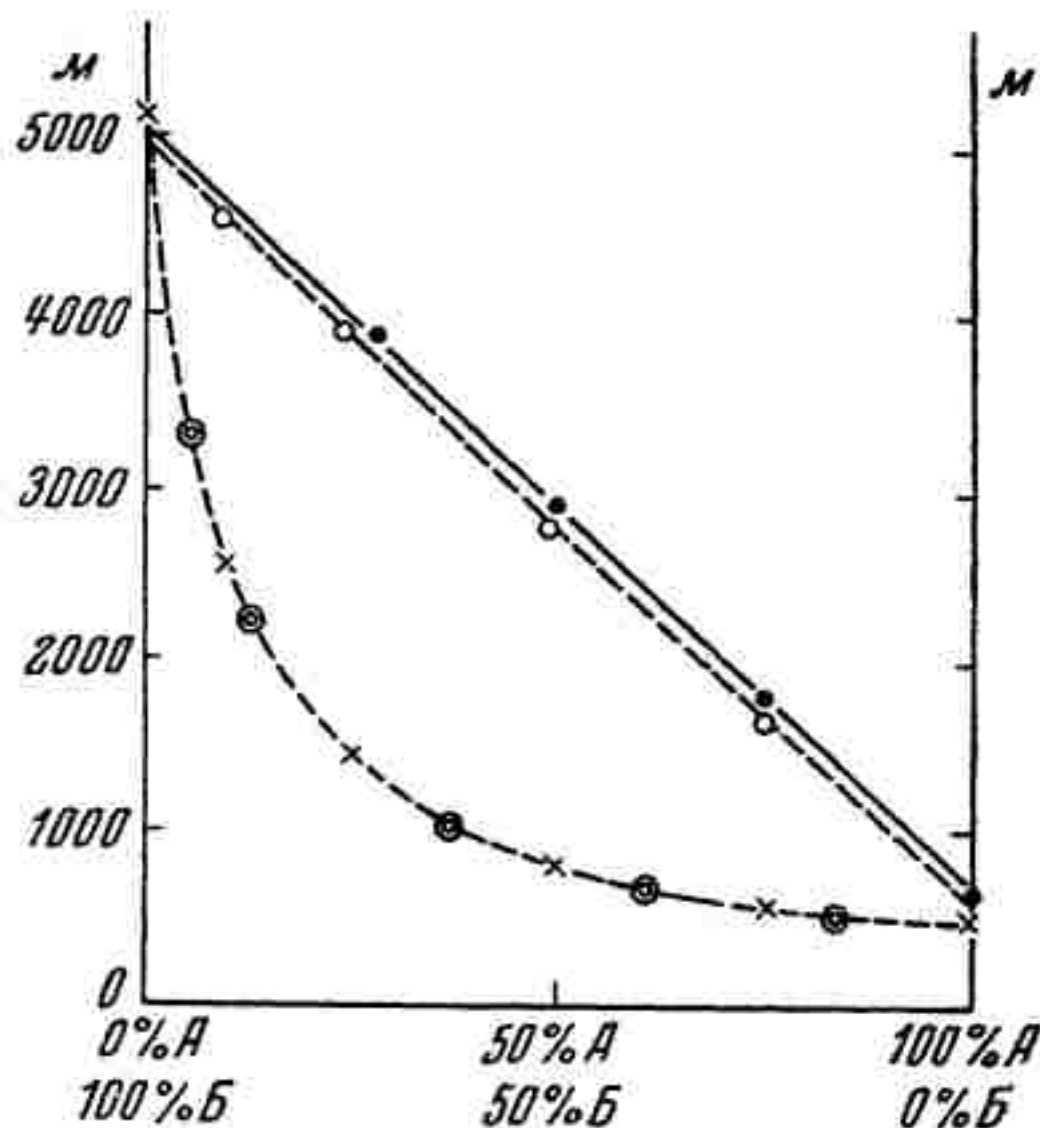


Рис. 74. Средние весовые и численные значения молекулярного веса для смесей полимергомологов (полиэфиров)

—●— \bar{M}_w вычислено; —○— \bar{M}_w найдено;
—⊙— \bar{M}_n вычислено;
—×— \bar{M}_n найдено

Таблица 56

Сравнение найденных и вычисленных значений молекулярных весов для сложных нефракционированных смесей полиэфиров

\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_w		\bar{M}_n	
	найдено	вычислено для смеси	найдено	вычислено для смеси
1.66	700	620	420	410
1.65	930	860	560	600
1.23	1 550	1 600	1 200	1 240
1.02	2 240	2 080	2 240	2 300
1.05	4 200	4 330	4 100	3 860

Как видно из таблицы, расхождение между найденными и вычисленными значениями не превышает 10%, т. е. находится в пределах ошибки опыта.

Таким образом, сравнение данных, полученных различными методами (один из которых позволяет получить значение \bar{M}_w , а другой \bar{M}_n), дает возможность правильно определить средний молекулярный вес нефракционированных продуктов.

Следует еще раз подчеркнуть, что причину расхождения между найденными средними величинами молекулярного веса не следует искать в наличии разветвленных структур или свернутости молекул. Как показывают рассмотренные примеры, эти расхождения могут являться следствием полидисперсности продукта.

Для установления зависимости между значениями, получаемыми разными методами, а также установления эмпирических констант, необходимых при вискозиметрических определениях, следует работать с тщательно фракционированными продуктами. Поэтому ниже несколько подробнее рассмотрены работы, посвященные фракционированию высокополимеров. Ознакомление с методикой фракционирования необходимо и для изучения влияния степени полидисперсности на механические свойства различных полимеров. Изучение кинетики полимеризации и поликонденсации без применения тщательного фракционного разделения получающихся продуктов также является неполноценным.

3. РАЗДЕЛЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ФРАКЦИИ

Высокомолекулярные соединения, даже очищенные от примесей разного характера, не являются индивидуальными веществами, а обычно представляют собой смесь молекул различной величины, т. е. являются смесью полимергомологов. Полимергомологи одинаковы или весьма близки по химическому составу; принцип их построения (линейные или разветвленные молекулы, характер концевых групп и т. д.) обычно также является одинаковым.

Разделение смеси молекул различной величины, близких по строению и составу, представляет весьма сложную задачу даже для низкомолекулярных продуктов, для которых разница в физических свойствах отдельных представителей значительна. Для высокомолекулярных соединений разница в физических свойствах индивидуальных представителей ничтожна и, кроме того, задача разделения осложняется невозможностью применения обычных методов органической химии (как фракционная разгонка, кристаллизация и возгонка). Поэтому многими исследователями делаются попытки найти иные, специальные, методы разделения высокомолекулярных соединений, и количество теоретических и экспериментальных работ, посвященных вопросам фракционирования, все возрастает. Обзор этих работ был опубликован недавно.⁸

Фракционирование высокомолекулярных соединений является основным критерием для суждения о физической гетерогенности высокополимеров и находит широкое применение в лабораторной практике. Методы фракционирования разработаны достаточно хорошо и по данным ряда исследователей позволяют получать воспроизводимые результаты.⁹⁻³⁶ Все известные методы фракционирования позволяют получить лишь узкие фракции, а не индивидуальные вещества, в обычном, принятом в органической химии, смысле. Кривая распределения внутри фракции зависит от условий опыта.

Для узких фракций средние значения молекулярных весов, найденных различными методами, лишь незначительно отличаются друг от друга.

По принципу разделения современные методы фракционирования можно разбить на следующие группы (табл. 57).

Первые три метода основаны на разной растворимости продуктов с различным молекулярным весом.²⁹ Как известно, для данного полимергомологического ряда потенциальная

Принципы фракционирования высокополимеров

Метод	Принцип разделения на фракции
Принцип основного разделения на фракции: 1) фракционное осаждение а) добавкой осадителя б) понижением температуры 2) фракционное растворение а) с изменением состава растворителя б) с изменением температуры в) по скорости диффузии 3) распределение между двумя не- смешивающимися растворителями 4) хроматографическая адсорбция 5) ультрацентрифугирование 6) ультрафильтрация 7) молекулярная перегонка	Растворимость понижается с увеличением молекулярного веса Скорость диффузии понижается с увеличением молекулярного веса Коэффициент распределения зависит от молекулярного веса Лучше адсорбируются большие молекулы Скорость седиментации повышается с повышением молекулярного веса Эффект просеивания В данном гомологическом ряду большие молекулы менее летучи

энергия молекул полимера возрастает пропорционально молекулярному весу. Распределение молекул вещества между двумя жидкими фазами происходит вследствие наличия разности потенциальной энергии. Большие молекулы обладают меньшей потенциальной энергией (большая теплота растворения) и переходят в осадок, а молекулы с меньшим молекулярным весом остаются в растворе. Распределение подчиняется уравнению:

$$\frac{c_1}{c_2} = e^{\frac{p^*}{RT}}, \quad (11)$$

где c_1 и c_2 — концентрации веществ в соответствующих фазах;
 p — степень полимеризации;
 ϵ — внутренняя энергия структурной единицы (характерна для данного вещества и растворителя и не зависит от молекулярного веса).

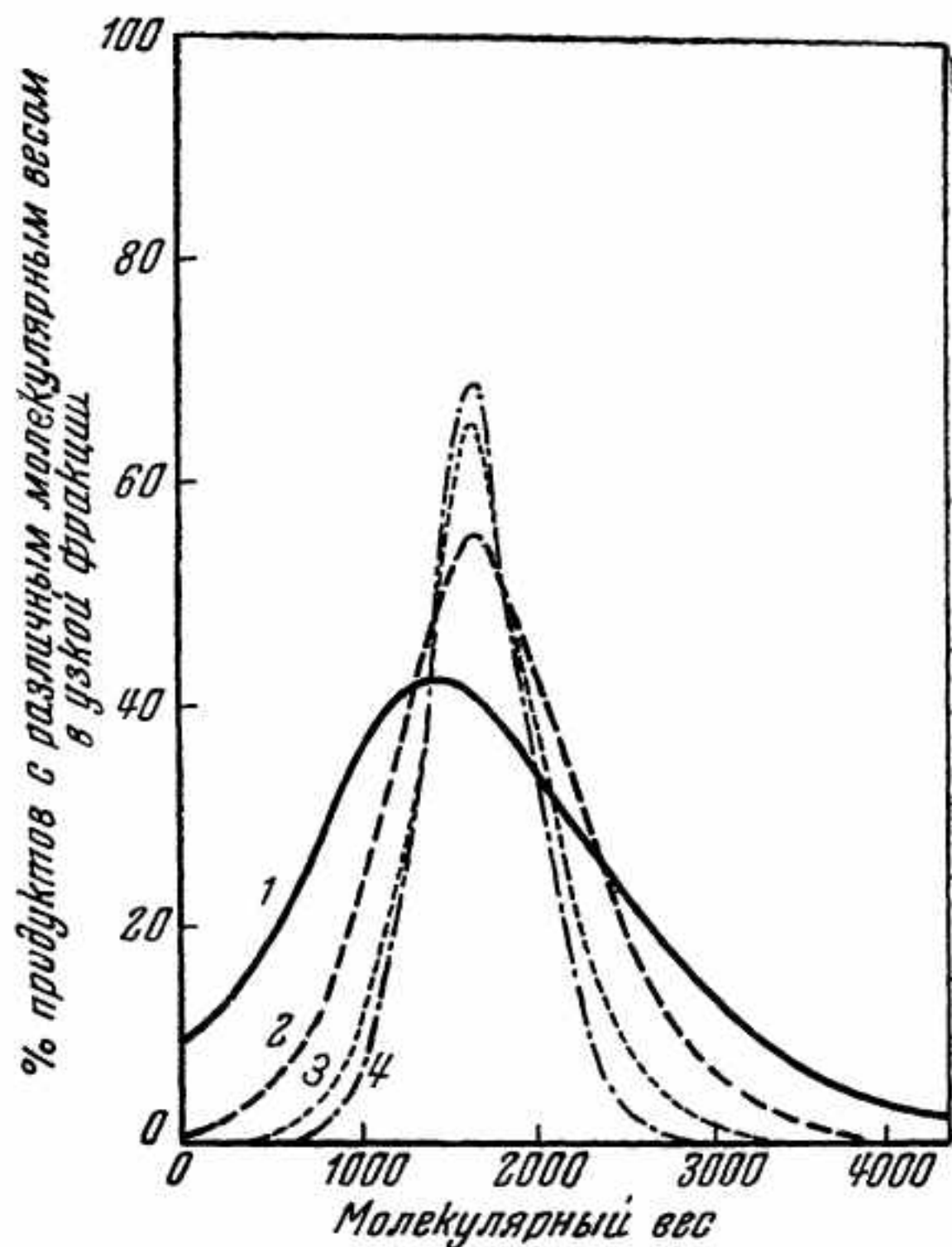


Рис. 75. Распределение высокополимера по молекулярному весу внутри узкой фракции

1 — $c = 10^{-2}$; 3 — $c = 10^{-4}$
 2 — $c = 10^{-3}$; 4 — $c = 10^{-5}$

Основным условием более совершенного разделения полимеров на фракции является применение сильно разбавленных растворов.¹¹ Имеет также важное значение строгое соблюдение режима температуры и pH. На рис. 75 приведены теоретические кривые распределения по молекулярному весу внутри узкой фракции в зависимости от концентрации раствора.

К общим закономерностям процессов фракционирования нужно отнести также то, что более низкомолекулярные продукты разделяются значительно легче, чем высокомолекулярные.³⁰

Эти положения хорошо иллюстрируются тройной фазовой диаграммой для системы полимер — растворитель — осадитель⁸ (рис. 76).

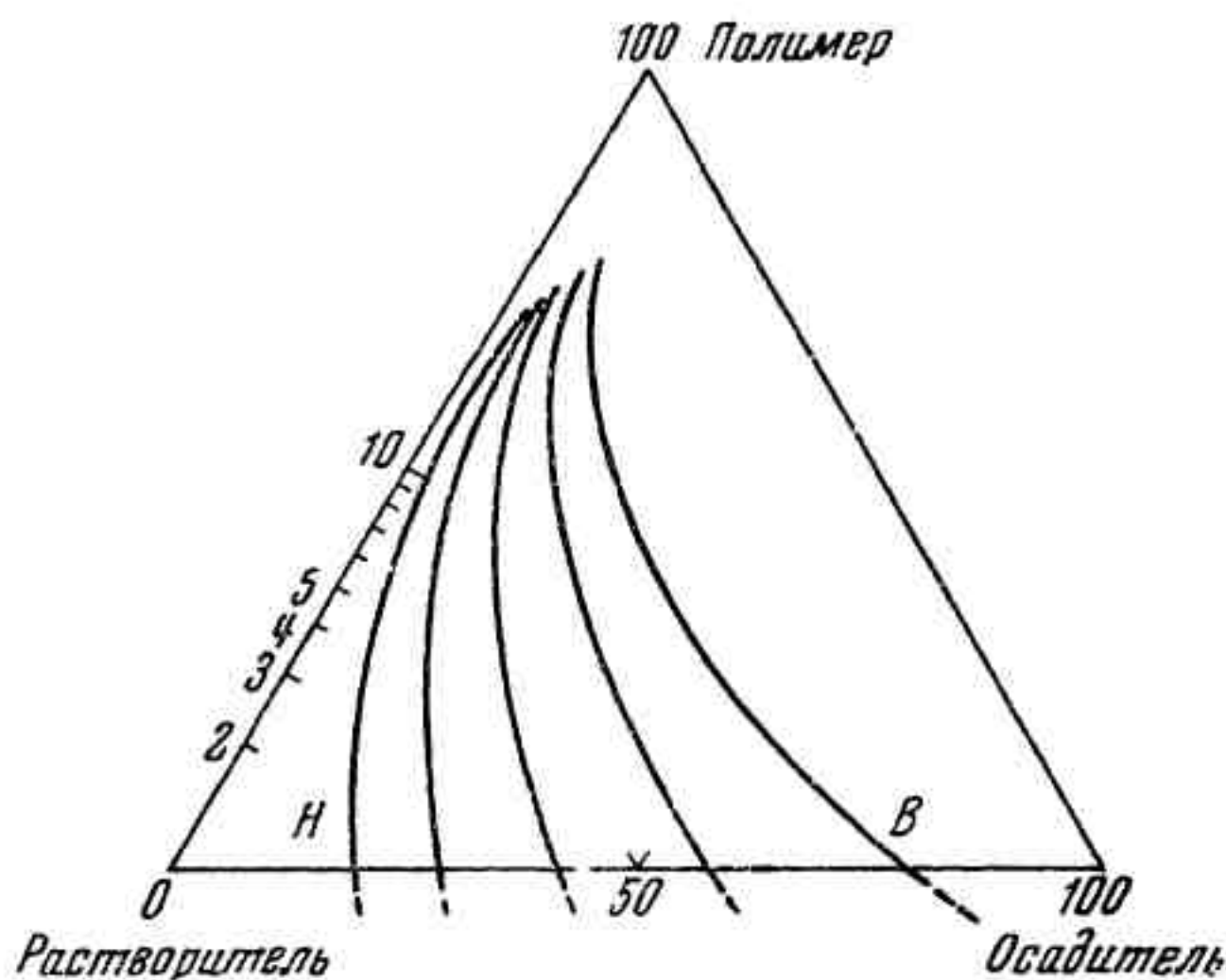


Рис. 76. Фазовая диаграмма для системы полимер — растворитель — осадитель

Из диаграммы видно, что расхождение кривых, соответствующих отдельным фракциям, значительно увеличивается с понижением концентрации и молекулярного веса.

Безусловно, при фракционировании различных классов высокомолекулярных соединений будут иметь место свои особые условия как в отношении подбора растворителя, так и в отношении подбора концентрации. Для продуктов, имеющих активные группы на концах цепи, фракционирование значительно затрудняется вследствие возможности образования ассоциированных молекул.

Методика фракционирования полимеров может быть иллюстрирована некоторыми исследованиями.

Наиболее распространенным и удобным методом фракционирования является метод дробного осаждения последователь-

ным увеличением доли осадителя в смеси или путем последовательного понижения температуры.

При приливании к раствору высокополимера осадителя или при понижении температуры изменяются вязкостные, оптические и иные свойства раствора. Это изменение является следствием образования двух фаз и наступающего затем высаживания геля. Особенно резко меняется вязкость растворов. Уже при добавке небольших количеств осадителя начинается резкое падение вязкости, затем она остается более или менее постоянной и резко падает в точке высаживания, как показано на рис. 77.

Известны многочисленные примеры применения принципа дробного осаждения.

Жуков и сотрудники²⁴ при исследовании натрий-дивиниловых каучуков

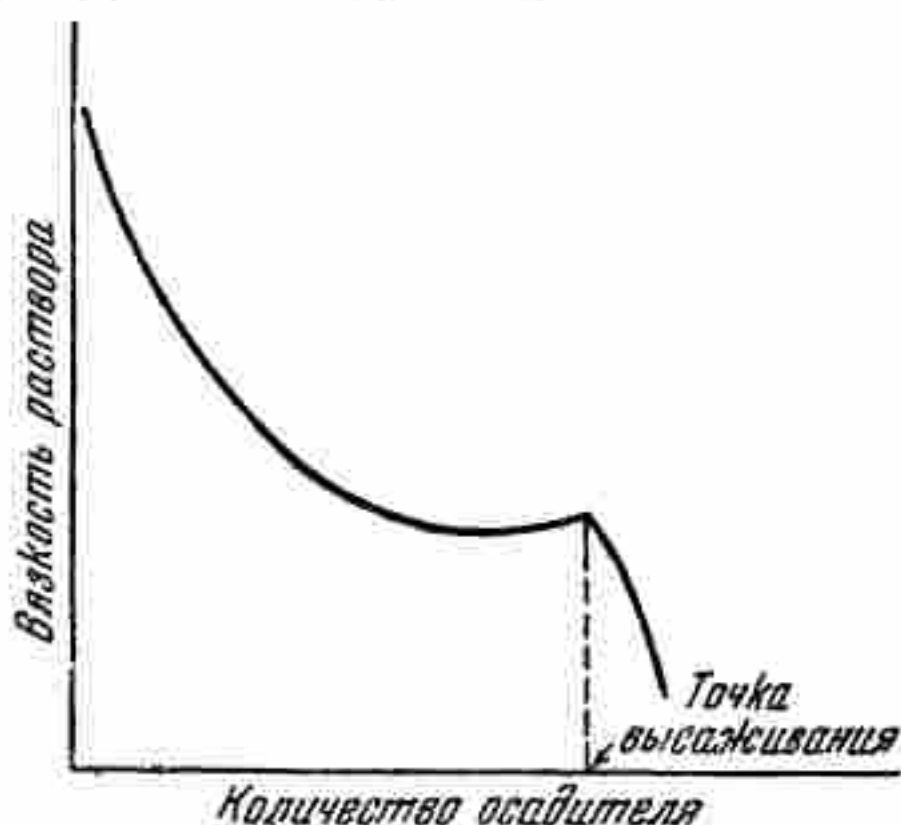


Рис. 77. Изменение вязкости в процессе высаживания полимера

пользовались методом фракционного осаждения каучука спиртом из бензольных растворов. Таким путем им удалось разделить 2%-ный раствор образца натрийдивинилового каучука с удельной вязкостью, равной 1.0, на 6 фракций с удельной вязкостью от 0.07 до 5.6.

При разделении методом фракционного осаждения полиизобутилена для смесей с самыми различными функциями распределения²⁶ получались воспроизводимые результаты. Метод заключается в следующем: 15—25 г полиизобутилена растворяют в 2—3 л бензола и осаждают, прибавляя при 25° малыми порциями чистый и сухой ацетон. Каждый раз для высаживания полимера ацетон прибавляют до появления устойчивой мути при данной температуре, затем муть растворяют перемешиванием и нагреванием в течение двух часов. Полученный гомогенный раствор помещают в термостат при температуре $25 \pm 0.05^\circ$. Перемешивание продолжают в течение 30 мин., и затем мешалку удаляют. Гелеобразный осадок медленно оседает на дно в течение 2 час. Маточный раствор декантируют. Полученный остаток растворяют в 1 л теплой смеси

бензола и ацетона, взятых в первоначальном соотношении. После повторного осаждения (как в первый раз) и отделения жидкости осадок промывают метанолом и высушивают в вакууме при 70° .

Сборную жидкость из двух осадков (т. е. после отделения первой фракции) выпаривают до малого объема при 60° в токе воздуха до удаления ацетона и разбавляют бензолом до 2 л. Операции осаждения следующих фракций и их переосаждение производят так же, как и при выделении первой фракции.

Фракционирование сополимера винилацетата и винилхлорида проводят следующим путем.²⁷

Взятую смолу (15 г) растворяют в 900 г сухого ацетона и высаживают смесью ацетона и воды (50:50 по объему), которую прибавляют порциями (86.0; 29.0; 30.0; 80.0 мл). Осаждение проводят при перемешивании в закрытых склянках при постоянной температуре. Осадок разделяют путем центрифугирования. Результаты фракционирования при различных концентрациях исходных растворов (табл. 58) показывают, что распределение продукта зависит от концентрации взятого раствора.

Таблица 58

Фракционирование растворов сополимера винилацетата и винилхлорида

Концентрация в %	Высажено в % фракций				
	I	II	III	IV	V
10.0	0	57	25	13	5
5.25	0	46	29	18	7
2.70	0	35	31	24	10
1.64	5	28	30	23	14
1.1	6	26	23	21	24
Порядок величины молекулярного веса	20 000 16 000	16 000 12 000	12 000 8 000	8 000 4 000	Ниже 4 000

Применив метод фракционного растворения, авторы получили весьма сходные результаты.

Коварская и Липатов¹⁶ разделили натуральный каучук (белый креп) высаживанием из растворов в этиловом эфире или бензоле этанолом на 6 фракций и изучили вязкость отдельных фракций.

Гликман¹⁸⁰ широко применял метод фракционного осаждения при изучении природы растворов нитроцеллюлозы; им были применены самые различные растворители (ацетон, бензол, этилацетат). Он использовал также метод осаждения повышением концентрации нитроцеллюлозы в водном ацетоне при отгонке водноацетоновой смеси под вакуумом или при обычном давлении и им же этот метод был применен для фракционирования бензилцеллюлозы¹⁸¹ дробным осаждением спиртом из бензольноспиртовых растворов. Им изучена температурная зависимость осаждения и изменение вязкости при добавке осадителя.

Медведев¹⁴ высаживанием водой из ацетона получил 9 фракций нитроцеллюлозы, резко отличающихся по своим свойствам.

Для определения количества осадителя, необходимого для высаживания той или иной фракции, он применял предварительное титрование в малых пробах.

Данилов, Гольдфарб и Зайцева¹⁸ успешно применили метод фракционного осаждения для получения чистых препаратов ацетилцеллюлозы. В качестве растворителя ими применялся ацетон; осадителем служил этиловый эфир.

Ушаков и Геллер¹³ фракционировали этилцеллюлозу высаживанием газOLIном из 4%-ного раствора в этиловом спирте. Они показали, что полученные фракции отличаются не только по молекулярному весу, но и по химическому составу. Механические свойства пленок, полученных из различных фракций, также существенно отличались друг от друга.

Комаров и Селиванова¹⁵ подробно исследовали условия высаживания натрийдивинилового каучука из бензольных растворов различными спиртами. Они нашли, что повышение температуры и понижение концентрации требуют большего количества осадителей, а также, что химическая природа осадителя оказывает существенное влияние на положение точки высаживания.

Таким образом, задолго до Скотта, Флори и Шульца,¹¹ они экспериментально установили основные закономерности методов фракционного осаждения и растворения.

В порядке возрастающей способности высаживания растворители располагаются так: ацетон, пропиловый спирт, фенол, этанол, метанол.

Жуков и Комаров¹² разделили натрийдивиниловый каучук на четыре фракции, высаживая их спиртом из бензольного раствора.

Рафиков, Коршак и Челнокова применили следующую методику разделения полиэфиров, полученных поликонденсацией дикарбоновых кислот и гликолей.^{7, 17}

В качестве растворителя применялся очищенный сухой бензол, осадителем служил легкий петролейный эфир, с температурой кипения 32—50°. Начальные концентрации растворов, приготовленных для осаждения первой фракции, 20 г/л. Навеска полиэфира, помещенная в колбу Эрленмейера, растворялась в бензоле, и раствор помещался в водяной термостат, в котором выдерживался в течение 20 мин. при $20^\circ \pm 0,02^\circ$. После этого в энергично перемешиваемый раствор из бюретки осторожно приливался осадитель до появления устойчивой мути, далее приливалось около 10 мл избыточного осадителя. Образовавшаяся устойчивая муть полностью или частично исчезала при перемешивании раствора в течение 10—15 мин. при 25°. Затем температура медленно снижалась до 20° и раствор оставлялся при этой температуре без перемешивания до полного оседания полиэфира. Во всех случаях полиэфир высаживался в жидком виде. В случае более высокомолекулярных фракций оседание жидкого полиэфира продолжалось 30—40 мин., менее высокомолекулярных фракций — несколько часов.

Смесь растворителя и осадителя декантировалась, осадок промывался в течение часа при перемешивании смесью бензола и петролейного эфира, взятых в соотношении, которое соответствует моменту появления устойчивой мути при первоначальном осаждении. Смесь вторично декантировалась, осадок промывался петролейным эфиром. Выделенная фракция высушивалась в вакууме до постоянного веса.

После извлечения полиэфира из колбы остаток его смывался со стенок колбы бензолом и после испарения бензола взвешивался. Вес остатка прибавлялся к весу выделенной фракции.

Из раствора, оставшегося после осаждения первой фракции, отгонялся петролейный эфир на водяной бане при атмосферном давлении, затем при 15—20 мм остаточного давления и температуре 30—40° отгонялась часть бензола, с таким расчетом, чтобы концентрация полиэфира при осаждении последующей фракции была такой же, как и при осаждении предыдущей фракции.

Осаждение следующих фракций проводилось точно так же, как и первой. Некоторая часть полиэфира не высаживалась даже большим избытком петролейного эфира. Поэтому по-

следняя фракция выделялась путем отгонки досуха смеси бензола и петролейного эфира в вакууме.

Коршак и Замятина¹⁰ применили метод фракционного осаждения для разделения полиамидов и таким способом установили степень их полидисперсности.

Баксендаль, Байуотер и Эванс³¹ для фракционного разделения полиметилметакрилата применяли следующие методы.

1. К 0.5%-ному раствору полимера в ацетоне приливался из бюретки 50%-ный водный ацетон до появления осадка. Смесь нагревалась до растворения осадка и оставлялась на ночь при $25^\circ \pm 0.02^\circ$. После отделения первой фракции (маточный раствор декантировался) аналогичным образом выделялись последующие фракции. Последняя фракция извлекалась упариванием растворителя досуха.

2. К 0.5%-ному раствору полимера в ацетоне приливался водный ацетон при 35° до появления осадка. Затем смесь нагревалась до растворения осадка и первая фракция осаждалась при стоянии в течение ночи при 35° . Последующие фракции осаждались при постепенном понижении температуры в интервале от 30 до 0° . Оба варианта позволяли разделить полимер на 20 фракций; вес фракций колебался в пределах от 0.2 до 1.0 г.

Метод фракционного растворения заключается в том, что полимер помещается в смесь растворителя с осадителем, взятых в определенных соотношениях, и выдерживается там до момента наступления равновесия между твердой фазой и раствором при данной температуре. После этого раствор сливается и остаток обрабатывается или смесью с большим содержанием растворителя, чем при первой экстракции, или смесью того же состава, но при более высокой температуре.

Роговин и Глазман⁹ показали, что метод фракционного растворения успешно может быть применен к разделению нитроцеллюлозы на узкие фракции, отличающиеся по вязкости растворов и по молекулярному весу. Для фракционного растворения нитроцеллюлозы ими применялась смесь ацетона с водой. С изменением содержания воды в этой смеси достигалось изменение растворимости нитроцеллюлозы данного образца. Так, в смеси, содержащей 17% воды, нитроцеллюлоза практически не растворялась, а в смеси, содержащей 14% воды, растворялась полностью.

К высушенному препарату коллоксилина прибавлялась бинарная смесь ацетона и воды с максимально допустимым содержанием воды для растворения наиболее низкомолеку-

лярной части (это количество определялось предварительными опытами). Препарат перемешивался с водноацетоновой смесью в течение 2 час. По окончании перемешивания смесь оставалась стоять 18—20 час., фильтрат сливался и осадок тщательно отжимался. Последующая фракция извлекалась путем фракционного растворения остатка от извлечения первой фракции в смеси с меньшим содержанием воды. При каждой последующей обработке в раствор переходила новая фракция. Выделение отдельных фракций из растворов производилось путем разбавления водой. Однако наиболее низкомолекулярные фракции водой не высаживались; для их высаживания был применен следующий метод.⁶⁴

К низкомолекулярному раствору прибавлялась вода до появления мути, а затем добавлялся эфир и раствор взбалтывался до полного просветления. Через несколько часов происходило расслоение раствора: верхний слой состоял из воды и ацетона, а нижний слой — из эфира, ацетона и соответствующей фракции нитроцеллюлозы, которая высаживалась большим объемом воды. Этот метод был также применен для фракционирования ацетилцеллюлозы смесью уксусной кислоты и воды.

Роговин и Цаплина¹⁹ показали полидисперсность поливинилхлорида путем фракционного растворения его в ацетоне при различных температурах.

Липатов и Путилова²¹ применили метод дробного растворения при исследовании желатины. Растворяя желатину в воде при различных температурах, они получили четыре фракции, отличающиеся своими физико-химическими показателями.

В отличие от метода фракционного растворения, разделение по скорости диффузии производится в процессе диффузии растворенных молекул, не дожидаясь установления равновесия. Метод заключается в том, что образец полимера помещается в соответствующий растворитель (одно- или многокомпонентный) на определенный промежуток времени. Раствор отделяется и полимер помещается в новую порцию растворителя.

Жуков и сотрудники²³ пользовались этим методом при разделении натрийдивиниловых полимеров. В качестве растворителя они применяли петролейный эфир, бензол и хлороформ.

Фракционирование высокополимеров может быть проведено также путем распределения между двумя несмешивающимися растворителями²⁵. При этом происходит обогащение той жидкости, в которой молекулы имеют меньшую потенциальную энергию (большая теплота растворения). Эффект раз-

деления тем больше, чем выше разность объемов между двумя фазами. Безусловно важную роль при этом играет химическая природа самого полимера и растворителей. Этим методом был фракционирован полиэтиленоксид со средним молекулярным весом 5000 на узкие фракции с молекулярным весом 3500—6500.

Тайлор³² применил этот метод для разделения полиамидов на 46 фракций. Фракционирование проводилось им путем распределения полиамида при 70° между жидкими фазами с различными соотношениями фенола и воды. Порядок работы, примененный им, заключается в следующем.

Образец полиамида вначале разделялся на две большие фракции, равные по весу. Затем каждая из фракций разделялась на 7 фракций. Первые 4—5 фракций из второго фракционирования разделялись в свою очередь на 4—5 фракций. Таким образом, указанные 46 фракций являются искусственными. Ряд исследований других авторов показывает, что ступенчатое фракционирование не дает ожидаемого эффекта. Например, Вагнер⁸² разделил поливинилацетат на 16 фракций (1-я серия). Затем три из этих фракций были разделены на 20 фракций каждая. Однако оказалось, что последующее фракционирование не дало эффекта, так как отношение M_w/M_n , обозначаемое нами как коэффициент полидисперсности, после вторичного фракционирования имеет то же значение, что и после первого фракционирования.

Важное значение при обработке данных фракционирования имеет метод изображения результатов. Обычно принято изображать результаты фракционирования графически в виде кривых распределения по молекулярному весу (по массе или частоте). Однако необходимо отметить, что единых и достаточно наглядных способов выражения результатов эксперимента пока нет.

В ряде работ результаты фракционирования выражаются в виде ступенчатых площадей, по средним точкам которых проводится интегральная кривая распределения.^{34, 35, 36} На основании полученной таким образом интегральной кривой строится дифференциальная кривая (рис. 78). Недостатком этого способа является некоторая условность, заключающаяся в том, что для всех фракций за исключением первой (самой высшей) найденные средние молекулярные веса принимаются как максимальные. Для первой же фракции, наоборот, они принимаются как максимальные по отношению к низшим фракциям и минимальные по отношению к продуктам с бесконечно большим молекулярным весом.

Такой способ изображения является безупречным лишь в том случае, если количество фракций достаточно велико и полученные фракции равнозначны по классам. Обычно оба эти условия трудно осуществимы, поэтому конечный вид дифференциальной кривой зависит от случайностей.

Более целесообразно рассматривать найденные средние величины молекулярных весов как действительно средние

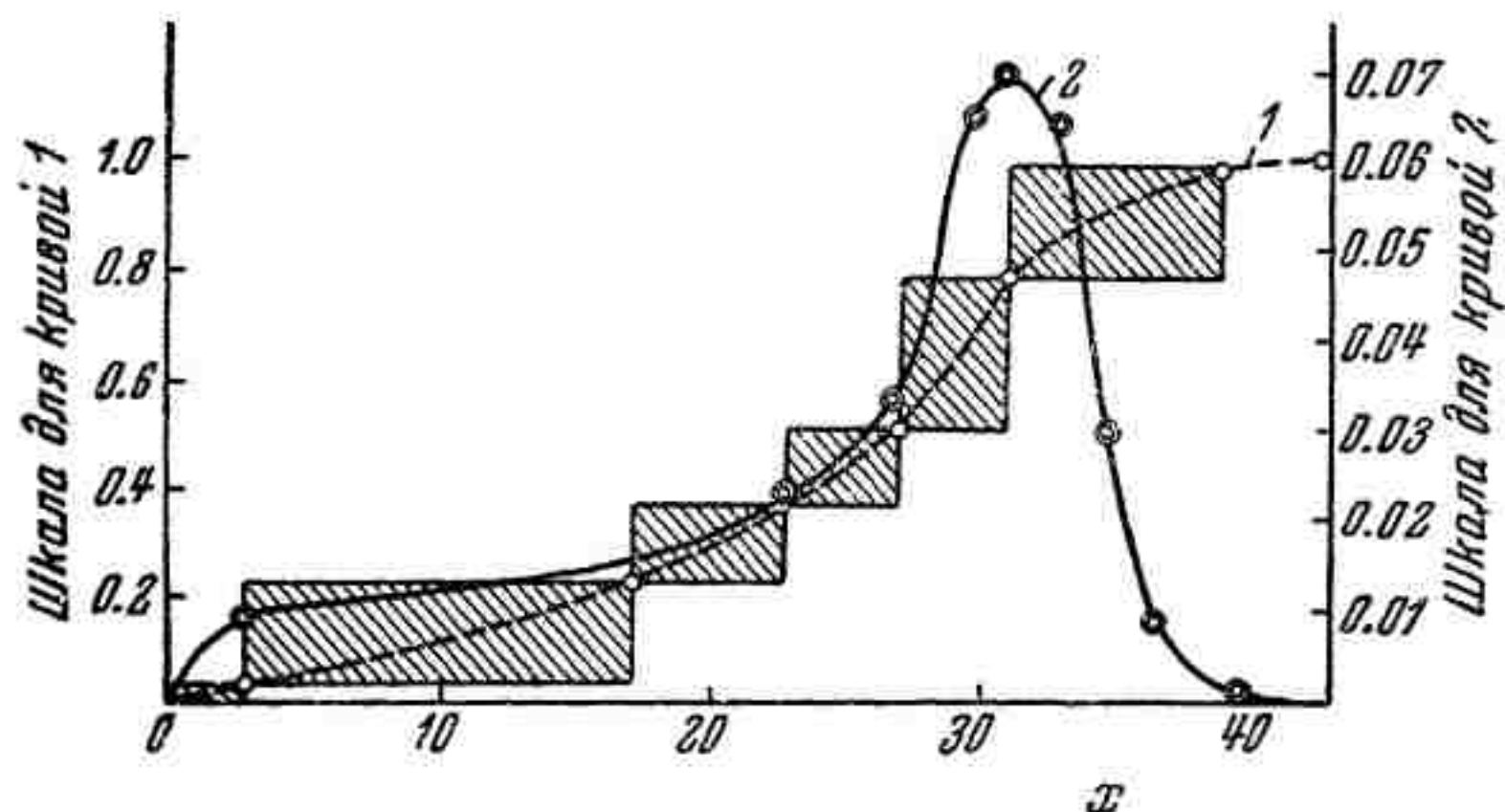


Рис. 78. Графический способ выражения результатов фракционирования:

- 1 — интегральная кривая распределения;
2 — дифференциальная кривая распределения

значения между двумя соседними фракциями и строить интегральные кривые непосредственно по экспериментальным точкам, затем на основании этих кривых строить дифференциальные кривые. Таким образом, избегается искажение дифференциальной кривой случайностями опыта. При таком способе рассмотрения распределение молекул внутри узкой фракции, а также неравномерное разделение по классам не могут повлиять на результат изображения.

По методу Фусса³³ доли полученных фракций откладываются по оси ординат против точки на оси абсцисс, соответствующей молекулярному весу данной фракции. По этим точкам строят кривую распределения. Однако при этом способе изображения результатов вид кривых также может зависеть от случайностей опыта.

4. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА

Несмотря на то что относительный вес концевых групп по отношению к весу макромолекулы ничтожен, при достаточно тщательно подобранной методике определение среднего молекулярного веса высокомолекулярных соединений химическими методами принципиально возможно.

Относительное количество концевых групп в макромолекуле обратно пропорционально степени полимеризации продукта. Следовательно, при высоких степенях полимеризации определение величины среднего молекулярного веса по концевым группам становится задачей, трудно выполнимой.

Расхождения между значениями молекулярных весов, приводимых различными авторами, являются главным образом следствием химических превращений концевых групп в процессе синтеза или предварительной обработки. В результате этих превращений теряется известная доля концевых групп, что и является источником ошибок при вычислении молекулярного веса.

При этом во всех случаях ошибки будут тем большими, чем больше доля потери активных групп и чем выше коэффициент полимеризации продукта. Возможные ошибки могут быть подсчитаны по формуле:

$$\% \text{ ошибок} = q + \frac{K_p}{2}, \quad (12)$$

где q — потеря или избыток активных групп в мол. %;

K_p — коэффициент полимеризации или поликонденсации.

Ниже приведена таблица ошибок, вычисленных по формуле (1) в зависимости от степени полимеризации и потерь (табл. 59).

При учете источников ошибок, правильном подборе методики определения и критической интерпретации результатов химические методы исследования дают верный ответ о величине химических молекул, а не агрегированных частиц. Этим объясняется интерес, проявляемый химиками-органиками, именно к химическим методам определения молекулярных весов.

Работы ряда исследователей (Шорыгин, Медведев, Ваншейдт, Карозерс, Штаудингер и др.) показывают, что химический метод может быть успешно применен к веществам с молекулярным весом до 20 000 и выше. Безусловно, дальнейшее усовершенствование методов должно привести к еще более широкому их использованию.

Таблица 59

Процент ошибок при определении молекулярного веса в зависимости от степени полимеризации и потерь концевых групп

$\frac{K_{II}}{q}$	% ошибок в зависимости от степени полимеризации							
	10	20	50	100	200	400	1000	2000
0.1	0.5	1.0	2.5	5.0	10.0	20.0	50.0	100.0
0.2	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0	40.0	100.0	
0.5	2.5	5.0	12.5	25.0	50.0	100.0		
1.0	5.0	10.0	25.0	50.0	100.0			
2.0	10.0	20.0	50.0	100.0				
4.0	20.0	40.0	100.0					
10.0	50.0	100.0						
20.0	100.0							

Химические методы определения молекулярного веса могут быть применены также для исследования продуктов полимеризации. Например, при полимеризации стирола в присутствии перекиси парабромбензойной кислоты каждая образующаяся молекула полистирола содержит два атома брома. Следовательно, можно вычислить и молекулярный вес продукта полимеризации.²⁵

Точность определения молекулярного веса химическими методами безусловно можно повысить применением микротитрования, катализаторов полимеризации с мечеными атомами и т. д.

Как было указано в предыдущем разделе, среднее значение молекулярного веса, определенное химическим методом, будет зависеть от числа молекул, и, следовательно, это значение должно рассматриваться как среднее числовое значение \bar{M}_n , определяемое формулой:

$$\bar{M}_n = \frac{1}{\sum \frac{f_x}{M_x}} \quad (13)$$

Поэтому в продуктах, молекулярный вес которых определяется химическими методами, необходимо особенно тщательно учитывать наличие низкомолекулярных примесей, имеющих активные группы, или низших полимергомологов данного класса соединения.

Высокомолекулярное вещество, взятое для химического исследования, прежде всего подвергается элементарному количественному анализу с целью выяснения состава структурной единицы и определения степени чистоты продукта. Элементарный анализ в некоторых случаях может дать представление и о величине молекулярного веса низших членов полимергомологического ряда, если близко стоящие члены ряда или их производные значительно отличаются друг от друга по содержанию элементов. Для иллюстрации последнего положения приводим некоторые данные для различных продуктов.

Таблица 60

Содержание CH_2O , C и H в полиоксиметиленах и их производных (по расчету)

Степень полимеризации	Дигидраты			Диметиловые эфиры			Диацетаты		
	CH_2O	C	H	CH_2O	C	H	CH_2O	C	H
10	94.3	37.7	6.92	86.7	41.6	7.57	74.6	41.8	6.47
20	97.1	38.8	6.80	92.9	40.9	7.14	85.5	41.0	6.55
50	98.8	39.5	6.72	97.0	40.4	6.86	93.7	40.5	6.62
100	99.5	39.8	6.69	98.5	40.2	6.76	96.7	40.3	6.64

Как показывает табл. 60, при низких степенях полимеризации для некоторых производных полиоксиметиленов разница в содержании CH_2O , C и H достаточно велика, и на основании данных химического анализа можно сделать заключение о средней величине молекулярного веса. Следовательно, определив формальдегид в продуктах гидролиза одним из существующих методов,^{37,38} можно подсчитать среднюю степень полимеризации K_{Π} соответствующего производного полиоксиметилена по формуле:

$$K_{\Pi} = \frac{m \cdot x}{30(100 - x)}, \quad (14)$$

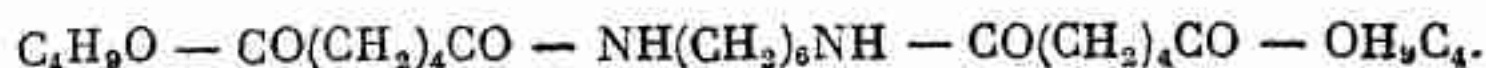
где m — молекулярный вес H_2O , CH_3OCH_3 или $\text{CH}_3\text{COOSOCCH}_3$;
 x — процент CH_2O ;

отсюда

$$M_{\Pi} = \frac{m \cdot x}{100 - x} + m. \quad (14a)$$

Данные химического анализа приобретают особую достоверность, если они совпадают с данными, полученными определением концевых групп.

В табл. 61 приведены аналитические данные продуктов конденсации гексаметилендиамина с дибутиловым эфиром адипиновой кислоты:



Как видно, в данном случае по содержанию азота или содержанию бутилового спирта в продуктах гидролиза можно судить о молекулярном весе продуктов до среднего его значения 10^3 .

Таблица 61

Аналитические данные для продуктов конденсации гексаметилендиамина с дибутиловым эфиром адипиновой кислоты

Число молекул исходных веществ («сегментов»)	Число членов в цепи, n	Мол. вес, M_n	Бутиловый спирт в продуктах гидролиза в %	Содержание элементов в %		
				C	H	N
3	30	484	30.6	64.41	9.99	5.78
5	44	711	20.8	64.17	9.94	7.88
7	58	937	15.8	64.05	9.90	8.97
9	72	1163	12.7	63.98	9.88	9.64

Ваншейдт с сотрудниками³⁹⁻⁴⁰ при определении молекулярного веса продуктов конденсации паракрезола и фенола с формальдегидом пользуются данными химического анализа (определение C, H и гидроксильных групп). По их данным, для продуктов конденсации паракрезола⁴⁰ с формальдегидом существуют следующие зависимости между молекулярным весом, степенью конденсации n и процентом содержания углерода, водорода и гидроксильных групп:

$$M = 120n + 108, \text{ так как } n = \frac{M - 108}{120};$$

$$\% \text{C} = \frac{12(8n+7)}{M}; \quad \% \text{H} = 80 - \frac{240}{M};$$

$$\% \text{H} = \frac{17(n+1)}{M}; \quad \% \text{H} = 6.67 + \frac{80}{M};$$

$$\% \text{OH} = \frac{17(n+1)}{M}; \quad \% \text{OH} = 14.17 + \frac{170}{M}.$$

Для продуктов конденсации фенола с формальдегидом³⁹ существует следующая зависимость между аналитическими данными и молекулярным весом:

$$\% \text{C} = 80 - \frac{320}{M}; \quad M = 120n + 94;$$

$$\% \text{H} = 6.67 - \frac{27}{M}; \quad n = \frac{M - 94}{120};$$

$$\% \text{OH} = 14.7 + \frac{368}{M}.$$

Как было указано выше, для более высокомолекулярных продуктов ($M = 5000 - 20000$) получение достоверных результатов возможно лишь путем определения концевых групп, методика определения которых разработана в достаточной степени. Сюда относятся соединения, содержащие карбоксильные, гидроксильные, метоксильные, альдегидные или другие функциональные группы.

Химические методы испытания синтетических смол и пластмасс, главным образом с точки зрения контроля производства, подробно описаны в руководстве Андрианова и Кардашева.⁴¹ Ниже остановимся более подробно на некоторых работах, заслуживающих особого внимания с методической стороны при детальном химическом исследовании.

а) Нахождение величины среднего молекулярного веса путем определения карбоксильных групп

Определение карбоксильных групп может быть проведено титрованием, анализом серебряных и других солей, мети-

Карозерс и ван-Натта⁴² при исследовании полиэфиров этиленгликоля и янтарной кислоты определили содержание карбоксильных групп титрованием и последующим анализом натриевых солей. Найденные этим методом молекулярные веса совпадали с данными, полученными эбулиоскопическим методом (табл. 62). Они показывают, что для продуктов этого класса с небольшим молекулярным весом (порядка до 3000) метод вполне пригоден.

Таблица 62

Сравнение результатов определения молекулярного веса полиэфира этиленгликоля и янтарной кислоты

Т. пл. полиэфира в °С	Определение мол. веса		
	эбулиоскопическим методом	титрованием	анализом соли
73	1 070	1 020	1 030
82	1 380	1 340	1 460
90	1 580	1 800	2 100
98	3 110	3 400	3 700

Они же применили титрование при исследовании полиэфиров из оксидекановой кислоты. Полученные результаты хорошо совпадают с эбулиоскопическими данными.

Штаудингер и Нусс⁴³ при определении молекулярного веса полиэфира оксиундекановой кислоты нашли, что для более низкомолекулярных продуктов поликонденсации метод титрования дает несколько заниженные результаты по сравнению с результатами криоскопического определения в α -метилнафталине. Это расхождение авторы объясняют возможностью образования ассоциированных молекул (за счет карбоксильных групп), что должно привести к завышению криоскопических данных.

В табл. 63 приведены данные, относящиеся к нефракционированным продуктам различной степени поликонденсации.

На самом деле такое расхождение, повидимому, объясняется неточностью криоскопических определений, так как применялись высококонцентрированные растворы. Как будет показано в соответствующем разделе, достоверными при

Таблица 63

Сравнение результатов определения молекулярного веса полиэфира оксиундекановой кислоты

Степень поликонденсации	Средний мол. вес		Степень поликонденсации	Средний мол. вес	
	титрованием	криоскопически		титрованием	криоскопически
3	580	1 150	7	1 230	1 820
4	760	1 500	27	4 900	5 250

криоскопических определениях являются данные, отнесенные к бесконечному разбавлению.

Данные титрований контролировались определением карбоксильных групп метилированием диазометаном в бензольном растворе и последующим определением метоксильных групп по Цейзелю. Параллельно определялись криоскопическим методом молекулярные веса полученных метиловых эфиров.

Штаудингером было произведено также определение карбоксильных групп титрованием и метилированием для более высокомолекулярных полиэфиров и получены результаты, мало расходящиеся с осмометрическими данными (табл. 64).

Таблица 64

Молекулярные веса различных фракций полиэфиров

По осмометрическому методу	По концевым группам		По осмометрическому методу	По концевым группам	
	титрованием	из содержания OCH_3		титрованием	из содержания OCH_3
19 000	17 000	16 500	3 500	—	3 900
10 000	8 000	7 750	3 100	—	3 000

Замятиной и Коршаком⁴⁸ были проведены определения молекулярных весов полиамидов по концевым карбоксильным и аминогруппам. Порядок величин молекулярных весов,

найденных таким методом, близок к вискозиметрическим и осмометрическим данным.

Для определения молекулярного веса целлюлозы был применен метод определения карбоксильных групп путем кондуктометрического титрования электродиализированных препаратов.⁴⁴ Для препаратов целлюлозы различного происхождения было получено одно и то же содержание карбоксильных групп (0.28), что соответствует молекулярному весу около 16 000.

Эти данные вызывают сомнение как вследствие отсутствия разницы в молекулярном весе различных препаратов, так и вследствие того, что наличие карбоксильных групп в конце цепи никем не доказано с полной достоверностью.

Шорыгин⁴⁵ считает, что одинаковое содержание карбоксильных групп скорее указывает на возможность вхождения в цепь целлюлозы остатков глюкуроновой кислоты, наличие которых ранее было доказано Шмидтом.⁴⁶

Определение молекулярного веса по содержанию карбоксильных групп может быть произведено путем анализа серебряных, титановых, бариевых и других солей, как это принято при исследовании жирных кислот. Вычисление молекулярного веса для соединения с одной карбоксильной группой проводится по формуле:

$$M_n = \frac{ax}{y}, \quad (15)$$

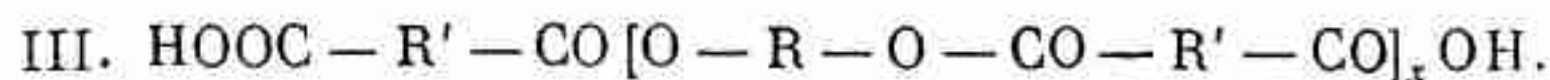
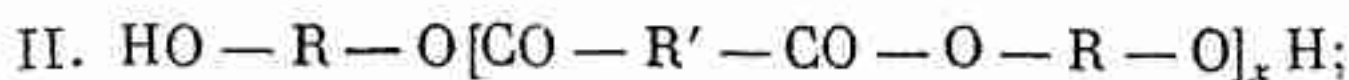
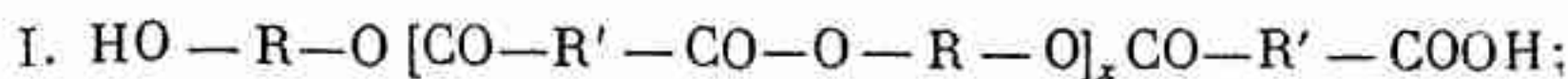
где a — г-экв. металла;

x — % содержания органического остатка;

y — % содержания металла.

Вышеприведенные примеры показывают, что определение карбоксильных групп при несомненном доказательстве их присутствия на одном или обоих концах цепи может дать удовлетворительные результаты в довольно широком интервале молекулярного веса. При этом, безусловно, должна быть учтена функциональная группа, находящаяся на другом конце цепи макромолекулы. Молекулярный вес может быть подсчитан лишь на основании суммарных данных определения обеих функциональных групп. Так, например, в случае полиэфиров дикарбоновых кислот и гликолей или оксикислот продукты поликонденсации в зависимости от условий опыта и соотношения компонентов, взятых в реакцию, могут содержать раз-

личное количество карбоксильных и гидроксильных групп, т. е. являются смесью трех типов продуктов:



Следовательно, фактическое количество карбоксильных групп может быть больше или меньше 50% общего количества активных групп. Поэтому необходимо в такого рода продуктах определять суммарное количество карбоксильных и гидроксильных групп.⁴⁷

Определение карбоксильных групп в полиэфирах⁴⁷

Навеску полиэфира ($\sim 0,2$ г) растворяют в 5 мл смеси хлороформа и метанола (1 : 1). Титрование производят 0,5 N раствором едкого натра в 60%-ном водном метаноле в присутствии фенолфталеина. Титр щелочи устанавливают по органической кислоте, близкой по строению и молекулярному весу к кислоте, являющейся компонентом исследуемого полиэфира.

Молекулярный вес подсчитывают по формуле

$$M_n = \frac{50\,000 \cdot a}{b \cdot \kappa}, \quad (16)$$

где a — навеска полиэфира в граммах;

b — расход щелочи в мл;

κ — поправка на титр щелочи.

Если одновременно были проведены определения гидроксильной группы, то молекулярный вес подсчитывают по суммарному расходу щелочи на титрование карбоксильных групп и на определение гидроксильных групп:

$$M_n = \frac{100\,000}{(a + b) \kappa}, \quad (17)$$

где $(a + b)$ — суммарный расход щелочи в мл на 1 г полиэфира.

Определение карбоксильных и аминогрупп в полиамидах⁴⁸

Полиамид переосаждается спиртом из крезолы для получения мелко диспергированного порошка. Навеску порошка полиамида (0,3—0,5 г) обрабатывают 0,01 N раствором едкого натра. Расход щелочи на нейтрализацию карбоксильных групп определяют обратным титрованием

непрореагировавшей щелочи соляной кислотой после отделения твердого полиамида. Точно таким же образом (т. е. обработкой 0.01 *N* раствором серной кислоты и обратным титрованием непрореагировавшей кислоты) определяют расход кислоты на нейтрализацию аминогрупп. Молекулярный вес вычисляется на основании суммарного количества амино- и карбоксильных групп по формуле:

$$M_n = \frac{200\,000}{a+b}, \quad (18)$$

где *a* — число мл 0.01 *N* щелочи на 1 г полиамида;
b — число мл 0.01 *N* кислоты на 1 г полиамида.

б) Нахождение молекулярного веса по определению гидроксильных групп

Наибольшее число определений молекулярного веса высокомолекулярных соединений химическим методом падает на использование метода определения гидроксильных групп.

При исследовании полиоксиметиленов Штаудингер,⁴⁹ наряду с определением процента содержания формальдегида в продуктах гидролиза, пользовался также определением концевых гидроксильных групп. Последнее производится метилированием дигидратной формы полиоксиметиленов, которые затем подвергаются гидролизу 0.5 *N* раствором соляной кислоты: формальдегид связывается антраниловокислым натрием, а отогнанный метиловый спирт определяется титрованием перманганатом калия.⁵⁰ Точность метода +0.2%. Полученные результаты для продуктов с мол. весом 200—3000 совпадают с криоскопическими данными.

В ряде работ по исследованию полиэфиров использовался метод, основанный на получении эфиров парабромбензойной кислоты с последующим определением брома.⁵¹

Штаудингер для определения молекулярного веса полиоксиметилена пользовался методом, основанным на получении диацетильных производных с последующим определением формальдегида и уксусной кислоты в продуктах гидролиза.

Метод ацетилирования применялся при исследовании полиэфиров, полученных поликонденсацией дикарбоновых кислот и гликолей или поликонденсацией оксикислот.^{43, 52}

Молекулярные веса, вычисленные из содержания ацетильных групп, сопоставлялись с данными, вычисленными по содержанию метоксильных групп в продуктах метилирования диазо-метаном, или с данными титрования спиртовой щелочью для

тех же образцов. Для продуктов с молекулярным весом до 5000 эти данные совпадают.

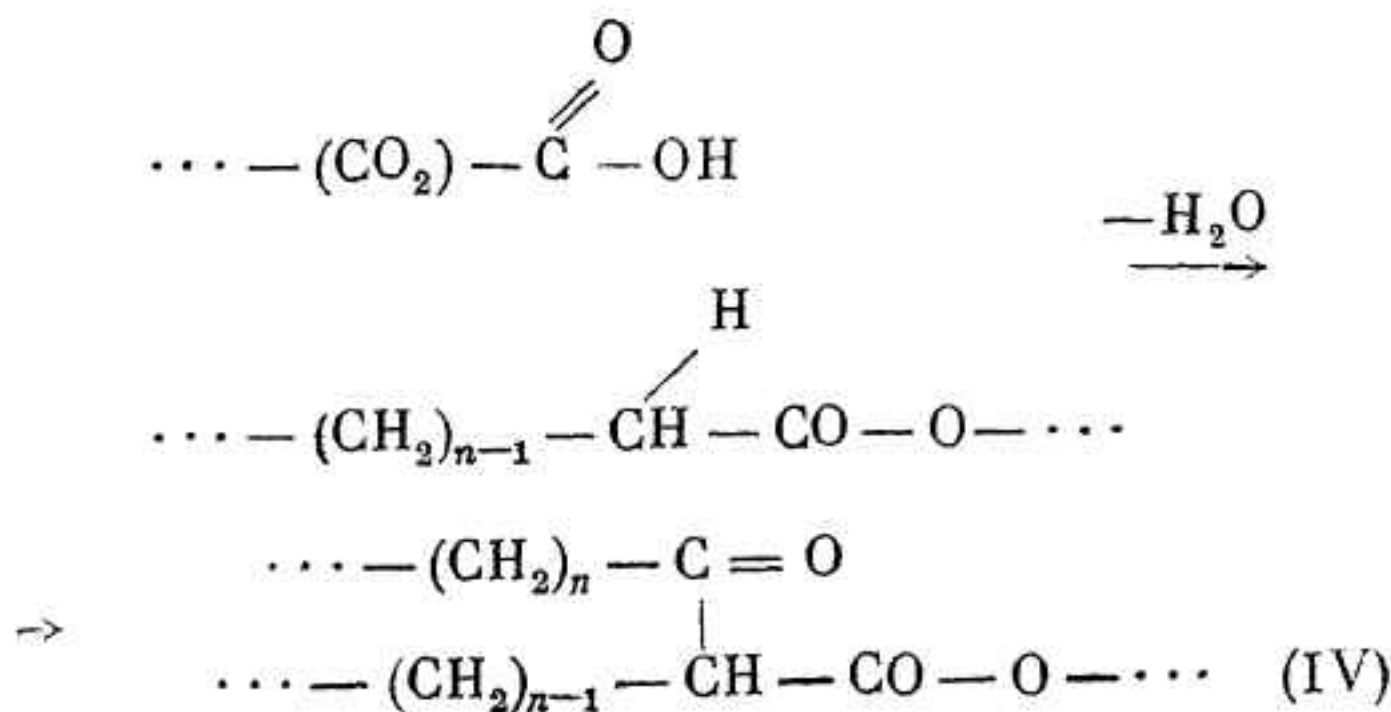
Для более высокомолекулярных полиэфиров было найдено, что содержание карбоксильных групп ниже, чем гидроксильных (табл. 65).

Таблица 65

Сравнение молекулярных весов полиэфиров, найденных определением карбоксильных и гидроксильных групп

Мол. вес по содержанию OCH_3	% ацетильных групп		Мол. вес по содержанию ацетильных групп
	найдено	вычислено по содержанию OCH_3	
8 000	0.81	0.54	5.300
16 000	0.49	0.34	8.800
21 400	0.44	0.20	9.800
32 000	0.36	0.13	12.000

То, что действительное количество гидроксильных групп составляет более 50% всех функциональных групп, авторы объясняют образованием разветвленных цепей за счет реакции карбоксильных групп с водородом метиленовой группы по схеме:



Вычисление молекулярного веса высокомолекулярного вещества на основании определения ацетильных, метоксильных

и иных функциональных групп производится по формуле:

$$\bar{M}_n = \frac{m(100 - y)}{y}, \quad (19)$$

где m — вес ацетила, метоксила и т. д.;

y — процентное содержание этих групп во взятом для анализа веществе.

Определение гидроксильных групп^{52, 47}

Навеску полиэфиров (0.05—0.1 г) растворяют в свежеперегнанном пиридине и добавляют десятикратный избыток равных количеств уксусного ангидрида и пиридина. Смесь оставляют на 48 час. при температуре 15—20° и по истечении этого срока выливают в ледяную воду. Выпавшее

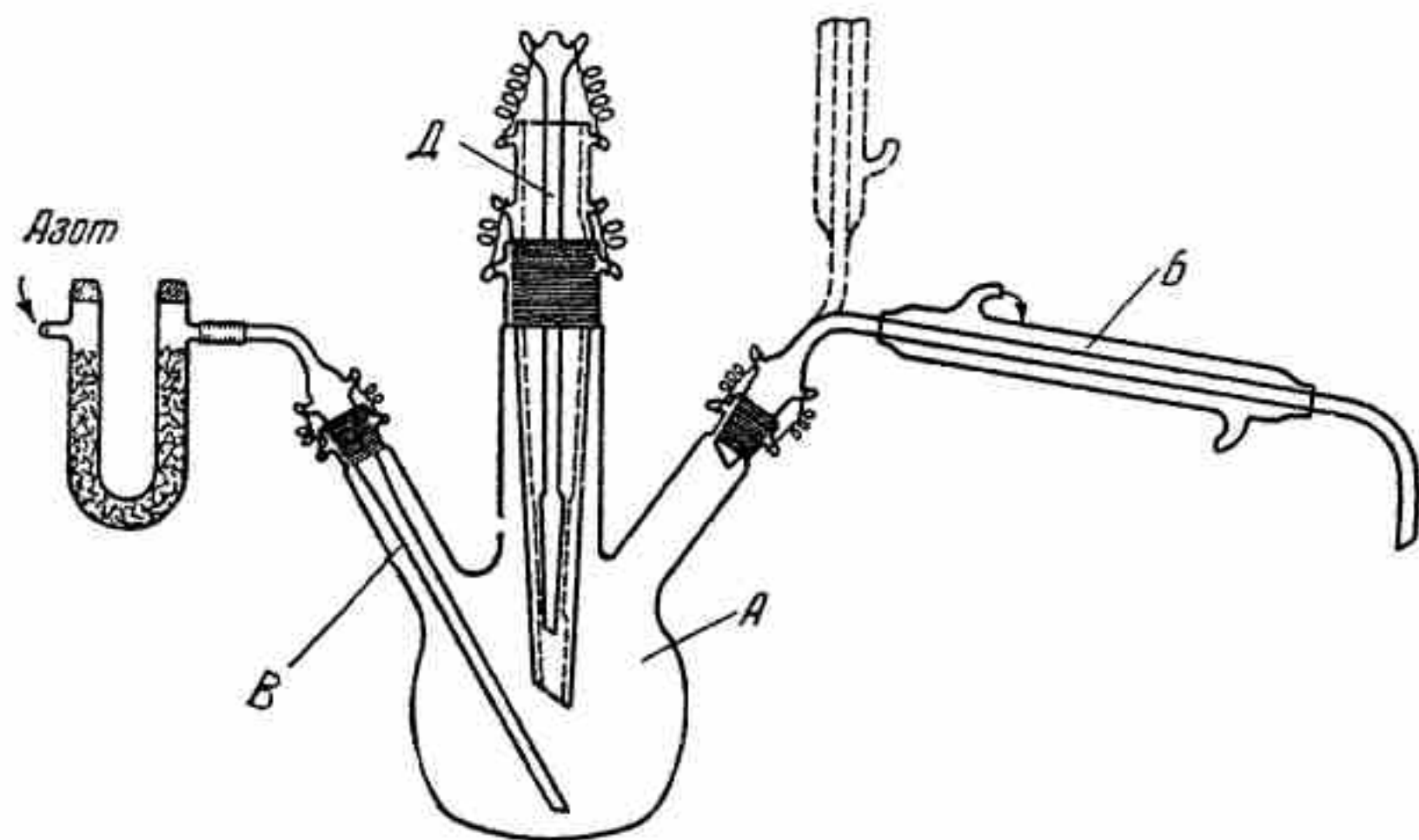


Рис. 79. Прибор для определения ацетильных групп

ацетильное производное отделяют на воронке, тщательно промывают водой до полного удаления уксусной кислоты и высушивают до постоянного веса. Высушенное ацетильное производное помещают в прибор, изображенный на рис. 79,⁵³ и омыляют спиртовой щелочью на кипящей водяной бане. Прибор для омыления представляет собой круглодонную колбу А с холодильником В на шлифу, который может быть использован вначале как обратный, а затем как прямой. Колбочка закрывается пришлифованной пробкой с водяным затвором Д для улавливания паров уксусной кислоты. Все части прибора изготавливаются из стекла пирекс, а холодильник — желательно с кварцевым сердечником (рис. 79).

После нагревания в течение 3 час. смесь подкисляют серной кислотой, уксусную кислоту отгоняют и титруют 0.01 N раствором едкого натра.

Для того чтобы избежать окисления, метиловый спирт, употребляемый для приготовления щелочного раствора, перегоняют в атмосфере азота. Процесс омыления ведут также в токе очищенного от кислорода азота, который подают через пришлифованный барботер В. Молекулярный вес подсчитывают по формуле (8) или (5), а в случае, если оба конца цепи имеют гидроксильные группы, — по формуле (6).

Определение гидроксильных групп ацетилированием⁵⁴

Метод основан на реакции спиртов (фенолов) с ангидридами органических кислот, идущей с количественным выходом в присутствии пиридина. Освобождающаяся при этом молекула органической кислоты связывается пиридином, образуя нейтральную соль.

Ацетилирующая смесь составляется из 120 г уксусного ангидрида и 880 г безводного свежеперегнанного пиридина.

Вначале проводят глухой опыт. Для этого 25 мл ацетилирующей смеси титруют 0,5 N раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина.

Навеску вещества (1—2 г) помещают в колбу на 200 мл. Сюда добавляют 25 мл ацетилирующей смеси и смесь нагревают на водяной бане в течение 15 мин. без обратного холодильника.

После охлаждения добавляют 25 мл воды, приводят смесь к температуре глухого опыта и титруют при условиях глухого опыта.

Молекулярный вес подсчитывают по формуле:

$$\bar{M}_n = \frac{1000 \cdot a}{(b - c)k}, \quad (20)$$

где a — навеска вещества, содержащего одну гидроксильную группу в граммах, b — расход 0,5 N щелочи на глухой опыт в миллилитрах, c — расход 0,5 N щелочи на рабочий опыт в миллилитрах.

в) Определение альдегидной группы

Определение альдегидной группы было применено⁵⁵ при исследовании препаратов целлюлозы, которые по общепринятым взглядам содержат на одном конце цепи альдегидную группу.

Для технической характеристики препаратов целлюлозы было введено понятие иодного числа JZ , т. е. числа миллилитров 0,1 N раствора иода на 1 г целлюлозы. Молекулярный вес подсчитывают по формуле

$$\bar{M}_n = \frac{20\,000}{JZ}. \quad (21)$$

Рекашева¹¹⁹ применила иодометрический метод для определения молекулярных весов различных полисахаридов в интервале молекулярных весов 3000—33 000.

Нужно заметить, что хотя авторы и получили хорошие результаты для отдельных углеводов, а также для низкомолекулярных препаратов целлюлозы, применение этого метода для высокомолекулярных препаратов вряд ли возможно из-за экспериментальных трудностей.

г) Другие химические методы

Свободные аминогруппы могут быть определены ацетилированием или титрованием. Методика ацетилирования хорошо разработана применительно к эфирам аминокислот.⁵⁶ Применение этого метода ограничено тем, что не все высокомолекулярные соединения, содержащие аминогруппы на концах цепи, могут быть ацетилированы вследствие того, что они не растворимы в пиридине или других применяемых для этой цели растворителях.

Определение аминогрупп по методу Ван-Слайка применялось при исследовании полиамидов.⁵⁷ В качестве растворителя пользовались 60%-ным водным раствором хлоралгидрата. Однако при этом не удалось получить сходящихся результатов и при вычислении молекулярного веса полиамидов было использовано среднее значение из 16 определений. Поэтому метод определения аминогрупп в полиамидах требует дополнительной проверки.

Тейлор⁵⁸ при исследовании полиамидов определял концевые карбоксильные и аминогруппы микротитрованием. При этом аминогруппы определялись кондуктометрическим титрованием соляной кислотой в растворе фенилэтилового спирта. Карбоксильные группы определялись титрованием щелочью при 175° в присутствии фенолфталеина. Растворителем служил бензиловый спирт. Метод явно не пригоден, так как при этих условиях полиамиды подвергаются гидролизу.

Оригинальный способ определения молекулярного веса целлюлозных препаратов химическим путем был предложен Хеуорзом;⁵⁹ он основан на том, что на конце целлюлозной цепи, противоположном альдегидной группе, стоит остаток глюкозы с четырьмя свободными гидроксильными группами, который при метилировании должен образовать тетраметилглюкозу. Дробной разгонкой продуктов последующего гидролиза в высоком вакууме Хеуорз получил около 0,5% тетраметилглюкозы, что соответствует 150—200 остаткам глюкозы в цепи исходного препарата.

Применение этого метода для определения длины цепи целлодекстринов дало результаты, близкие к данным, полученным по подному числу.

Этот метод вызывает ряд сомнений в смысле однозначности экспериментальных результатов, хотя и представляет интерес как новый метод исследования высокомолекулярных соединений.

Многообразие свойств высокомолекулярных соединений различных классов и разных молекулярных весов заставляет исследователя часто искать самые различные, иногда весьма сложные пути. Не всегда метод, удачно примененный для одного класса соединений, может быть перенесен без изменений на другие объекты. Однако мы надеемся, что вышеприведенные примеры химического исследования помогут подойти более сознательно к выбору и разработке методов определения молекулярных весов химическим путем.

5. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА

Как уже указывалось, средняя величина молекулярного веса находится в тесной связи со специфическими свойствами высокомолекулярных соединений и их растворов. Эта специфика особенно сильно влияет на данные о средней величине молекулы, получаемые различными физическими и физико-химическими методами.

Влияние степени полидисперсности на среднюю величину молекулярного веса проявляется при применении любых методов определения молекулярного веса. Этот вопрос уже обсуждался раньше.

В этом разделе, связанном с применением физических методов, следует несколько подробнее остановиться на свойствах растворов высокомолекулярных соединений, так как этот вопрос находится в тесной связи с применением физических и физико-химических методов исследования.

Выше указывалось, что растворы высокомолекулярных соединений имеют характер лиофильных коллоидов. Эта коллоидная природа обуславливается прежде всего огромной величиной молекулы, имеющей в большинстве случаев в одном направлении размеры обычных коллоидных частиц (0.01—0.1 μ). В обычных лиофильных коллоидах дисперсная фаза представляет собой мицеллы, состоящие из групп молекул, связанных силами Ван-дер-Ваальса (коллоидные растворы мыла в воде)

или силами побочных валентностей — OH , — NH_2 и других групп (растворы многих красителей). Величина этих мицелл сильно изменяется от прибавления электролита, от температуры и других факторов, причем эти изменения обратимы.

Многие исследователи⁶⁰ на основании неправильного объяснения особенностей высокомолекулярных веществ считали, что коллоидные частицы в растворах последних построены из мицелл, подобно растворам мыла и красителей. Это положение было бы справедливым, если бы макромолекулы обладали такой же структурой, как, например, мыла, но такие продукты пока неизвестны. Вследствие такого механического переноса понятия о мицеллах из области обычной коллоидной химии в область высокомолекулярных соединений возникла путаница как по существу вопроса о наличии мицеллярных или молекулярных коллоидов, так и в терминологии. Например, Мейер и Марк обозначают вес частиц в растворах каучука и полисахаридов как мицеллярный вес, тогда как на самом деле разбавленные растворы этих соединений содержат единичные молекулы. Встречаются случаи, когда, наоборот, вес мицеллярных частиц обозначается как молекулярный вес, например, при осмотических измерениях в концентрированных растворах красителей,⁶² желатины⁶³ и крахмала. На самом деле, теперь известно, что в растворах красителей имеются мицеллы, образованные за счет сил побочных валентностей. Относительно структуры частиц в растворах белков в данное время достаточно убедительных данных не имеется. Исследования в ультрацентрифуге показали, что протеины могут быть разделены на 12—14 классов, вес частиц которых представляет кратное 17.600. Кратные соотношения составляют 1, 2, 4, 6, 8, 16, 24 и т. д.

Согласно взглядам, развитым Каргиным, Папковым и Роговиным,⁶¹ растворы высокомолекулярных веществ являются термодинамически устойчивыми (однофазными) системами, представляющими собой истинные растворы соединений с большим молекулярным весом.

В растворах линейных высокомолекулярных веществ в процессе их броуновского движения и теплового колебания возможны столкновения отдельных макромолекул, вследствие которых могут образоваться ассоциированные рои. Эти образования благодаря большой внутренней энергии самих макромолекул являются неустойчивыми и распадаются на отдельные молекулы. Как уже подчеркивалось, эти неустойчивые образования ничего общего с мицеллами не имеют. Они могут образо-

ываться и распадаться в зависимости от изменения концентрации, температуры, природы растворителя и растворенного вещества. Во избежание неверных выводов при объяснении экспериментальных данных, полученных разными авторами при исследовании одних и тех же продуктов, все эти факторы должны рассматриваться в тесной взаимозависимости друг от друга.

При правильной обработке данных о средней величине растворенных частиц высокомолекулярных веществ, полученных химическими и физическими методами, а также детальным исследованием температурной и концентрационной зависимости вязкости и осмотического давления, всегда можно составить обоснованное представление о степени агрегации макромолекул.

Согласно взглядам Липатова,⁶⁴ агрегация макромолекул находится в тесной связи с явлением сольватации, которое зависит от природы растворителя, растворенного вещества и от температуры. На основании изучения теплот сольватации он приходит к выводу, что: 1) во всех случаях связывание жидкости с частицами сопровождается тепловым эффектом; сольватный слой мономолекулярен; 2) различные жидкости связываются частицами в различном количестве, т. е. степени покрытия поверхности частиц молекулами жидкости различны; 3) мономолекулярная сольватация не зависит от концентрации; 4) агрегация тем более вероятна, чем меньшее число активных точек молекулы занято растворителем.

Согласно этому взгляду, истинная сольватация сама по себе не может влиять на результаты измерений осмотического давления и вязкости. Она должна рассматриваться в связи с явлением агрегации, которая для данного высокомолекулярного вещества будет более сильно проявляться в слабо сольватирующихся, «плохих» растворителях. Экспериментальные данные изучения осмотического давления⁶⁵ и вязкости (Валарович, Васкевич⁶⁶) в различных растворителях и при разных температурах подтверждают вышеприведенные рассуждения. Например, изучая процесс расслаивания растворов комбинированных фенолформальдегидных и мочевиноформальдегидных смол в присутствии эмульгатора (ализариновое масло), Васкевич⁶⁷ показал симбатное изменение вязкости и теплот ассоциации в зависимости от количества эмульгатора.

Исследование температурного коэффициента вязкости и осмотического давления концентрированных растворов (когда эти растворы еще подчиняются закону Гаген-Пуазейля) пока-

зывает, что теплота сольватации сильно зависит от температуры. Для объяснения этого Липатов вводит понятие структурной сольватации как следствие геометрической иммобилизации жидкости сложно построенными частицами. При повышении температуры такие структуры исчезают, и различие в свойствах разбавленных и концентрированных растворов сглаживается. Таким образом, Липатов считает, что высокий температурный коэффициент вязкости и осмотического давления обусловлен структурной сольватацией. При этом природа растворителя сильно влияет на агрегацию различных фракций. Более низкомолекулярные фракции мало меняют свою вязкость с изменением природы растворителя благодаря их большей подвижности и малой способности к суммированию сил притяжения.

Необходимо отметить, что указанное положение несправедливо для веществ, имеющих активные группы на концах цепи (амино-, карбоксильные или гидроксильные группы). Например, для низших фракций полиамидов, полученных поликонденсацией диаминов и дикарбоновых кислот, мы наблюдали, что при переходе от растворов в метакрезоле к растворам в муравьиной кислоте происходят более сильные изменения вязкости, чем для более высокомолекулярных фракций. Это объясняется тем, что значительную роль в процессе агрегации играют концевые активные группы, которые могут вступать в связь за счет сил побочных валентностей (водородная связь) и вследствие этого образовывать линейно ассоциированные частицы. Вполне понятно, что концентрация активных групп у низкомолекулярных фракций значительно выше, чем у высокомолекулярных.

Влияние сольватации, вероятно, не ограничивается взаимодействием растворенных молекул с растворителями и друг с другом. Необходимо отметить, что истинная сольватация может непосредственно влиять на вязкость раствора, так как в результате образования сольватного слоя может уменьшаться сгибаемость молекулы. Об этом говорят многочисленные экспериментальные данные измерения вязкостей ряда высокомолекулярных соединений в соответствующих растворителях, для которых характерно соблюдение правила Штаудингера

$$\eta_{sp}/c = K_m M, \quad (22)$$

где η_{sp} — удельная вязкость;
 c — концентрация в г-мол.

Рост η_{sp} пропорционально длине молекул может иметь место лишь для линейных молекул, с ярко выраженной способностью сохранять вытянутую форму. Наличие сольватной оболочки должно известным образом создать сферические препятствия, которые могут привести к уменьшению сгибаемости макромолекул. Последнее обстоятельство подтверждается модельными представлениями.⁶⁸ В плохих растворителях, наоборот, вязкость растет медленнее, так как неплотный сольватный слой не может создать больших препятствий к изгибанию макромолекул, а, следовательно, с ростом длины молекулы повышается вероятность образования клубков.

По мнению Роговина,⁶⁹ качественно сольватный слой может быть характеризован вискозиметрическим и осмотическим методами, принимая тождество сольватных объемов, определяемых этими методами. В противоположность Липатову и Пескову, Роговин считает, что степень сольватации определяется числом молекул растворителя, ассоциированных друг с другом в сольватном слое и передвигающихся в растворе вместе с растворенной частицей. Растворитель, иммобилизованный растворенными молекулами, не должен рассматриваться в тесной связи с сольватацией, так как захват растворителя зависит от многих факторов (концентрация раствора, форма молекул, внешние условия и т. д.). Это положение имеет тесную связь с исследованиями интегральных теплот растворения высокомолекулярных соединений, проведенных Роговиным и Ивановой.⁷⁰

Количественная сторона влияния концентрации растворов на степень агрегации недостаточно выявлена. Подсчитанные Штаудингером верхние пределы концентраций, когда раствор может считаться разбавленным золь-раствором,⁷¹ не всегда соответствуют действительности. В ряде случаев наблюдается отклонение от линейной зависимости между вязкостью, осмотическим давлением и концентрацией ниже этих предельных концентраций. Эти отклонения вызываются индивидуальной химической природой продукта (наличие концевых и боковых активных групп и т. д.). Например, для растворов полнамидов в метакрезоле нами наблюдались⁷² сильные отклонения зависимости вязкости от концентрации, причем для более низкомолекулярных продуктов эти отклонения были выражены более сильно. При высоких концентрациях начинается резкое структурирование растворов и иммобилизация растворителя, что ведет к резкому повышению температурного коэффициента вязкости.

Все имеющиеся данные показывают, что в разбавленных растворах высокомолекулярных соединений имеется молекулярная дисперсность. Например, по Добри,⁷³ для растворов нитроцеллюлозы (11.4% азота) при низких концентрациях (0.04 г/100 мл) приведенная вязкость, определяемая как

$$[\eta] = \left(\frac{\ln \eta_r}{c} \right)_{c \rightarrow 0} \quad (23)$$

где η_r — относительная вязкость;
 c — концентрация в г на 100 мл,

приблизительно одинакова в различных растворителях (табл. 66).

Таблица 66

Приведенная вязкость растворов нитроцеллюлозы в различных растворителях

($c = 0.04$ г/100 мл)

Растворитель	$[\eta]$	Растворитель	$[\eta]$
Уксусная кислота	3.3	Изобутилформиат	3.0
Ацетон	2.9	Нитробензол	3.1
Ацетонитрил	3.1	Этилформиат	3.2
Метанол	3.0	Циклогексанон	3.3
Ацетофенон + 3% этанола	3.2	Метилсалицилат + 20% ме-	
Этилбензоат + 11% этанола	3.2	танола	3.3

Так как вязкость зависит от ассоциации и агрегации дисперсных систем, то постоянство вязкости вышеприведенных растворов показывает, что в разбавленных растворах нитроцеллюлозы в различных растворителях имеется одинаковая степень дисперсности. Это может быть лишь при молекулярной дисперсности, так как трудно ожидать, чтобы в таком большом числе растворителей с различной химической природой могли существовать агрегированные системы с одинаковой степенью ассоциации. Эти же данные позволяют судить и о большой степени асимметрии молекул нитроцеллюлозы во всех этих растворителях, так как если бы молекулы обладали сферической формой, то, согласно Эйнштейну, истинные вязкости этих растворов должны иметь значение 0.02—0.03.

Осмотическое давление этих растворов также не зависит от природы растворителей (табл. 67) (\bar{M}_n препарата = 110 000).

Таблица 67

*Осмотическое давление растворов нитроцеллюлозы
в различных растворителях*

Растворитель	$(P/c)_{c=0}^*$
Ацетон	2.4
Метанол	2.4
Циклогексанон + 5.8% этанола	2.2
Этилбензоат + 11.3% этанола	2.4
Метилсалицилат + 20% метанола	2.4
Уксусная кислота	2.4
Нитробензол	2.35

Подобная же картина наблюдалась в растворах ацетилцеллюлозы (табл. 68).

Таблица 68

*Осмотическое давление растворов ацетилцеллюлозы
в различных растворителях*

Растворитель	$(P/c)_{c=0}^*$
Тетрахлорэтан + 13.4% этанола	3.7
Уксусная кислота	3.8
Ацетонитрил	3.7
Диоксан	3.7
Ацетон	3.7
Циклогексанон	3.7
Нитрометан	3.9
Этилформиат	3.7

Средний численный молекулярный вес препарата $\bar{M}_n = 66\,000$.

При различных физико-химических исследованиях растворов высокомолекулярных соединений существенное влияние на свойства растворов оказывает форма макромолекул.

* P — в см водяного столба; c — г/100 мл.

По теории Марка и Куна цепи макромолекул вследствие свободного вращения отдельных звеньев вокруг линии валентности не обладают жесткой палочкообразной формой. При деформации цепи выпрямляются, а после снятия напряжения вновь приобретают изогнутую форму, что и является причиной значительной упругости высокомолекулярных веществ. Изогнутость макромолекул тем больше, чем выше температура.

Бреслер и Френкель⁷⁴ существенно дополнили эту теорию, показав, что вращение сильно ограничено вследствие взаимодействия звеньев цепи между собой.

Кун⁷⁵ считает, что нитевидная молекула в растворе находится в виде рыхлого клубка, имеющего форму слабо вытянутого эллипсоида. Вследствие неплотной упаковки объем такой молекулы (включающей в себя также иммобилизованный растворитель) возрастает быстрее, чем длина цепи или степень полимеризации, что приводит к более быстрому возрастанию вязкости раствора, чем рост молекулярного веса. Форма молекулы вследствие малой ассиметрии в расчет не принимается.

Вопрос о форме частиц может быть в значительной мере решен при помощи изучения двойного лучепреломления растворов при их ламинарном течении. Этот метод стал наиболее обоснованным после теоретических и экспериментальных работ Цветкова⁷⁶ и других исследователей.⁷⁷

Роговин⁷⁸ считает, что форма цепей в растворах зависит от многих факторов, но главным образом от химической природы высокомолекулярного вещества, от природы растворителя и концентрации раствора.

При суждении о форме молекул в растворе нужно принять во внимание, что форма зависит не только от степени свернутости молекулы, но также от наличия разветвлений структуры.

Цветков и Петрова установили зависимость между динамооптическим эффектом и степенью разветвленности молекул различных типов синтетических каучуков.

Наблюдалось также различие в двойном лучепреломлении образцов полистирола с одинаковым вискозиметрическим молекулярным весом, но полученных в различных температурных условиях⁷⁹ (последнее обстоятельство может привести к различной степени разветвленности молекул).

Многочисленные исследования Пасынского и сотрудников⁸¹ показали, что степень ассиметрии макромолекул в растворах может быть характеризована комплексным исследованием скорости диффузии и вязкости раствора.

Из вышеизложенного можно сделать заключение, что при применении того или иного физического метода определения молекулярных весов необходимым условием является проведение исследования в сильно разбавленных растворах, в которых взаимодействие между молекулами ничтожно. Для правильного решения поставленной задачи необходимо параллельное применение нескольких методов определения молекулярных весов. Необходимо также проведение определений на препаратах, тщательно очищенных от посторонних примесей и разделенных на узкие фракции.

В зависимости от условий опыта (концентрация и температура) при одних и тех же физических методах определения можно получить как вес отдельных молекул, так и частичный вес отдельных кинетических единиц (в единицах молекулярного веса). Часто значение среднего молекулярного веса, полученное при какой-либо определенной конечной концентрации, бывает завышенным вследствие наличия в растворе ассоциированных молекул. Это становится особенно существенным для высокомолекулярных веществ, обладающих активными боковыми или концевыми группами.

Ниже приведены основные физические методы определения молекулярных весов.

А. Методы, основанные на измерении осмотического давления растворов

Вант-Гофф показал применимость уравнения состояния идеальных газов к разбавленным растворам. В уравнении Клапейрона:

$$pV = nRT, \quad (24)$$

где p — осмотическое давление;

V — объем раствора;

n — число г-мол растворенного вещества,

можно заменить n через $\frac{cV}{M}$ и написать:

$$p/c = \frac{RT}{M}, \quad (25)$$

где c — концентрация;

M — молекулярный вес.

Молекулярный вес исследуемого вещества можно вычислить на основании данных непосредственного или косвенного определения осмотического давления, пользуясь уравнением (25).

Применение уравнения (25) справедливо лишь для идеальных растворов. Для реальных растворов конечной концентрации как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных веществ применение этого уравнения ведет к большим ошибкам. Экспериментально было установлено, что значения p/c (или связанного с осмотическим давлением значения Δ/c) в большинстве случаев растут приблизительно линейно с ростом концентрации, и, следовательно, возникает возможность экстраполяции (аналитической или графической) значения p/c (или Δ/c) для $c=0$. Таким образом, для реальных растворов уравнение (25) примет вид

$$\lim_{c \rightarrow 0} p/c = \frac{RT}{M}. \quad (26)$$

Теоретическое обоснование существования приблизительно линейной зависимости p/c (или Δ/c) от концентрации было получено путем статистической обработки термодинамических свойств линейных молекул.^{83, 83a}

Наличие линейной зависимости p/c наблюдалось многими исследователями как при непосредственном измерении осмотического давления, так и при определении молекулярного веса по понижению температуры плавления или по повышению температуры кипения.

1) Криоскопический метод

Из методов, основанных на осмотическом эффекте, наиболее распространенными для определения молекулярных весов органических веществ являются криоскопический и эбулиоскопический. Однако применение этих методов к высокомолекулярным соединениям вначале сильно запутало вопрос о молекулярном весе целлюлозы, каучука и других природных высокополимеров. Например, разные ученые полагали, что молекулярный вес кристаллических ацетатов целлюлозы соответствует производным ангидрида глюкозы. На основании криоскопического определения молекулярного веса каучука в ментоле или камфоре считали, что молекулы каучука содержат 8—24 остатка изопрена.

В дальнейшем были выяснены причины ненормально низких значений молекулярных весов, получаемых криоскопическим методом, и криоскопия стала широко применяться в лабораторной практике для исследования соединений с молекулярным весом до 10 000. Этим методом была изучена зависимость между молекулярным весом и вязкостью разбавленных растворов, для этой цели в основном им продолжают пользоваться и поныне.

Применение криоскопического метода к более высокомолекулярным соединениям лимитируется тем, что при величине молекулярного веса выше 10 000 депрессии становятся настолько ничтожными, что их не удается измерить с достаточной точностью. Кроме того, значительные ошибки при применении этого метода обуславливаются наличием низкомолекулярных примесей в исследуемом высокомолекулярном веществе (не вошедший в реакцию мономер, остатки растворителя, выделившиеся в результате реакции, низкомолекулярные продукты и т. д.).

Имеются также указания, что растворенное высокомолекулярное вещество замедляет кристаллизацию растворителя из раствора, вызывая сильное переохлаждение. Однако количественно этот вопрос не изучен.

Для некоторых высокомолекулярных соединений, в особенности для имеющих в цепи группы с большой величиной сил когезии (гетероатомы, кратные связи), возможно образование закрученных участков, могущих вести себя в растворе как самостоятельные кинетические единицы.⁸⁴ В таких случаях депрессия будет соответствовать не числу растворенных молекул, а количеству закрученных участков.

Криоскопический (а также эбулиоскопический) метод определения молекулярного веса основан на том, что упругость паров растворителя над раствором всегда меньше, чем над чистым растворителем. Величина $\frac{p_0 - p}{p_0}$,

где p_0 — упругость насыщенного пара над растворителем;
 p — упругость насыщенного пара над раствором,
 называется депрессией раствора.

По закону Рауля

$$\frac{p_0 - p}{p} = \frac{n}{n + n_0},$$

где n — число молей растворенного вещества;
 n_0 — число молей растворителя.

Еще до Вант-Гоффа Раулем и другими было найдено, что понижение температуры замерзания раствора пропорционально осмотическому давлению. Коэффициент пропорциональности зависит лишь от растворителя.

Для низкомолекулярных веществ закон Рауля применим в широком интервале концентраций. Для высокомолекулярных веществ различных классов отклонения от закона Рауля становятся значительными. Поэтому при расчетах должны быть приняты значения Δ/c для нулевой концентрации.

Совершенно необоснованно Кемп и Петерс⁸⁵ (при криоскопическом определении молекулярного веса полиизобутиленов) берут значения Δ/c не для нулевой концентрации, а для любой конечной концентрации. Они мотивируют это тем, что при экстраполяции значений Δ/c для нулевой концентрации получаются «ненормально» большие величины молекулярного веса. При этом ими за «норму» принимаются значения молекулярных весов каучука и других полимеров, определенные вискозиметрическим методом. На самом деле, вискозиметрические данные, взятые ими из работ Штаудингера, сильно занижены вследствие большой изгибаемости линейных молекул каучукоподобных полимеров.

Методика криоскопического определения проста и знакома каждому органику, поэтому останавливаться на ней здесь не будем. Главное внимание при работе с высокомолекулярными веществами должно быть обращено на тщательную очистку препарата от остатков мономера, низкомолекулярных фракций, следов растворителя, осадителя или влаги. Нельзя забывать, что при криоскопическом определении присутствие в исследуемом продукте даже 1% посторонних примесей с молекулярным весом 50—100 значительно занижает среднюю величину молекулярного веса.

Удаление остатков нелетучих примесей достигается многократным переосаждением. Освобождения от остатков летучих веществ можно добиться длительным высушиванием под вакуумом до постоянного веса.

При проведении самого определения необходимо тщательно изолировать систему от влаги воздуха. При определении молекулярных весов низкомолекулярных веществ изменение депрессии от поглощения влаги воздуха очень мало по сравнению с общей депрессией, а при исследовании высокомолекулярных веществ депрессия от растворенного вещества незначительна и малейшие следы влаги могут изменить ее в несколько

раз. Поэтому рекомендуется работать в герметически закрытом приборе с электромагнитной мешалкой.

При соблюдении указанных правил криоскопический метод вполне применим для характеристик веществ с молекулярным весом до 10 000. Для более высокомолекулярных препаратов, даже при низких концентрациях, отклонения от закона Рауля становятся значительными, а величины депрессии очень малыми.

Эбуллиоскопический метод для исследования высокомолекулярных соединений применяется редко.

2. Непосредственное измерение осмотического давления

При непосредственном измерении осмотического давления можно получить наиболее достоверные данные о средней величине молекулярного веса. В настоящее время аппаратура для измерения осмотического давления хорошо разработана, и методы доведены до большой точности. Определения можно проводить в широком интервале молекулярных весов (3000—300 000) с большой точностью. При правильной работе с хорошо фракционированными препаратами осмотический метод является безупречным и широко применяется в лабораторной практике. Применение осмотического метода для характеристики более высокомолекулярных препаратов⁴⁹ вызывает сомнение в достоверности результатов. При очень малой абсолютной величине осмотического давления могут возникнуть большие ошибки из-за неточности определения, от колебаний температуры и других причин.

Как следует из уравнений (24) и (25), осмотическое давление в бесконечно разбавленных растворах зависит от числа растворенных частиц, поэтому молекулярный вес при малых концентрациях может быть вычислен по уравнению Вант-Гоффа

$$M = 2.317 \cdot 10^5 (1 + 0.00367t)/(p/c)_{c \rightarrow 0}, \quad (27)$$

где t — температура в °C;
 c — концентрация в г/л (или c — г/100 мл);
 p — давление в мм вод. ст. (или p — г/см²).

При этом найденный молекулярный вес будет соответствовать среднему числовому значению

$$\overline{M}_n = \frac{1}{\sum \frac{f_x}{M_x}}. \quad (28)$$

При конечных концентрациях (отличных от 0) всегда имеют место отклонения от уравнения Вант-Гоффа для идеальных растворов. В области низкомолекулярных соединений, а также для некоторых шарообразных молекул эти отклонения в разбавленных растворах незначительны.

В растворах линейных молекул отклонения становятся заметными уже при очень низких концентрациях. Поэтому приближенно можно употреблять следующее уравнение:⁸⁶

$$p = ac + bc^n, \quad \text{или} \quad p/c = a + bc, \quad (29)$$

где $a = 2.317 \cdot 10^5 (1 + 0.00367t)/M$, или $a = \frac{RT}{M}$;

b — константа, зависящая от температуры;

n — равно приблизительно 2;

p — осмотическое давление в мм вод. ст. (при 4° C).

Измеряя осмотическое давление при разных концентрациях и экстраполируя найденные значения для $c=0$, можно вычислить значение a и молекулярный вес.⁸⁷

Если исследуемое соединение представляет собой многовалентный электролит (например, белок), растворяющийся в присутствии солей, то ионы, способные к диффузии, могут проникнуть в раствор и повысить осмотическое давление; в этом случае требуется ввести соответствующие поправки в результаты измерений.⁸⁸ Второй член в уравнении (29) Оствальд рассматривает как давление набухания, вызванное взаимодействием растворенных частиц с растворителем и друг с другом.

Шульц⁸⁹ объясняет отклонение осмотического давления в растворах линейных высокомолекулярных веществ от уравнения для идеальных растворов наличием сольватации и пользуется в своих работах упрощенным уравнением Ван-дер-Ваальса

$$p(V - b) = nRT, \quad (30)$$

где $b = g \cdot s$;

g — вес растворенного вещества в г;

s — действительный удельный сольватный объем.

Подставляя значения n и b , получим

$$p(1 - cs) = \frac{RT}{M} c \quad (31)$$

и

$$s = \frac{1}{c} - \frac{1}{p} \cdot \frac{RT}{M}. \quad (32)$$

После преобразования последнего уравнения получается

$$p/c = \frac{RT}{M} + \frac{RT}{M} c \frac{S}{1-cs}. \quad (33)$$

Значением b в высоковязких растворах пренебречь нельзя, так как оно в некоторых случаях достигает нескольких десятков граммов жидкости на 1 г растворенного вещества. Например, для растворов каучука в бензоле было найдено $b = 32$ мл/г, в хлорбензоле $b = 29$ мл/г и т. д.⁹⁰

Из уравнения (33) видно, что при концентрациях, близких к нулю, вторым членом этого уравнения можно пренебречь и следует пользоваться уравнением Вант-Гоффа (26)

$$\lim_{c \rightarrow 0} p/c = \frac{RT}{M}.$$

Следует отметить, что недавно была показана также применимость уравнения (26) для растворенных молекул любой формы и размера.⁹¹

Если значение p/c растет линейно с ростом концентрации, то, взяв при вычислении молекулярного веса значение p/c при $c = 0$, можно получить вполне достоверные данные и пользоваться вычисленным молекулярным весом для характеристики вещества. Часто исследователи делают большую ошибку, принимая при вычислении молекулярного веса значение p/c не для бесконечного разбавления, а для какой-нибудь конечной концентрации.⁹² Насколько велики ошибки при употреблении значения p/c для конечной концентрации, видно из следующего примера, относящегося к растворам двух фракций поливинилхлорида в диоксане.⁹³ При значении p/c для бесконечного разбавления $\bar{M}_n = 48\,000$ и $242\,000$, а при значении p/c для конечной концентрации $\bar{M}_n = 35\,000$ и $49\,000$ для первой фракции и от $82\,000$ до $172\,000$ — для второй (рис. 80).

Можно пользоваться также уравнением;⁹⁴

$$p/c - \frac{RTd_1}{3M_1d_2^3} c^2 = \frac{RT}{M_2} + \frac{RTd_1}{Md_2^2} \left(\frac{1}{2} - \mu_1 \right) c, \quad (34)$$

где p — давление в атмосферах;

c — концентрация раствора в г/см³.

R — газовая постоянная в $\text{см}^3 \text{ атм/град. мол.}$;

T — абс. температура;

d_1 и d_2 — удельные веса растворителя и растворенного вещества;

M_1, M_2 — молекулярные веса растворителя и растворенного вещества;

μ_1 — константа, зависящая от природы растворителя и растворенного вещества.

В ряде случаев вторым членом уравнения пренебрегают.

В старых руководствах по исследованию высокомолекулярных соединений⁹⁵ рассматриваются два метода измерения осмотического

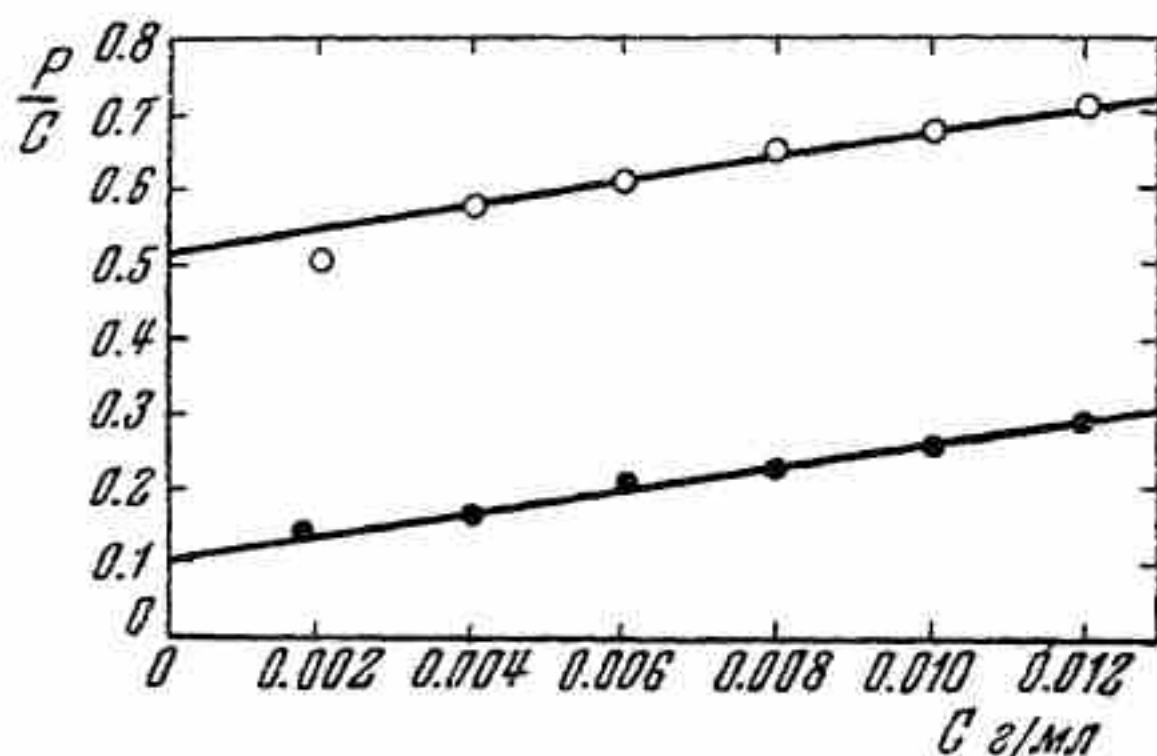


Рис. 80. Зависимость осмотического давления от концентрации для растворов поливинилхлорида в диоксане

тического давления: статический и динамический; при этом под динамическим методом объединяют два несравнимых видоизменения компенсационного метода Зеренсена. Эти два видоизменения отличаются друг от друга по способу измерения противодействия.

Мы считаем более удобным подразделять методы измерения осмотического давления на 3 группы:

1. Статический, основанный на измерении высоты подъема столба жидкости (раствора) после установления равновесия.

2. Компенсационный, при котором измеряется противодействие, необходимое для компенсации прогиба мембраны, вызванного осмотическим давлением.

3. Динамический, когда величина компенсационного давления (равная осмотическому) устанавливается на основании

нескольких определений скорости диффузии растворителя через мембрану при различных противодавлениях.

Статический метод широко применяется в работах школы Штаудингера. Основные преимущества этого метода:

а) простота изготовления прибора и мембраны;

б) благодаря длительности установления равновесия низкомолекулярные примеси, способные диффундировать через полупроницаемую мембрану, могут распределяться по обе стороны мембраны и поэтому не оказывают влияния на результаты измерений;

в) меньшие ошибки от колебаний температуры термостата (что также важно, так как в лабораторной практике без применения специальных термостатов трудно достичь постоянства температуры с колебаниями ниже $\pm 0.02^\circ$).

Недостатки метода заключаются в том, что:

1) при длительном соприкосновении рабочего раствора с мембраной часть растворенного вещества может адсорбироваться мембраной, и таким образом фактическая концентрация будет ниже рассчитанной. Контроль концентраций путем взвешивания сухого остатка по упариванию раствора после определения осмотического давления не всегда возможен и является весьма трудоемкой операцией, требующей большой тщательности;

2) не все продукты устойчивы в отношении гидролиза, ацидолиза и т. д., особенно при длительном сроке определения.

В литературе имеется описание многочисленных конструкций осмометров для статических измерений.^{96,97} Простой и надежный прибор для статических измерений * был сконструирован Шульцем⁹⁷ (рис. 81).

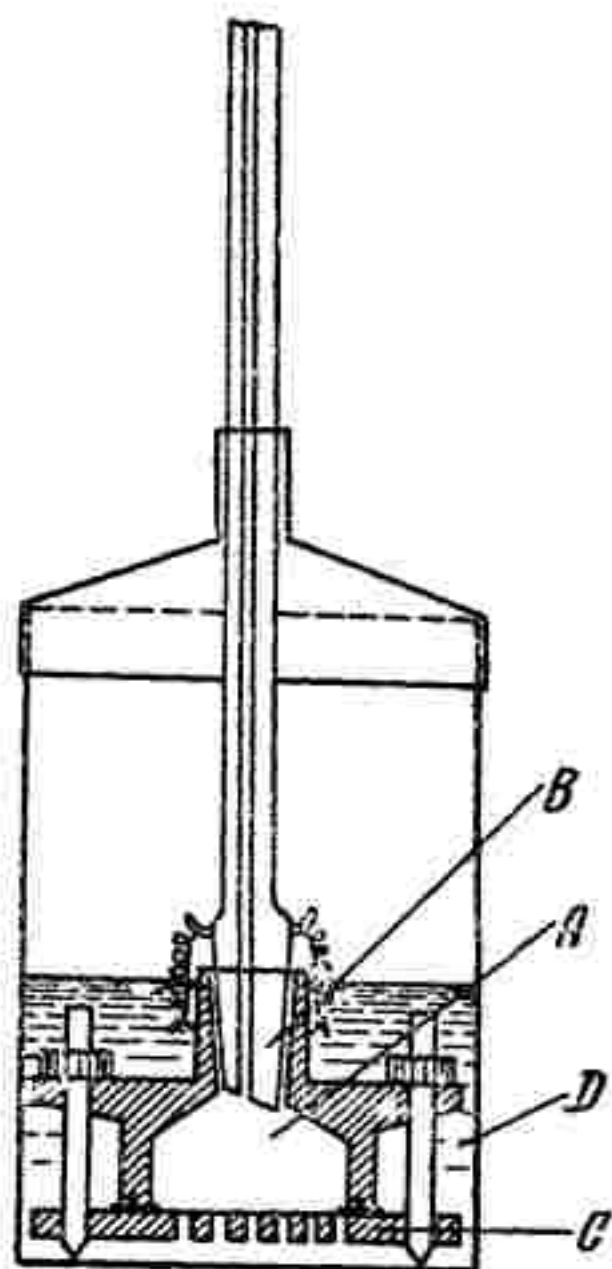


Рис. 81. Осмометр Шульца

* Осмометр Шульца может быть применен также для измерений осмотического давления по динамическому методу.

Осмометр состоит из рабочей ячейки *A* диаметром 3—4 см и емкостью около 10 мл, изготовленной из нержавеющей стали или хромированной латуни. Камера прикрепляется шестью винтами к пластинке *C*, средняя часть которой имеет отверстия диаметром 1 мм на близком расстоянии друг от друга.

В собранном приборе нижний край камеры плотно прижимает полупроницаемую мембрану к пластинке-сетке. Промывка ячейки раствором и ее наполнение производится через верхнее отверстие *B*, в которое затем вставляется пришлифованная капиллярная трубка, имеющая просвет 1 мм и длину 50 см. Предварительно раствор засасывается в капилляр до нужного уровня. Избыток раствора должен выступать через край шлифа, а не через верхнее отверстие капиллярной трубки, для чего при вставлении капилляра верхний конец его зажимается пальцем. Заполненная раствором камера тщательно промывается чистым растворителем и вставляется в стакан *D* с чистым растворителем. Стакан закрывается пришлифованной крышкой, среднее отверстие которой достаточно плотно прилегает к капилляру во избежание испарения растворителя. Затем весь прибор вставляется в термостат с автоматической регулировкой температуры (колебания не более $\pm 0.05^\circ$). Отсчет скорости диффузии (по подъему жидкости в капилляре) производится через равные промежутки времени.

Надежные результаты получаются, если проводить измерения до установления равновесия, так как экстраполяция для нулевой скорости при естественной диффузии является ошибочной.

Для более быстрого достижения равновесия целесообразно устанавливать начальное положение уровней в капилляре и внешней жидкости как можно ближе к ожидаемому конечному положению.

Из полученной высоты подъема раствора в приборе вычитается поправка на капиллярность, которая определяется экспериментально с раствором исследуемого вещества.

Давление в атмосферах подсчитывается по формуле

$$p = \frac{(h_1 - h_2) d_s}{1033}, \quad (35)$$

где h_1 — наблюдаемая высота подъема в капилляре над уровнем растворителя;

h_2 — поправка на капиллярность;

d_s — удельный вес раствора в г/см³.

Удобно пользоваться значением удельного веса, полученным интерполяцией на прямой, построенной по удельному весу растворителя и раствора максимальной концентрации.

Вагнер⁹⁸ применял видоизмененный стеклянный осмометр. Прибор очень прост и может быть изготовлен в любой мастерской (рис. 82).

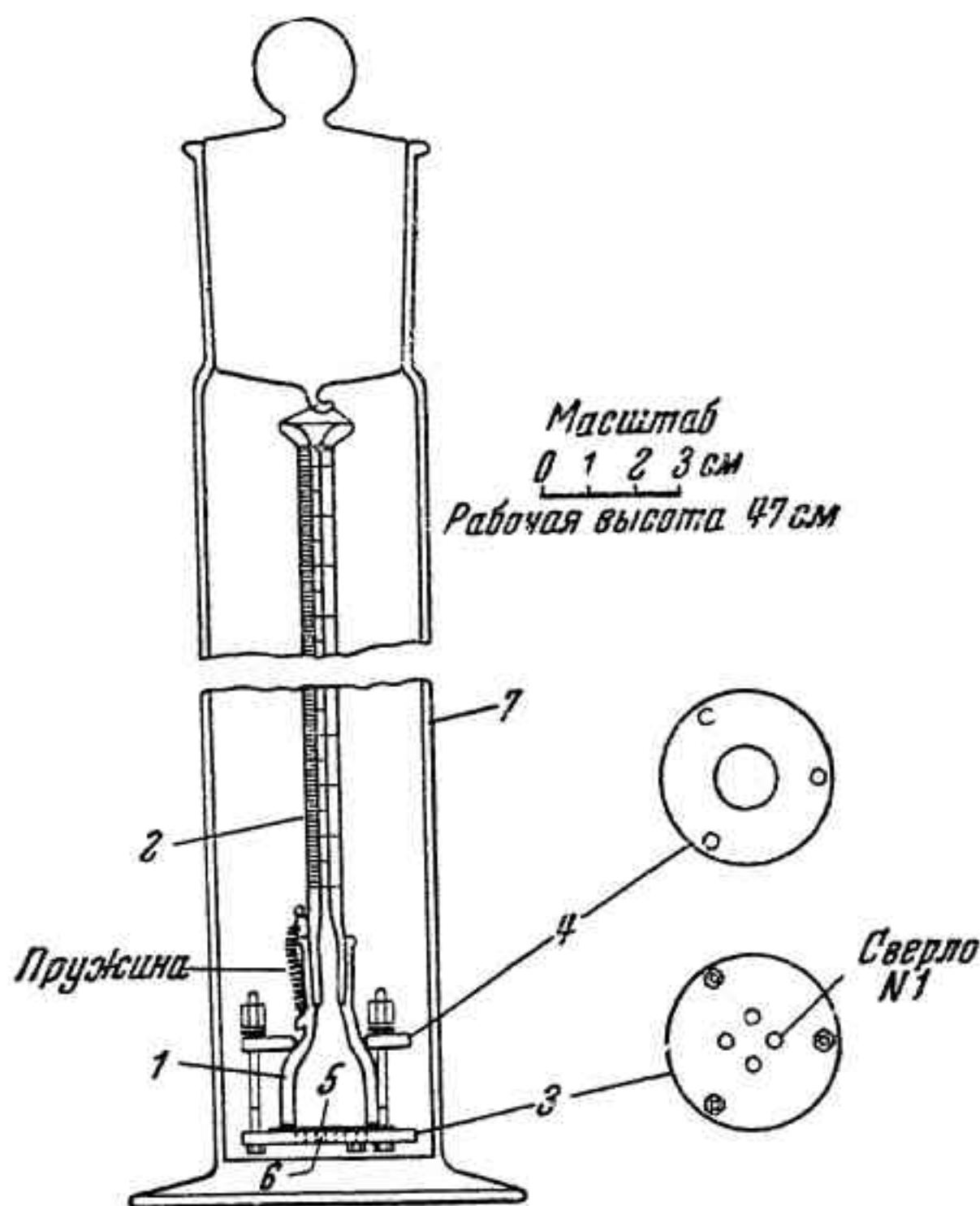


Рис. 82. Осмометр Шульца, видоизмененный Вагнером

Осмометр состоит из стеклянной толстостенной ячейки 1, которая соединяется на шлифе с капилляром 2 внутреннего диаметра 0.5—0.7 мм. Основание ячейки 1 пришлифовывается тонким наждаком (тонкость помола 1600 меш) к перфорированной металлической пластинке 3 (лучше всего из нержавеющей стали) толщиной 0.5—0.8 мм. Диаметр отверстий 1 мм. Пластинка прижимается к ячейке при помощи шайбы 4 и стягивающих болтиков с гайками. При сборке осмометра под мембрану 5, подготовленную соответствующим образом (см. дальше), подкладывается диск из фильтровальной бумаги 6 для лучшего уплотнения. Стягивание гаек производится равномерно, вручную. Заполнение производится тем же способом, что и в осмометре Шульца. В качестве второй камеры рекомендуется употреблять цилиндр с пришлифованной пробкой 7. При погружении собранного и наполненного осмометра в растворитель обычно в

отверстиях нижней пластинки остаются пузырьки воздуха, которые препятствуют свободному доступу растворителя к мембране. Нужно тщательно удалить эти пузырьки воздуха быстрым поднятием погруженного в растворитель прибора (держа цилиндр в наклонном положении).

Статический метод был применен в многочисленных исследованиях Штаудингера и его сотрудников для определения молекулярных весов ряда синтетических и природных продуктов.⁹⁹ По их данным, метод позволяет получать результаты, хорошо совпадающие с результатами других методов. Во избежание ошибок, могущих возникнуть за счет понижения концентрации раствора вследствие адсорбции мембраной, определение концентрации раствора производится после определения осмотического давления (по весу осадка после испарения растворителя).

По нашим наблюдениям, прибор Шульца достаточно удобен, надежен в работе и прост для изготовления. При изготовлении прибора необходимо обратить особое внимание на толщину нижней сетки. Если толщина сетки больше 0.5 мм, то удаление пузырьков воздуха из отверстий сетки (пластинки) затрудняется.

Компенсационный метод Зеренсена¹⁰⁰ был применен для измерения осмотического давления растворов овальбумина, но не дал однозначных результатов, так как малые скорости диффузии и ошибки вследствие деформации мембраны превышали низкое осмотическое давление. Этим же методом пользовались для измерения осмотического давления растворов сахара.¹⁰¹ Хотя растворы сахара обладают большим осмотическим давлением, но результаты этих работ не однозначны. Ошибки происходили из-за того, что при недостаточном противодавлении или при противодавлении, превышающем осмотическое давление, происходила диффузия растворителя через мембрану, и примененная аппаратура не позволяла учесть точно количество диффундировавшей жидкости. Вследствие этого компенсационный метод в том варианте, при котором производится определение противодавления, компенсирующего прогиб мембраны, не нашел широкого применения.

Дальнейшим развитием этого метода явился динамический метод,¹⁰² усовершенствованный как в аппаратной, так и в методической части.¹⁰³ Принцип динамического метода заключается в том, что противодавление для компенсации осмотического давления накладывается на раствор и величина его вычисляется на основании измерения скорости диффузии при

накладывании переменного противодавления. Мембрана прочно фиксируется между двумя металлическими сетками и тем самым исключается ее прогибание.

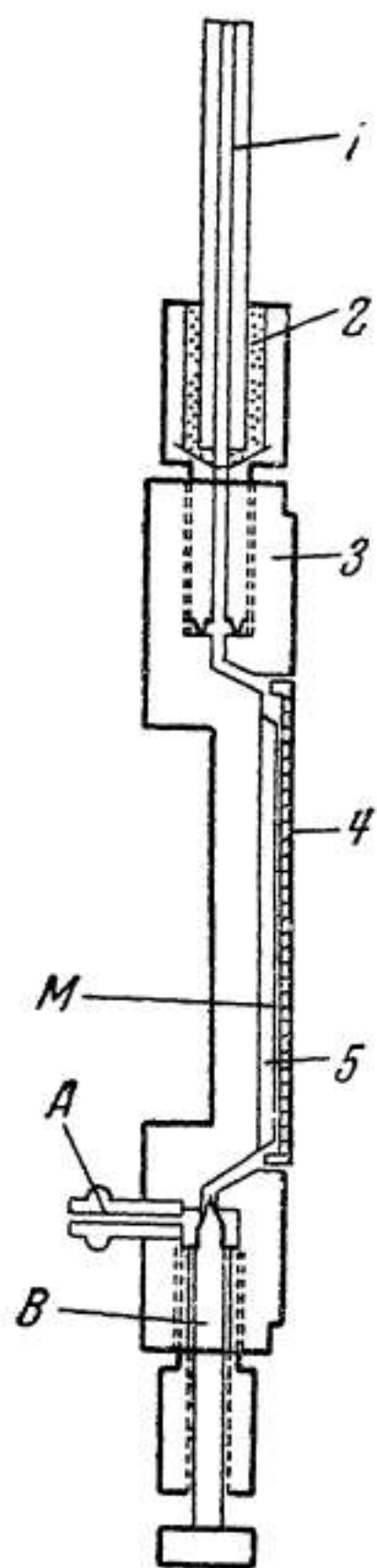


Рис. 83. Схема осмометра по Гердугу:

1 — капилляр; 2 — сплав Вуда; 3 — станина; 4 — сетчатая пластинка; 5 — ребра; М — мембрана; А — штуцер для заполнения; В — запирающий вентиль

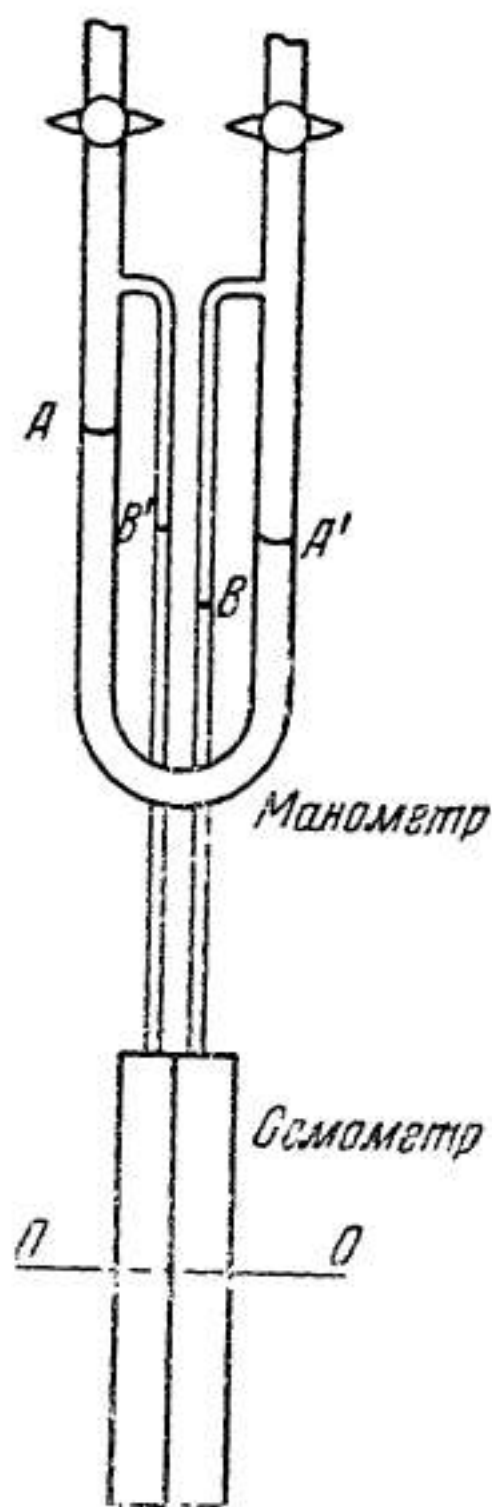


Рис. 84. Схема присоединения осмометра

Это очень существенно в тех случаях, когда исследуемое вещество меняется во времени, так как дает возможность проведением ряда последовательных определений экстраполяцией

полученных результатов найти величину, соответствующую моменту приготовления раствора ($\tau=0$). Кроме того, благодаря малому промежутку времени соприкосновения раствора с мембраной можно пренебречь влиянием адсорбции растворенного вещества мембраной. Наконец, это дает возможность

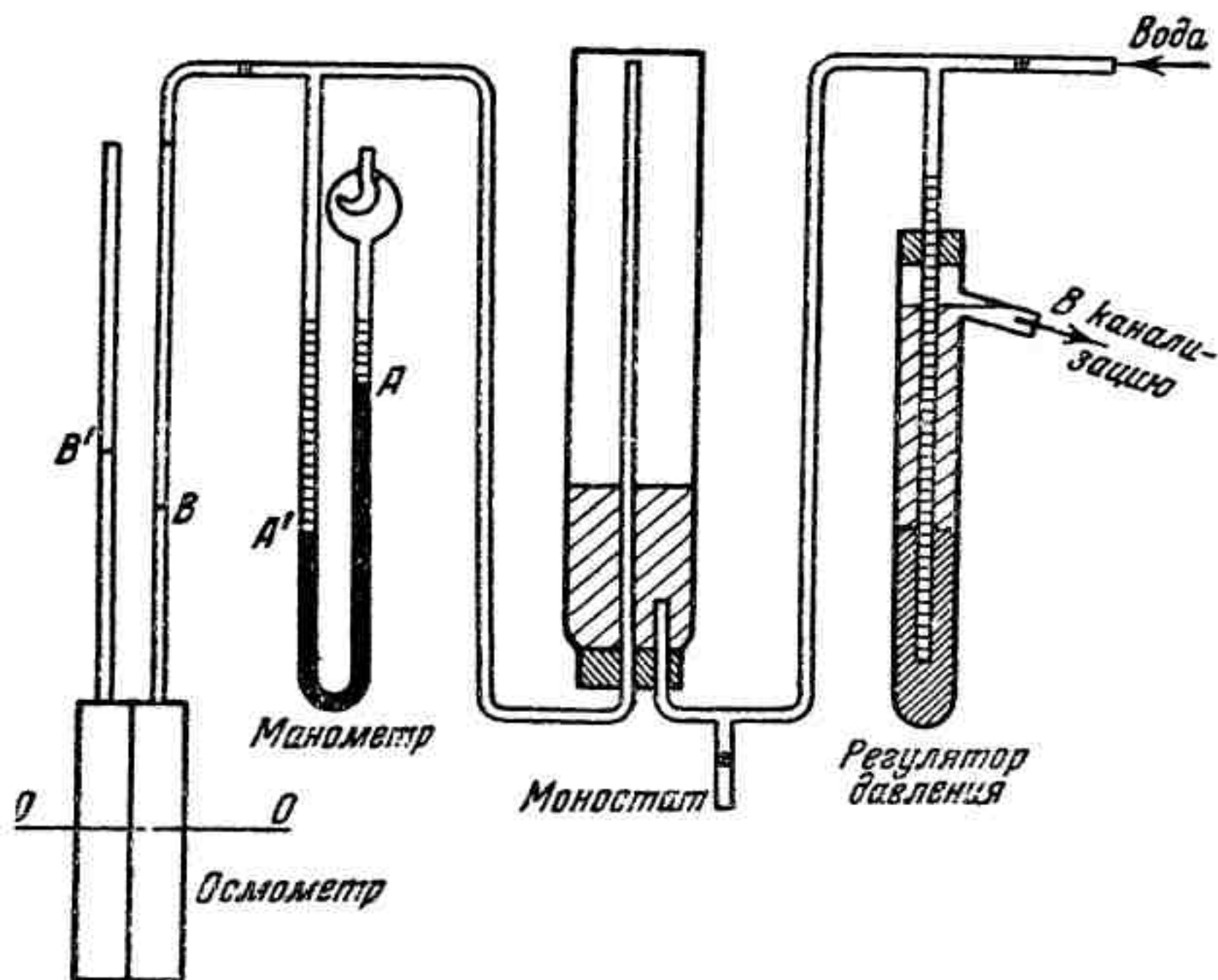


Рис. 85. Схема присоединения осмометра

химику-органику быстро охарактеризовать синтезированный продукт или контролировать течение реакции.

Недостатком динамического метода является сложность изготовления материальной части и повышенные требования к очистке исследуемого препарата от низкомолекулярных примесей (низших гомологов или посторонних веществ), так как вследствие быстрого проведения определения низкомолекулярные примеси не могут равномерно распределиться по обе стороны мембраны. Однако хотя освобождение от низкомолекулярных фракций и представляет для некоторых продуктов большие трудности, тем не менее, вызванные их наличием ошибки

однозначны и влияние их при динамическом методе учесть легче, чем при статических определениях.

В настоящее время предложено несколько различных систем осмометров. Наиболее широкое применение находит осмометр Герцога, удобный как для динамических определений, так и для статических. На рис. 83 (стр. 379) приводится схема этого осмометра, видоизмененного нами.

Мембрана M закладывается между двумя металлическими сетками (если в одну из камер всегда наливается раствор, в другую растворитель, то достаточно и одной металлической сетки со стороны растворителя) и камеры прикрепляются друг к другу шестью болтами. Заполнение камер производится через штуцер A отвинчиванием игольчатых вентилей B . Капилляр прикрепляется к верхнему разъемному штуцеру при помощи сплава Вуда.

Необходимым условием успешной работы по динамическому методу является наличие хорошего термостата, в котором автоматическая регулировка температуры производится с точностью $\pm 0.01^\circ$. Большие колебания температуры, в особенности при малой величине осмотического давления, приводят к большим ошибкам, так как меняется скорость движения жидкости в капиллярной трубке. Движение столбика жидкости в капилляре точно измеряется в равные промежутки времени (лучше при помощи катетометра). Разность давлений выражается в миллиметрах водяного столба (при 4°C).

Схема соединения капилляров осмометра с манометром показана на рис. 84 (стр. 379). Мы в своих работах пользовались схемой, приведенной на рис. 85.

Давление вычисляется по формуле (обозначения одноименные для рис. 84 и 85):

$$p = (B - O)d_s - (B' - O)d_c + (A - A')d_m, \quad (36)$$

где d_s — удельный вес раствора;

d_c — удельный вес растворителя;

d_m — удельный вес манометрической жидкости.

Измерения производят в следующей последовательности: обе камеры заполняют растворителем и путем накладки переменного давления (4—5 точек) вычерчивают кривую скорости диффузии растворителя через мембрану (кривая CD на рис. 86).

Затем одну из камер освобождают от растворителя, прополаскивают рабочим раствором и заполняют им. Накладывая

на раствор последовательно разные давления, вычерчивают кривую скорости диффузии при разных противодавлениях и производят экстраполяцию величины осмотического давления к нулевой скорости pv_0 , как показано на рис. 86 (прямая AB).

Из полученного экстраполяцией значения pv_0 необходимо вычесть отрезок ординаты, полученной для холостого опыта $p'v'$.

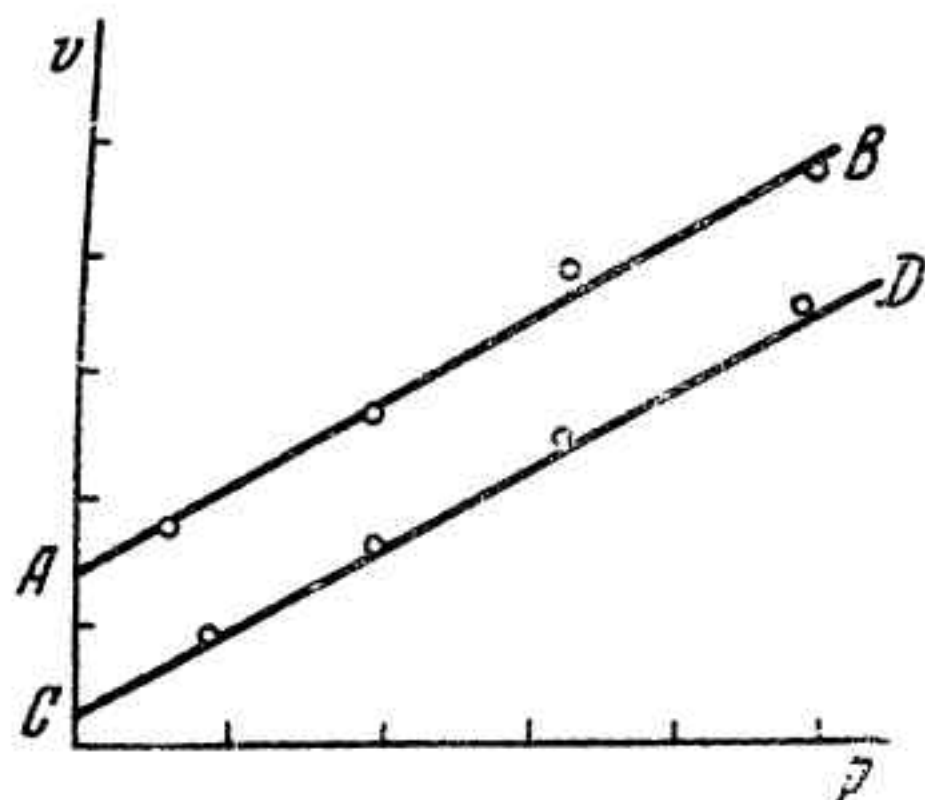


Рис. 86. Скорость диффузии растворителя через полупроницаемую мембрану

Физический смысл величины $p'v'$ заключается в том, что вследствие капиллярности и сопротивления, возникающих при фильтровании жидкости через мембрану, кривая CD не проходит через O . Метод вычисления значения pv_0 из средних значений dp/dv , указанный Ван-Кампеном, является необоснованным. Более надежные результаты получаются при графической экстраполяции по способу наименьших квадратов, т. е. когда при данной абсциссе сумма квадратов отклонения отрезков ординаты имеет наименьшее значение:

$$\sum_1^k (y_k - mx_k - b) x_k = 0 \quad (37)$$

и

$$\sum_1^k (y_k - mx_k - b) = 0. \quad (38)$$

На основании данных измерения осмотического давления p/c для нескольких концентраций строятся кривые зависимости значения p/c от концентрации и найденное экстраполяцией значение нулевой концентрации (p/c) ($c=0$) подставляется в формулу для вычисления молекулярного веса.

В настоящее время существует очень много осмометров разных систем, описанных в многочисленных руководствах. Считаем еще необходимым указать на другой осмометр типа Герцога (рис. 87), который по отзыву ряда исследователей является весьма удобным для работы.

Как видно из рис. 87, в данной модели растворитель и раствор наливается через верхнее отверстие, закрываемое игольчатым вентилем. В трубках *A* всегда имеется некоторый запас жидкости, который позволяет регулировать уровни в капиллярных трубках.

Это преимущество данного типа осмометра весьма остроумно использовал в своих работах Флори²⁶ при исследовании различных фракций полиизобутиленов. Методика его работы весьма удобна, надежна и заслуживает внимания как комбинация динамического и статического методов.

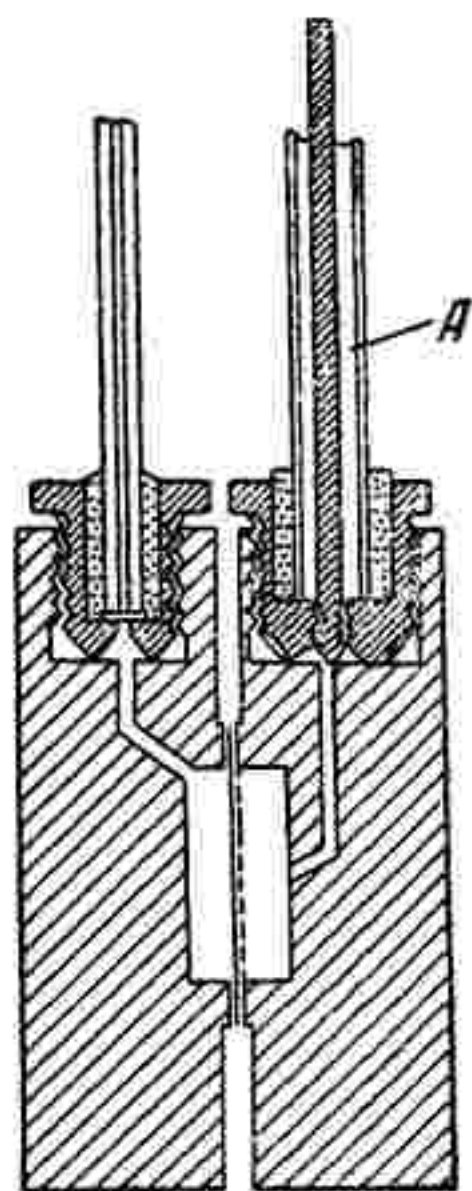


Рис. 87. Осмометр Мейера и Буассана

После помещения заряженного осмометра в термостат с постоянной температурой (колебания не более $\pm 0.001^\circ$) на капиллярах устанавливалась разница уровней, приблизительно соответствующая ожидаемому осмотическому давлению. Затем через катетометр наблюдалось движение жидкости в капилляре. Если разность уровней сокращалась, то при помощи игольчатых вентилях устанавливался меньший уровень. Если разность уровней возрастала, то устанавливалась большая разность. Путем такого подбора разности уровней удавалось сравнительно быстро (за 3—4 часа) установить разность, соответствующую осмотическому давлению. Если изменение разности уровней не превышало 0.01 см в 1 час, то эта разность считалась постоянной.

Этот метод работы значительно сокращает время определений. В то же время отпадает необходимость делать холостые замеры, неизбежные при динамическом методе. По данным

Флори, ему удавалось измерить осмотическое давление с достаточной точностью при абсолютном значении его до 0.2 см вод. ст.

Следует отметить, что основным лимитирующим фактором, ограничивающим применение осмометрии, является ничтожная величина осмотического давления разбавленных растворов

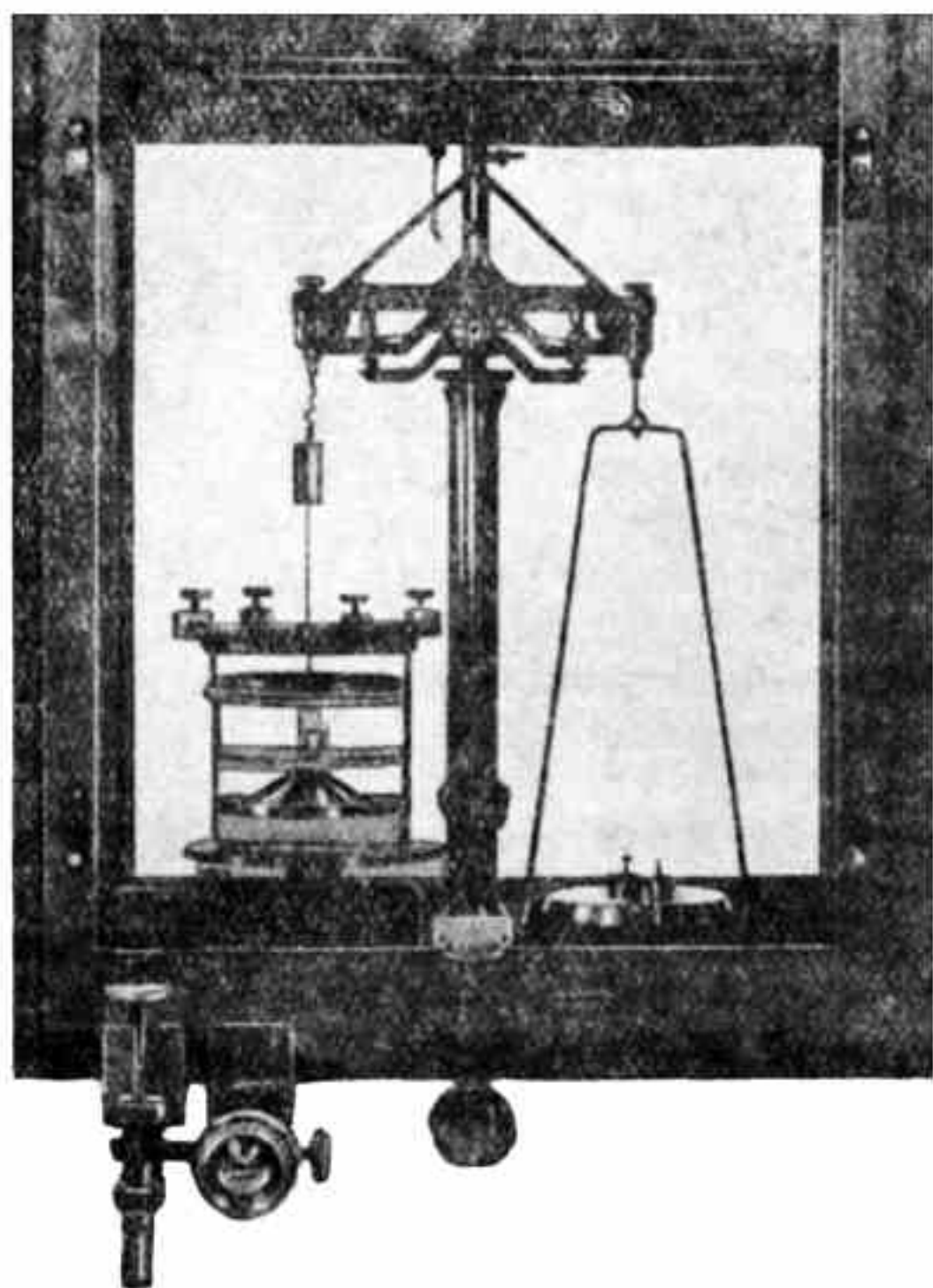


Рис. 88. Осмотические весы

очень высокомолекулярных продуктов. Например, осмотическое давление 0.05%-ного раствора вещества с молекулярным весом 100 000 равно 0.1 см, а 0.01%-ного раствора того же вещества — 0.02 см, что уже находится за пределами ошибки при отсчете с помощью катетометра. Правда, в литературе имеются сведения об осмометрическом определении молекулярного веса полиметакрилонитрилов¹⁰⁴ с молекулярным весом до 1 300 000, однако эти сведения нам кажутся не заслуживающими доверия.

Джулльяндеру и Сведбергу¹⁰⁵ удалось увеличить степень применимости осмометрического метода с помощью специально сконструированных осмотических весов (рис. 88).

Осмотические весы изготовлены из обычных аналитических весов, в которых одна из чашек заменена подвешенной на алюминиевой проволоке осмотической ячейкой. Степень погружения ячейки регулируется поднятием и опусканием цилиндра с растворителем, который установлен на подвижной платформе. Вся аппаратура устанавливается в комнату с постоянной температурой (колебания температуры не более $\pm 0.05^\circ$). Величину осмотического давления находят из изменения веса осмотической ячейки, погруженной в растворитель.

Этот прибор, по данным Джулльяндера, позволяет с достаточной точностью измерить осмотическое давление разбавленных золь-растворов веществ с молекулярным весом до 1 200 000.

Подробное описание принципа работы осмотических весов можно найти также в статье Иванова.¹⁰⁶

3. Приготовление полупроницаемых мембран

Надежность результатов осмотических измерений в значительной степени зависит от качества полупроницаемых мембран.

При отсутствии стандартных мембран соответствующие полупроницаемые мембраны могут быть изготовлены в любой лаборатории. Нами успешно применялся в качестве мембраны для измерения осмотического давления растворов полиамидов в муравьиной кислоте, поливинилового спирта в воде и др. полимеров обычный целлофан, хотя пригодность его для осмометрии отрицается многими авторами из-за закупоривания пор целлофана органическими растворителями. Во избежание этого явления необходимо целлофан¹⁰⁷ предварительно обработать.

Пленка целлофана в течение 20 мин. при температуре 20—40° обрабатывается 60—65%-ным раствором хлористого цинка. Раствор хлористого цинка удаляется, пленка промывается водой и затем разбавленным раствором соляной кислоты до полного исчезновения $ZnCl_2$ (контроль по золе), и следы HCl отмываются водой. При этом толщина пленки увеличивается до 60% против первоначального. Удаление воды производится промывкой спиртом, а затем растворителем, в котором проводят определение.

Целлофан (№ 600) с успехом применялся как для измерения осмотического давления растворов высокомолекулярных фракций полиизобутилена в бензоле и циклогексане, так и для

исследования более низкомолекулярных фракций (с молекулярным весом ниже 50 000), для которых обычные ультрацеллофилтры становились проницаемыми.²⁶ Для увеличения проницаемости растворителя применялась обработка целлофана 7N водным аммиаком после предварительной отмывки водой.

Приготовление нитроцеллюлозных и ацетилцеллюлозных фильтров возможно также во вращающихся трубках.¹⁰⁸ Таким способом могут быть приготовлены мембраны, вполне пригодные для осмометрических определений. Величина пор может быть установлена путем комбинированного определения высоты подъема и понижения уровня жидкости. Преимущество ультрацеллофилтров с определенными величинами пор перед коллодиевыми и ацетилцеллюлозными фильтрами заключается в их устойчивости к действию органических растворителей.¹⁰⁹

Получение стандартных мембран с определенной характеристикой пористости осуществимо, если для этой цели применять спирто-эфирный коллодий, содержащий различные добавки, и формование пленок проводить в строго определенных условиях¹¹⁰ (постоянная влажность, температура и т. д.). Ряд добавок (метиловый, этиловый, амиловый спирты, целлозольв, уксусная кислота) понижает пористость мембран, а добавки молочной кислоты, этилацетата, глицерина, воды, этиленгликоля и других повышают пористость мембран.

Можно применять мембраны, приготовленные следующим образом:¹¹¹ продажный коллодий разбавляют 50%-ным этанолом (по объему) и 15 мл полученного раствора выливают на стальной кружок, плавающий на ртути. Растворитель испаряется примерно в течение часа, а затем мембрана, не отделенная еще от поверхности стали, промывается проточной водой в течение ночи, далее проводится частичная денитрация.

Существует несколько способов определения величины пор в мембране;¹¹³ наиболее употребительные из них были нами описаны ранее.¹¹⁴ Имеются также методы, позволяющие характеризовать кривую распределения пор¹¹² на основании исследования зависимости скорости протекания воды от давления через мембрану, пропитанную бутиловым или изобутиловым спиртом.

4. Определение молекулярного веса путем изотермической дестилляции

Ульманн¹¹⁵ предложил измерять осмотическое давление путем изотермической дестилляции в сконструированном им несложном приборе, схема которого приведена на рис. 89.

Метод основан на разности упругостей паров чистого растворителя и раствора, благодаря чему в вакууме происходят перегонка растворителя в раствор через пористую пластинку (иенский стеклянный фильтр) и всасывание ртути из манометрической трубки, соединенной с сосудом для растворителя.

Перегонка прекращается тогда, когда давление, соответствующее разности уровней ртути, уравнивает разность давлений паров растворителя и раствора. Это давление соответствует осмотическому давлению. В работе обычно рекомендуется пользоваться динамическим принципом, т. е. определять скорость перегонки при заданных разностях высот ртути, и, пользуясь полученными результатами, интерполированием вычислять величину давления при скорости перегонки, равной нулевому значению pv_0 . Из найденного таким путем осмотического давления вычисляют молекулярный вес растворенного вещества по уравнению Вант-Гоффа

$$M = 22.41 (1 + 0.00367 t) c/p, \quad (27)$$

где p — осмотическое давление в атмосферах;
 c — концентрация в граммах на 1 л;
 t — температура в $^{\circ}\text{C}$.

Согласно указаниям автора, этот метод позволяет измерять осмотическое давление в несколько миллиметров ртутного столба с точностью до ± 0.1 мм и, таким образом, может быть применен для очень разбавленных растворов. Однако данные Ульманна о молекулярном весе ацетилцеллюлозы (целлит) для фракционированного препарата не согласуются с данными других авторов. Так, если при концентрации целлита в ледяной уксусной кислоте, равной 4—5 г/л, осмотическое давление равно нулю, а молекулярный вес имеет бесконечно большое значение, то при концентрации 0.1—0.4 г/л молекулярный вес равен 530, что соответствует $(\text{C}_6)_2$. Это показывает, что методу изотермической дестилляции Ульманна присущи те же ошибки, которые были в работах Гесса¹¹⁶ по исследованию препаратов целлюлозы криоскопическим методом. В настоящее время не

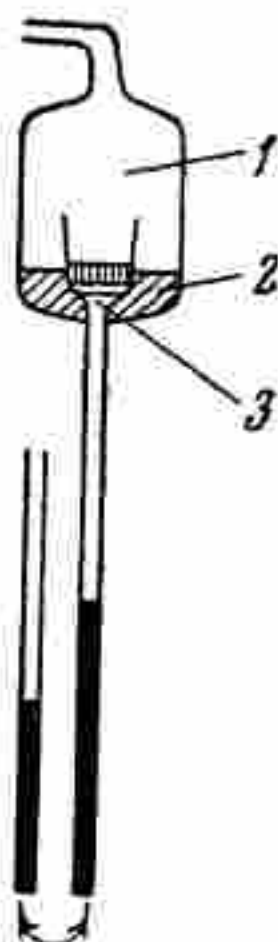


Рис. 89. Прибор для изотермической дестилляции:

1 — паровая фаза;
 2 — раствор; 3 — растворитель

подлежит сомнению, что различные препараты целлюлозы обладают очень высоким молекулярным весом, поэтому метод, предложенный Ульманном, не может быть применен без тщательной проверки на других примерах.

Б. Вискозиметрический метод определения молекулярного веса

1. Теория и практика вискозиметрии в применении к растворам высокополимеров

Исследованию вязкостей растворов высокомолекулярных веществ и других коллоидных систем было посвящено большое число работ. Все эти исследования проводились с высоковязкими концентрированными растворами и долгое время никакой зависимости между величиной частиц или молекул и вязкостью растворов обнаружено не было.

Впервые существование зависимости между вязкостью растворов и величиной растворенных частиц было замечено Бильцем¹¹⁷ при исследовании вязкости растворов крахмала в процессе гидролиза,⁶² желатины и некоторых красителей⁶³ (ночная голубая). Эти исследования относились к разным коллоидным растворам, и, таким образом, еще нельзя было говорить о строгой зависимости между вязкостью и молекулярным весом.

Систематическое исследование вязкостей разбавленных растворов высокомолекулярных соединений было проведено Штаудингером.¹¹⁸ На основании исследования вязкостей разбавленных растворов большого числа групп и классов низкомолекулярных и высокомолекулярных соединений Штаудингеру удалось в ряде случаев установить наличие линейной зависимости между удельной вязкостью растворов и молекулярным весом. Следствия, вытекающие из этого факта, были сформулированы им как закон вязкости, устанавливающий, что удельная вязкость равноконцентрированных растворов линейных молекул пропорциональна их молекулярному весу

$$\eta_{sp}/c = K_m M. \quad (39)$$

Выводы Штаудингера, основанные на систематическом исследовании вязкости разбавленных растворов, явились одной из

экспериментальных основ теории макромолекулярного строения высокомолекулярных соединений в противоположность мицеллярной теории, которая возникла в результате механического перенесения понятий классической коллоидной химии в область высокомолекулярных соединений.

В данное время число работ, посвященных исследованию вязкости и использованию вискозиметрического метода для выяснения строения и свойств высокомолекулярных веществ, огромно.

Вискозиметрия является одним из простых и в то же время достаточно надежных методов определения молекулярных весов, если она правильно комбинируется с другими методами (диффузия, осмометрия, химические методы и др.) и если интерпретация результатов исследования проводится с учетом особенностей примененных методов и исследуемых соединений.

Справедливость закона вязкости оспаривается многими исследователями,¹²⁰ но приводимые при этом возражения относятся большей частью к отдельным объектам. Огромное количество экспериментального материала указывает на то, что пропорциональная зависимость между вязкостью и длиной цепи существует. В ряде случаев можно выразить эту зависимость непосредственно формулой Штаудингера, в других случаях необходимо внести в нее соответствующие поправки, рассматривая «закон вязкости» как приближенное правило.

Задача исследователя состоит в том, чтобы на основании всестороннего исследования данного явления или объекта дать наиболее полную характеристику и правильные указания для практического использования наиболее простых методов, могущих служить целям контроля производства.

Яркой иллюстрацией плодотворного применения вискозиметрического метода является исследование вязкости растворов целлюлозы, приведшее Голову и Иванова¹²¹ к весьма оригинальным выводам о молекулярном весе целлюлозы и о роли окислительных процессов, вызывающих деструкцию макромолекул целлюлозы.

Марк, долгое время бывший противником взгляда о наличии зависимости между молекулярным весом и вязкостью растворов, в своих недавних работах¹²² также пользуется вискозиметрическим методом.

Для характеристики растворов высокомолекулярных соединений нет необходимости измерять абсолютную вязкость.

Достаточно определить относительную вязкость, т. е. повышение вязкости растворителя от присутствия растворенного вещества.

Подробное описание систем вискозиметров и методика работы с ними имеются в руководствах Барра¹²³ и Путиловой.¹²⁴

Для измерения относительной вязкости применяются капиллярные вискозиметры типа Оствальда, Уббеллоде и др. Из них наиболее распространенным является вискозиметр Оствальда (рис. 90).

Для измерений с приложением давления извне удобно применять вискозиметр Уббеллоде (рис. 91).

Правила работы с вискозиметром Оствальда: в правое широкое колено вискозиметра наливают пипеткой определенный объем жидкости, вискозиметр строго вертикально помещают в термостат. Отклонение вискозиметра от вертикального положения сильно отражается на разности уровней в разных коленах вискозиметра, что ведет к большим ошибкам, причем ошибки будут тем большими, чем больше расстояние между коленами.*

Вискозиметр с исследуемой жидкостью необходимо выдержать в термостате с постоянной температурой (колебания температуры не больше $\pm 0.1^\circ$) в течение 15 мин. Если применяемый растворитель гигроскопичен, то вискозиметр должен быть снабжен добавочной частью с водоотнимающим веществом (рис. 92).

Жидкость всасывается в узкое колено (или, лучше, продавливается сухим воздухом, азотом и др. через широкое колено) до метки А и секундомером измеряется время прохождения уровня жидкости между метками А и В (рис. 90 и 91).

Давление, вызывающее истечение жидкости, является переменной величиной, но для относительных измерений прини-

* Для избежания ошибок от наклона вискозиметра удобно применять модель Грюнейзена, в которой оба шарика находятся на одной вертикали.

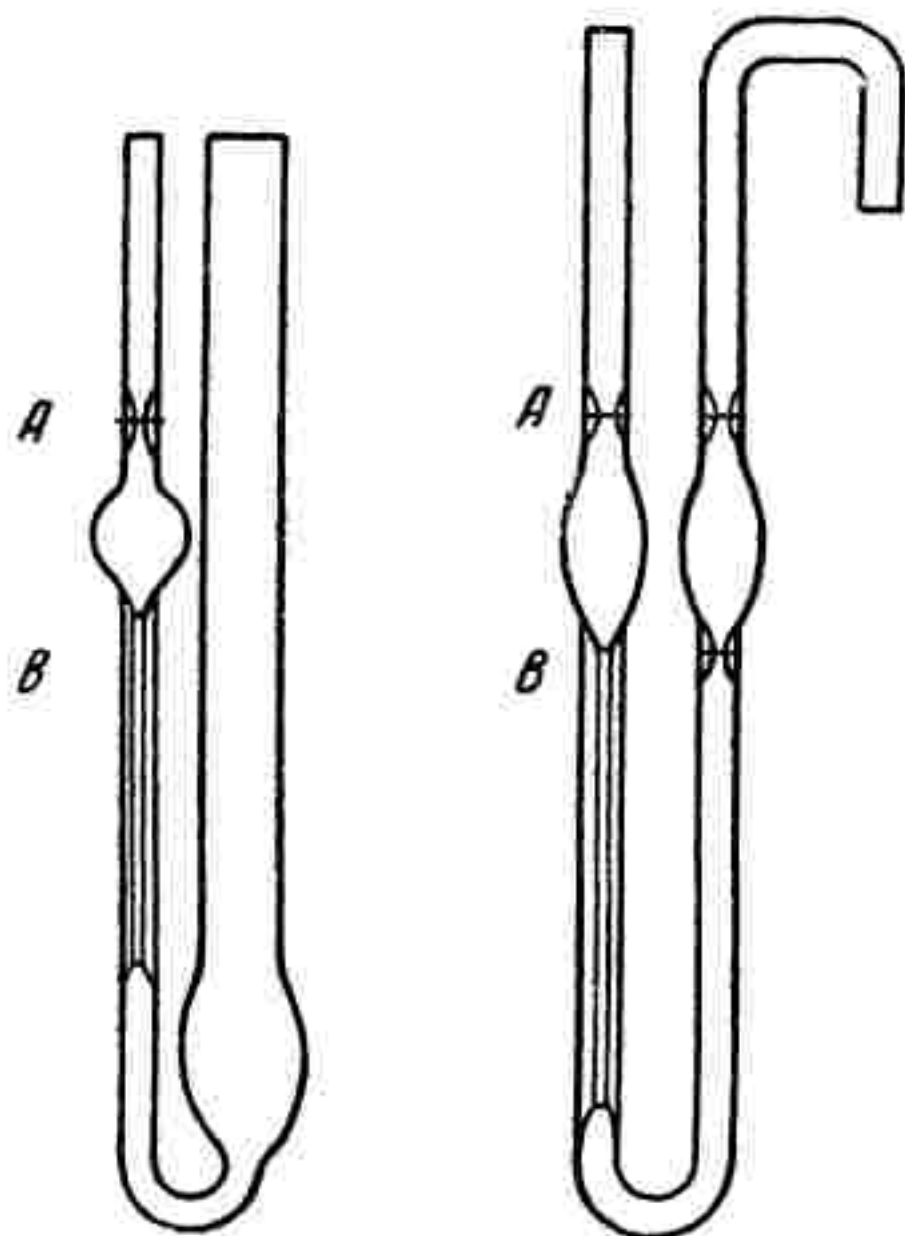


Рис. 90. Вискозиметр Оствальда

Рис. 91. Вискозиметр Уббеллоде

мают это давление равным некоторой средней разности уровней h в разных коленах вискозиметра. Абсолютная величина этого давления $p = h d g$, где d — удельный вес жидкости, а g — ускорение силы тяжести, равное 981 см/сек^2 .

Размеры отдельных частей вискозиметра подбираются таким образом, чтобы при сохранении основного условия соблюдения ламинарного истечения можно было работать с наименьшими ошибками.

Оптимальное время истечения растворителя 120—200 сек.

Недавно предложена новая модель вискозиметра типа Оствальда с висящим уровнем, которая позволяет работать при постоянной разности уровней¹²⁵ (рис. 93). Это достигается благодаря наличию боковой трубки А, через которую непрерывно поступает воздух во время истечения жидкости через капиллярную трубку, а также вследствие резкого расширения капиллярной трубки.

При наличии такого приспособления, по данным Уббелоде, точность работы с вискозиметром значительно повышается.

Определение относительной вязкости в капиллярных вискозиметрах (большой частью в вискозиметре Оствальда и Уббелоде) производится при ламинарном истечении жидкости через капилляр. Относительная вязкость при этом выражается уравнением

$$\eta_r = \frac{t_1 S_1}{t_0 S_0}, \quad (40)$$

где t_1 — время истечения раствора;
 t_0 — время истечения растворителя;
 S_1 и S_0 — удельные веса раствора и растворителя.

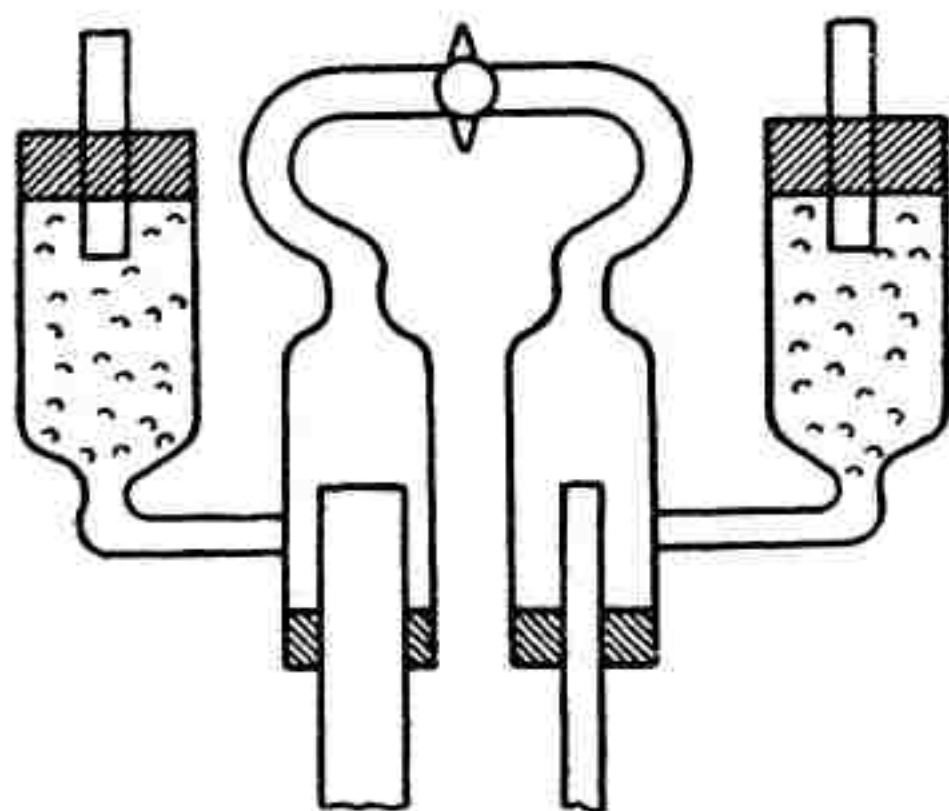


Рис. 92. Добавочная насадка к вискозиметру

Более характерной величиной, однако, является не относительная вязкость, а повышение относительной вязкости, обозначаемое как удельная или специфическая вязкость ¹²⁶

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1. \quad (41)$$

Концентрацию растворов при определении вязкости правильнее всего выражать в объемных единицах, как это принято в законе Эйнштейна, так как вязкость раствора является функцией объемов растворенных частичек, а не массы. Однако это положение имеет ряд спорных пунктов, так как если даже известен удельный вес веществ, то нельзя считать, что объем растворенных частичек пропорционален удельному весу, потому что не известна величина сольватной оболочки.

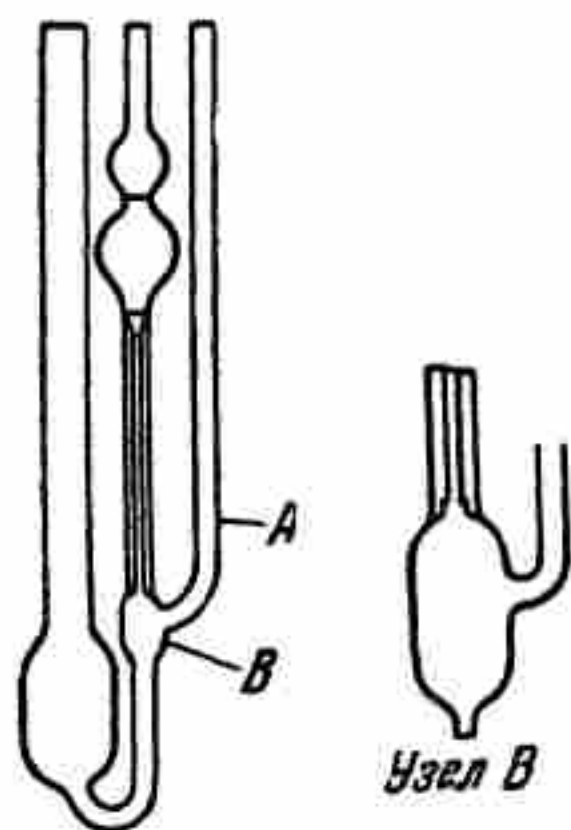


Рис. 93. Вискозиметр с постоянным уровнем

Поэтому удобнее выражать концентрации в г/л, как и для осмотических измерений, так как удельный вес и сольватный объем отдельных представителей данного гомологического ряда практически можно считать одинаковыми. Выражение η_{sp}/c (концентрация выражена в г/л) Штаудингер ¹²⁷ предлагает обозначать как «число вязкости» $Z\eta$. Не-

которые авторы ¹²⁸ считают целесообразным выражать концентрацию в весовых процентах, однако при этом, вследствие большой разницы в удельных весах различных растворителей, значения удельных вязкостей будут несравнимы.

Согласно Эйнштейну, ¹²⁹ относительная вязкость растворов, содержащих шарообразные частицы, не зависит от степени дисперсности, а зависит исключительно от соотношения объемов дисперсной фазы и общего объема системы

$$\eta_r = 1 + K\phi, \quad (42)$$

где η_r — относительная вязкость;

K — константа; для сферических частиц равна 2.5;

ϕ — отношение объема дисперсной фазы к общему объему системы.

Если выразить концентрацию раствора c в г/л и удельный вес растворенного вещества обозначить через s , то уравнение (42) примет вид

$$\eta_r = 1 + K \frac{c}{s} \quad (42a)$$

или, так как

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1,$$

то

$$\eta_{sp} = K \frac{c}{s}; \quad (43)$$

отсюда

$$K = \frac{\eta_{sp}s}{c}.$$

Следовательно, для растворенных частиц, если пренебречь сольватацией, всегда имеются одинаковые значения K , равные 0.0025, независимо от величины частиц.

Действительно, при измерении вязкостей ряда коллоидных растворов, частицы которых имеют шарообразную форму, получаются величины K , равные или близкие к эйнштейновскому коэффициенту. Например, для растворов гуммигута¹¹⁸ при концентрациях от 2.4 до 21.1 г/л было найдено $K = 0.0025 \pm 0.0002$; Штаудингер и сотрудники¹³⁰ для латекса каучука нашли $K = 0.0021 - 0.0032$, для латекса стирола $K = 0.0027 - 0.0029$. Для растворов серумальбумина¹³¹ K остается постоянной до концентрации 2.2 г/л и т. д.

В растворах гликогена со средним молекулярным весом вещества от $20 \cdot 10^3$ до $15 \cdot 10^5$ в 0.1*N* растворе хлористого кальция было найдено¹³² значение $K = 0.012$. Наблюдениями под ультрамикроскопом¹³³ было показано, что частицы гликогена действительно имеют сферическую форму.

Истинные растворы низкомолекулярных веществ, имеющих приблизительно шаровидную форму, также подчиняются закону Эйнштейна.

Отклонения от закона Эйнштейна наблюдаются в растворах высших парафиновых углеводородов и в растворах высокомолекулярных веществ, частицы которых имеют вытянутую форму.

Для объяснения существования зависимости молекулярного веса от вязкости в растворах нитевидных молекул Штаудингер принимает, что линейные молекулы имеют в растворах форму

эластичных, несгибаемых палочек. Тогда, исходя из видоизмененного уравнения Эйнштейна,

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = K \frac{N\varphi_1}{V}, \quad (44)$$

где N — число частиц;
 φ_1 — объем отдельных частиц;
 V — объем раствора;

подставляя значения числа частиц

$$N = \frac{aN_\alpha}{M},$$

где a — навеска вещества в граммах;
 N_α — число Авогадро;
 M — молекулярный вес,

получаем

$$\eta_{sp} = K \frac{a}{V} \cdot \frac{N_\alpha}{M} \varphi. \quad (44a)$$

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

$$\eta_{sp} = K \frac{cN_\alpha}{M} \pi r^2 l. \quad (44b)$$

В полимергомологическом ряду диаметр молекулы ($2r$) и отношение $\left(\frac{l}{M}\right)$ являются постоянными (так как молекулярный вес растет пропорционально длине молекулы), поэтому формула (44b) принимает более простой вид

$$\eta_{sp} = K' c, \quad (45)$$

где K' — новая константа.

Из этого вытекает, что вязкость зависит только от концентрации, а не от величины растворенных частиц, что противоречит экспериментальным данным исследования вязкости растворов линейных молекул. Поэтому Штаудингер принимает, что

действующий (эффективный) объем растворенной молекулы больше ее истинного объема и возрастает пропорционально квадрату длины молекулы.

Следовательно, этот действующий объем может быть равен объему цилиндра, высотой которого является диаметр молекулы d , а основанием $\left(\frac{l}{2}\right)^2 \pi$; тогда уравнение (44б) может быть написано, как

$$\eta_{sp} = K \frac{cN_a}{M} \left(\frac{l}{2}\right)^2 \pi d \quad (44в)$$

или, обозначив постоянные величины через новую константу, как

$$\eta_{sp}/c_m = K_m M, \quad (39)$$

где c_m — концентрация в молях на 1 л;

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

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

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

$$\eta_{sp}/c = K_{эkv.} \cdot n, \quad (46)$$

где c — концентрация в г/л;

n — число членов цепи;

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

Спорными местами в выводах Штаудингера являются величина действующего объема нитевидной молекулы и форма растворенной молекулы.

Липатов¹³⁴ считает, что сферу действия линейной макрочастицы можно представить в виде объема шара, а не объема

цилиндра. Выводы Штаудингера были подтверждены работами Эйзенштатца,¹³⁵ который показал, что вязкость раствора линейных молекул возрастает пропорционально квадрату длины цепи.

Зигнер и Гросс¹³⁸ на основании исследования различных фракций полистирола в ультрацентрифуге сопоставили найденные значения η_{sp}/c с вычисленными по различным формулам значениями для данной фракции (молекулярный вес которых был определен в ультрацентрифуге). Данные, приведенные в табл. 69, показывают, что наиболее приемлемой формулой в широком интервале молекулярных весов является формула Штаудингера.

Таблица 69

Сравнение величин η_{sp}/c для различных фракций полистирола

Мол. вес, найденный в ультра- центрифуге	Найдено η_{sp}/c	Вычислено η_{sp}/c			
		по Штаудин- геру	по Куну ¹³⁶	по Эйзен- штатцу	по Онзаге- ру ¹³⁷
30 000	2.7	—	—	—	—
80 000	5.6	7.2	18	18	29
270 000	24	24	200	100	470
550 000	47	50	830	440	2 300
1 100 000	110	100	3 300	1 600	10 000

Недавно было установлено, что отношение эффективных объемов вытянутой и шарообразной молекул одинакового веса составляет $2 \cdot 10^3$.¹³¹

Вследствие этого вязкость растворов сферических молекул в значительных пределах не зависит от концентрации, тогда как для вытянутых молекул эта зависимость проявляется уже при очень низких концентрациях. Например, в растворах сερумальбумина в воде число вязкости $Z\eta$ остается постоянным до концентрации 2.2 г/л.

Длинные цепные молекулы в растворах имеют изогнутую и скрученную форму.¹³⁹ Благодаря этому значительное количество растворителя иммобилизуется (т. е. теряет свободную подвижность) и удельная вязкость возрастает быстрее, чем

длина цепи. На основании этих соображений Марк вводит добавочный член в уравнение Штаудингера

$$\eta_{sp}/c = K_m M + \alpha M^2, \quad (47)$$

где $\alpha \sim 0.2$.

Согласно этому уравнению, добавочный член должен существенно отражаться на вязкости в растворах более высокомолекулярных веществ (эйколлоидах) и мало сказываться в растворах гемиколлоидов. Однако эти выводы не согласуются с имеющимися в литературе экспериментальными данными.

При исследовании вязкости растворов индивидуальных гемиколлоидных полиэтиленоксидов было найдено, что в уравнение Штаудингера для данного класса соединений должен быть введен постоянный добавочный член β :¹⁴⁰

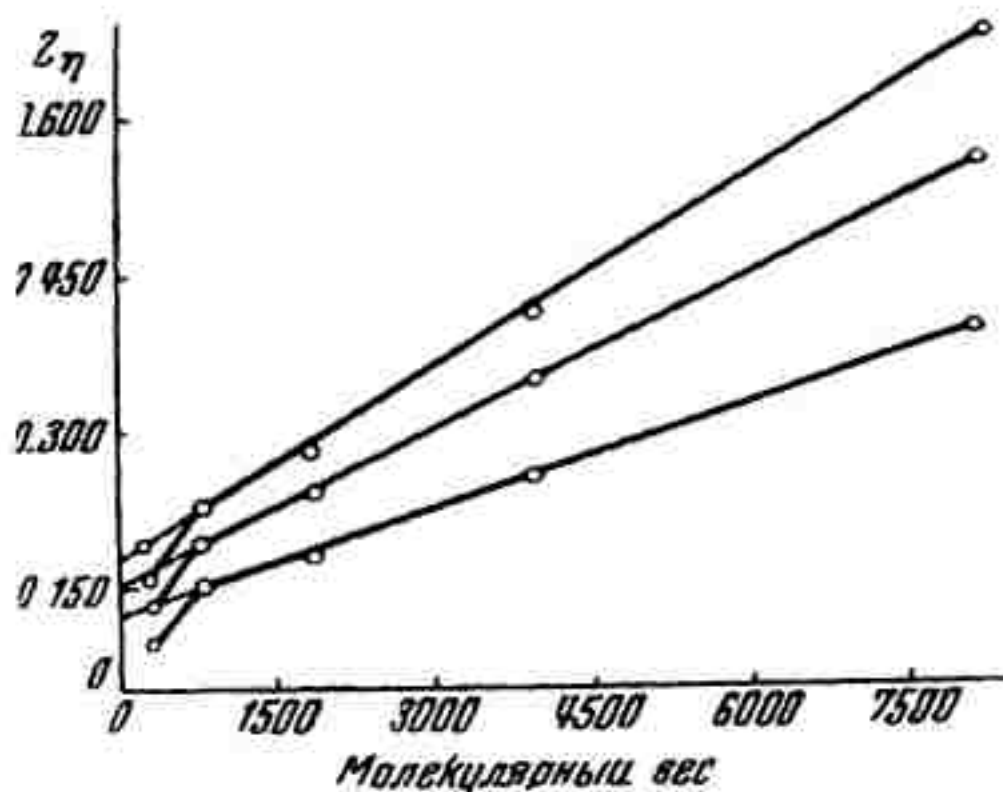


Рис. 94. Зависимость постоянной K_m от молекулярного веса

$$\eta_{sp}/c = K_m M + \beta, \quad (48)$$

который легко может быть определен на основании рассмотрения кривой зависимости $Z\eta$ от молекулярного веса (рис. 94); для низших членов ряда значения $Z\eta$ ниже, но уже для полиоксиэтиленов с молекулярным весом 810 и выше зависимость является линейной. При экстраполяции значения $Z\eta$ для нулевого молекулярного веса получается некоторый отрезок на оси ординат, который соответствует добавочному члену уравнения (48). Физический смысл добавочного члена заключается, повидимому, в увеличении действующего объема растворенной молекулы за счет сольватации.

Кремер¹⁴¹ на основании сравнения величин молекулярных весов различных препаратов целлюлозы, определенных в ультрацентрифуге (исследовалось седиментационное равновесие), с

вязкостями растворов показал существование линейной зависимости между вязкостью и молекулярным весом. При этом он считает целесообразным применять не число вязкости $Z\eta = \left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{c \rightarrow 0}$, как принято Штаудингером, а выражение для приведенной вязкости*

$$[\eta] = \left(\frac{\ln \eta_r}{c}\right)_{c=0}, \quad (49)$$

где η_r — относительная вязкость;

c — концентрация растворенного вещества в граммах на 100 мл растворителя.

По данным Кремера (табл. 70), отношение степени полимеризации к приведенной вязкости приблизительно постоянно для различных препаратов целлюлозы и ее производных. Небольшие отклонения, которые наблюдаются для некоторых образцов, могут быть объяснены не столько отсутствием линейной зависимости между вязкостью и молекулярным весом, сколько различной степенью полидисперсности продуктов.

Таблица 70

Молекулярный вес и приведенные вязкости растворов

	Мол. вес	D_p	$[\eta]$	$\frac{D_p}{[\eta]}$
Целлюлоза в медно-аммиачном растворе				
Очищенный хлопковый линтер	300.000	1300	5.05	260
	200.000	890	3.40	260
Регенерированная целлюлоза	110.000	490	1.83	270
	90.000	400	1.20	330
Ацетилцеллюлоза в ацетоне (54% уксусной кислоты)				
I	100.000	380	1.64	230
II	90.000	340	1.52	220
III	50.000	190	0.74	260
Нитроцеллюлоза в ацетоне (12% азота)				
I	102.000	390	1.40	280
II	140.000	590	2.00	265
III	160.000	600	2.20	270

* Нужно заметить, что оба уравнения являются равноценными и можно написать $[\eta] = \left(\frac{\ln \eta_r}{c}\right)_{c=0} = \left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{c=0}$.

Хорошее совпадение величин молекулярных весов метилцеллюлозы, найденных в ультрацентрифуге и вискозиметрически, нашли также Зигнер и Тавел¹⁴² (табл. 71).

Таблица 71
Молекулярные веса препаратов метилцеллюлозы

Содержание метоксильных групп	Ультрацентрифуга		Вискозиметрический метод *	
	молекулярный вес	степень полимеризации	η_{sp}/c	степень полимеризации
22.6	14 100	80	0.077	70
22.8	24 300	130	0.148	135
31.7	38 100	200	0.220	200

Пасынский и Гатовская¹⁴³ определили молекулярные веса различных типов натурального и синтетического каучуков вискозиметрическим и диффузионным методами. Сравнение полученных данных (табл. 72) показывает, что для каучуков с молекулярным весом около 100 000 и ниже данные о величине молекулярных весов по обоим методам совпадают. А для более высокомолекулярных каучуков диффузионный метод дает величины, в 3—4 раза превышающие вискозиметрические данные.

Таблица 72
Молекулярный вес каучуков, определенный различными методами

Наименование каучука	Концентрация раствора в %	Молекулярный вес в тыс.	
		диффузионный метод	вискозиметрический метод
НК исходный	0.116	831	193
НК дважды переосажденный	0.135	975	206
НК деструктурированный	0.135	103	117
СКБ газофазный	0.112	73	68
СКБ лабораторный I	0.187	28.4	30—35
СКБ лабораторный II	0.197	10	24

Такое расхождение авторы вполне убедительно объясняют возможной агрегацией молекул каучука при сравнительно высоких концентрациях растворов (0.116—0.135%) каучука, в которых приходилось проводить определения коэффициента диффузии.

* Принято $Km = 11 \cdot 10^{-4}$.

Ниже приведены данные из некоторых работ, показывающие, насколько экспериментально найденная вязкость растворов различных классов высокомолекулярных веществ расходится или согласуется с выводами Штаудингера (таблицы 73 и 74).

Таблица 73

Примеры, показывающие линейную зависимость удельной вязкости растворов от молекулярного веса

Наименование соединения	Контрольный метод определения мол. веса	Степень полимеризации	Число членов в цепи	Растворитель и значения	
				$K_m 10^4$	$K_{\text{экв}} 10^4$
Низкомолекулярные углеводороды ¹⁴⁴	Синтез индивидуальных представителей	—	27— —35	—	1.06 в CCl_4 0.96 в бензоле
Низкомолекулярные эфиры и ангидриды кислот ¹⁴⁵	То же	—	25— —50		1.04 в CCl_4 0.90 в бензоле
Полиоксиметилен ¹⁴⁶	По концевым группам, криоскопически	10— —100	20— —200	0.8 в формамиде	0.4 в формамиде
Полиэтиленоксид дигидрат ^{148, 149}	По концевым группам, синтез индивидуальных полиэтиленоксидов	100— —186	300— —560	0.83 в CCl_4 и диоксане	0.28 в CCl_4 и диоксане
Полиоксидекановая кислота ¹⁴⁷	По концевым группам, криоскопически и ультрацентрифугированием	37— —148	400— —1630	—	1.1 в тетра-хлорэтано
Полиоксидекаметиленовый эфир ¹⁵²	По концевым группам, криоскопически	4—27	50— —320	—	0.93 в бензоле
Полиэфир из себаценовой кислоты и 1,6-гексаметиленгликоля ^{43, 52}	То же	—	95— —350	—	0.93 »

Т а б л и ц а 73 (продолжение)

Наименование соединения	Контрольный метод определе- ния мол. веса	Степень по- лимеризации	Число чле- нов в цепи	Растворитель и значения	
				$K_m 10^4$	$K_{экв} 10^4$
Полиэфир из адипиновой кислоты и эти- ленгликоля ⁷	По концевым группам, крио- скопически	—	до 300	—	0.93 в бензоле
Полиэфир из адипиновой кислоты и декаметилен- гликоля ⁷	То же	—	до 330	—	0.93 »
Маннан и ман- наннитрат ¹⁴⁸	Осмотический	165— —1340 45— —1550	820— —6700 230— —7700	14.8 в воде 8.8 в аце- тоне	2.9 в воде 1.7 в ацетоне
Ацетат целлю- лозы ¹⁴⁹	По концевым группам (до 60) и осмотический	20— —780	100— —3900	6.3 в мета- крезоле 5.3 в CHCl_3	1.3 в метакре- золе 1.1 в CHCl_3
Нитрат целлю- лозы ¹⁵⁰	Осмотический	210— —1600	1050— —8000	11 в ацетоне	2 в ацетоне
Этилцеллюло- за ⁶¹	Осмотический	90— —270	240— —1300	12 в CHCl_3	2.05 в CHCl_3
Полиамиды ¹⁰	Осмотический по концевым группам	—	до 200	11 в мета- крезоле	1.0 в мета- крезоле
Полипрены ¹⁴³	Диффузион- ный	до 1800	до 7000	3.0 в CCl_4	1.2 в мета- крезоле

Как показывает приведенный экспериментальный материал, закон вязкости в ряде случаев должен рассматриваться как приближенное правило, которое, однако, дает возможность судить о порядке величин молекулярных весов и о форме молекул.

Нам представляется целесообразным в каждом отдельном случае работы с новым классом высокомолекулярных веществ

экспериментально установить связь между вязкостью и молекулярным весом, сравнивая результаты нескольких методов и учитывая особенность каждого метода. Отклонения от «за-

Таблица 74

Высокомолекулярные соединения, в растворах которых наблюдается отклонение от закона вязкости

Наименование соединения	Контрольный метод определения мол. веса	Степень полимеризации	Число членов в цепи	$K_m \cdot 10^4$	$K_{экв.} \cdot 10^4$
Поливинилхлорид ⁹³	Осмотический	1000—2500	2000—5000	1.05—0.54 в тетрагидрофуране	0.52—0.27 в тетрагидрофуране
Поливинилацетат ¹⁵¹	»	850—3650	1700—7300	0.52—0.25 в ацетоне	0.26—0.12 в ацетоне
Полиметилакрилат ¹⁵¹	»	850—3750	1700—7500	0.45—0.31 в ацетоне	0.22—0.16 в ацетоне
Полиметилметакрилат ¹⁵¹	»	250—2600	500—5200	0.56—0.19 в ацетоне	0.27—0.10 в ацетоне
Полистирол ¹⁵⁰	»	800—6000	1600—12000	0.4—1.25 в толуоле	0.2—0.63 в толуоле
Полипрены ¹⁵²	»	1300—5100	5200—20000	0.8—1.7 в толуоле	0.2—0.63 в толуоле
Полипрены ¹⁴³	Диффузионный	выше 2000	выше 8000	3—12 в CCl_4	—

кона» вязкости в ту или иную сторону нельзя рассматривать как ненормальное явление; они могут быть вызваны самыми разнообразными причинами (влиянием активных групп, лабильностью формы молекул в растворе, сольватацией, степенью разветвленности молекул и др.).

Попытка подчинить одно из свойств растворов высокомолекулярных соединений различных классов одной общей закономерности вряд ли может привести к объективным выводам. Встречающиеся отклонения от общих правил могут быть оценены только на основании сопоставления данных, полученных разными методами, а также детальным изучением влияния таких факторов, как температура, концентрация, природа растворителя и т. д., на те или иные свойства растворов.

2. Влияние природы растворителя на вязкость растворов

Удельная вязкость равноконцентрированных растворов одного и того же вещества в различных растворителях может быть неодинаковой. Обычно значения $Z\eta$ в плохом растворителе несколько меньше, чем в хорошем. Следовательно, на основании определения значений $Z\eta$ можно судить о растворимости полимерного вещества в данном растворителе. В соответствии с этим значения констант $K_{\text{экв.}}$ и K_m для различных растворителей имеют разные величины для одних и тех же растворенных веществ. Например, для парафиновых углеводородов (парафины, гидрокаучук и т. д.) и для полиэфиров установлены⁹⁰ следующие значения $K_{\text{экв.}}$ (табл. 75).

Таблица 75

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

Наименование растворителя	$K_{\text{экв.}} \cdot 10^4$	Наименование растворителя	$K_{\text{экв.}} \cdot 10^4$
Бензол	0.93	Метилэтилкетон	0.93
Циклогексан	1.07	Этилацетат	0.93
Четыреххлористый углерод	1.07	Ледяная уксусная кислота	0.54
Хлороформ	1.14	Метакрезол	0.54
Ацетон	1.00		

В случае, если молекулы полимера обладают активными концевыми группами или содержат активные группы в цепи, то наблюдаются отклонения от формулы (46) (см. стр. 395). Величина этого отклонения в сильной степени зависит от природы растворителя и от индивидуальной характеристики растворенного вещества.

Для количественного учета этих отклонений Штаудингер предлагает ввести в основное уравнение дополнительный член y . Таким образом, уравнение (46) принимает вид выражения (48) (см. стр. 397), найденного для индивидуальных полиэтиленоксидов,

$$Z\eta = K_{\text{экв.}} n + y. \quad (50)$$

Дополнительный член уравнения (50) имеет весьма разнообразный физический смысл и может иметь тот или иной знак.

Так, для растворов дигидратов полиэтиленоксидов в четыреххлористом углероде и диоксане, гликолей и аминов в ледяной уксусной кислоте, амидов в метакрезоле и т. д. имеет место повышение вязкости, которое вызвано влиянием активных групп, находящихся на концах цепи. При этом по мере увеличения длины цепи молекулы влияние дополнительного члена уравнения становится менее заметным. Ниже приведены экспериментальные данные о вязкости некоторых индивидуальных продуктов (низкомолекулярных) с известной длиной цепи (табл. 76).

Таблица 76

Вычисленная* и найденная вязкость растворов эфиров этиленгликоля¹⁴⁵

Наименование вещества	n	Найдено $Z\eta \cdot 10^3$		Вычислено $Z\eta \cdot 10^3$	$\nu \cdot 10^3$
		в CCl_4	в бензоле		
Дилауринат	28	2.75		2.99	—2.4
			2.41	2.61	—2
Димиристинат	32	3.14		3.42	—2.8
			2.64	2.98	—3.4
Дипальмитат	36	3.57		3.85	—2.8
			3.04	3.35	—3.1

Как видно из таблицы, найденные значения $Z\eta$ меньше вычисленных. Так как вязкость пропорциональна длине цепи, то для эфиров этиленгликоля можно предположить наличие изогнутых цепей. Наличие изогнутых цепей для некоторых эфиров этиленгликоля в твердом состоянии было доказано на основании рентгенографических исследований.¹⁵³ Таким образом, в данном случае имеется доказательство того, что форма молекул в твердом состоянии и в растворах может быть одинаковой.

Для эфиров октадекан-1,12-гликоля и лауриновой ($n=38$), стеариновой ($n=50$), бегеновой ($n=58$) кислот найденные и вычисленные значения $Z\eta$ для главной цепи совпадают. Это обстоятельство позволило Штаудингеру говорить о том, что данные эфиры имеют в растворах вытянутые линейные молекулы. Рентгенографические исследования полиэфиров выс-

* При расчете принято значение $K_{\text{эв.}} = 0.93 \cdot 10^{-4}$ для растворов в бензоле.

ших гликолей показали, что молекулы этих эфиров в твердом состоянии имеют линейную форму.¹⁵³

Для растворов алифатических аминов в гомеополлярных растворителях найденные и вычисленные значения $Z\eta$ совпадают, но в гетерополярных растворителях наблюдаются большие отклонения от уравнения, при этом значение η падает с ростом длины цепи амина (табл. 77).

Таблица 77

Вычисленная и найденная вязкость растворов аминов

Наименование вещества	n	$Z\eta \cdot 10^3$ в бензоле		$Z\eta \cdot 10^3$ в ледяной уксусной кислоте		$\eta \cdot 10^3$
		найден.	вычисл.*	найден.	вычисл.*	
Гексадециламин	17	1.51	1.58	6.83	0.92	5.91
Октадециламин	19	1.73	1.77	6.71	1.03	5.68
Стеарилдиметил-амин	20	1.82	1.86	6.27	1.08	5.19
Димиристилметиламин	29	2.57	2.70	5.0	1.57	3.43
Дицетилметиламин	33	2.93	3.07	5.25	1.78	3.47
Дистеарилметиламин	37	3.39	3.44	5.50	2.00	3.50

Аналогичную картину можно наблюдать в растворах амидов в метакрезоле^{72,155} (табл. 78).

Приведенные примеры с достаточной наглядностью показывают, что вязкость растворов линейных молекул в значительной степени зависит от природы растворителя. Это относится прежде всего к тем продуктам, в цепь которых входят активные группы. Активные группы на концах цепи оказывают особо сильное влияние на вязкость, так как в этом случае имеется возможность образования линейно ассоциированных молекул за счет сил побочных валентностей.⁷² Наряду с этим имеются случаи, когда вязкость одного и того же вещества в различных растворителях почти одинакова (как, например, нитроцеллюлоза). Это нужно отнести за счет того, что в разбавленных растворах нитроцеллюлозы имеется молекулярная дисперсность.

* $K_{\text{экв.}} = 0.54 \cdot 10^{-4}$.

Таблица 78

Вычисленная и найденная вязкость растворов амидов

Наименование вещества	n	Z η · 10 ³		y · 10 ³ для одной амидогруппы
		найден.	вычисл.	
Диацетилгексаметилендиамин	12		0.65	
Дигептилгексаметилендиамин	22	5.31	1.19	2.06
Ди-(ω -бромундецил)-гексаметилендиамин	32	5.47	1.73	1.37
Дипальмитилгексаметилендиамин	40	4.51	2.16	1.19
Дистеарилгексаметилендиамин	44	4.37	2.38	0.99
Диэруцилгексаметилендиамин	52	4.58	2.81	0.89

3. Влияние температуры на вязкость растворов

Как известно, абсолютная вязкость жидкости понижается с повышением температуры. Температурный коэффициент вязкости различен для различных жидкостей; как правило, чем выше вязкость, тем выше температурный коэффициент (табл. 79).

Таблица 79

Абсолютная вязкость некоторых растворителей при разных температурах (в сантипуазах)

Наименование растворителя	Температура		$\eta_{40^\circ}/\eta_{20^\circ}$
	20°	40°	
Ацетон	0.331	0.268	0.81
Бензол	0.652	0.503	0.77
Четыреххлористый углерод	0.969	0.739	0.76
Метакрезол	20.8	6.18	0.30

Удельная вязкость разбавленных растворов несколько понижается с повышением температуры, при этом здесь имеют место более сложные явления, чем у чистых жидкостей.

Понижение удельной вязкости с повышением температуры, которое имеет место в растворах высокомолекулярных соединений, объясняется разрушением ассоциированных структур благодаря возрастанию внутренней энергии системы в целом.

Это явление особенно характерно для коллоидных систем с мицеллярным строением. Например, в водных растворах калиевых солей олеиновой кислоты (табл. 80) наблюдается особенно резкое снижение вязкости с повышением температуры. При этом с повышением концентрации, т. е. с увеличением размеров и числа агрегированных частиц, температурный коэффициент резко возрастает.¹⁵⁶

Таблица 80
Понижение вязкости растворов олеата калия
с температурой

Концентрация раствора в %	$Z\eta$ при 20°	$Z\eta$ при 60°	$\frac{Z\eta_{60^\circ}}{Z\eta_{20^\circ}}$
2.8	0.09	0.07	0.78
4.2	0.86	0.14	0.16
5.6	5.9	0.75	0.13
7.0	8.5	0.62	0.07

В разбавленных растворах линейных макромолекул, где коллоидной частицей является макромолекула в большинстве случаев с незначительной степенью агрегации, падение удельной вязкости с повышением температуры незначительно. При этом температурный коэффициент растет с повышением концентрации раствора и в большинстве случаев — с повышением молекулярного веса продукта.

4. Определение эмпирических констант для расчета молекулярных весов на основании измерения вязкости растворов

Вывод эмпирических констант $K_{\text{экв.}}$ или K_m производится на основании измерения вязкости тех продуктов, молекулярный вес которых был определен химическим, криоскопическим,

осмометрическим или иными методами. Поэтому проведение этих определений является особенно ответственным для установления более точных констант. При определении молекулярного веса вещества, с целью установления значения эмпирических констант для данного полимергомнологического ряда в определенном растворителе, необходимо пользоваться или индивидуальными продуктами, или тщательно освобожденными от посторонних примесей, по возможности узкими, фракциями.

Таблица 81

*Зависимость эмпирических констант
от степени полидисперсности*

Образец полистирола	Средний мол. вес в бензоле (криоскопи- чески)	η в бен- золе при 20°	$K_m \cdot 10^4$
Нефракционирован- ная смесь	2 500	0.82	3.3
Узкая фракция	2 550	0.71	2.8
Нефракционирован- ная смесь	2 950	0.91	3.1
Узкая фракция	3 000	0.66	2.2

В случае, если при криоскопических или осмометрических определениях будут взяты нефракционированные продукты, то полученные значения молекулярного веса будут соответствовать среднему численному значению молекулярного веса \bar{M}_n при данной функции распределения. Применение констант $K_{\text{эв.}}$, K_m и т. д., вычисленных на основании этого определения, будет давать значительные ошибки при любой иной функции распределения. Для наглядности приводим значения констант K_m , полученных для фракционированного и нефракционированного полистирола в бензольном растворе¹⁵⁷ (табл. 81) для продуктов с равным численным значением молекулярного веса.

Еще нагляднее выступает разница между значениями K_m полимергомнологической смеси и индивидуальных продуктов для растворов полиэтиленоксидов (рис. 95) в диоксане.

Кривая 1 показывает значения для различных фракционированных препаратов.¹⁵⁸ Кривая 2 относится к индивидуальным полиэтиленоксидам.¹⁴⁰

Как видно из кривых, K_m для более высокомолекулярных образцов может иметь различное значение, в зависимости от того, какие продукты были взяты для контрольных определений молекулярных весов.

Приведенный на рис. 95 ход кривых, повидимому, сохраняется и для более высокомолекулярных продуктов. Поэтому для высокомолекулярных фракций ряда полимеров значения

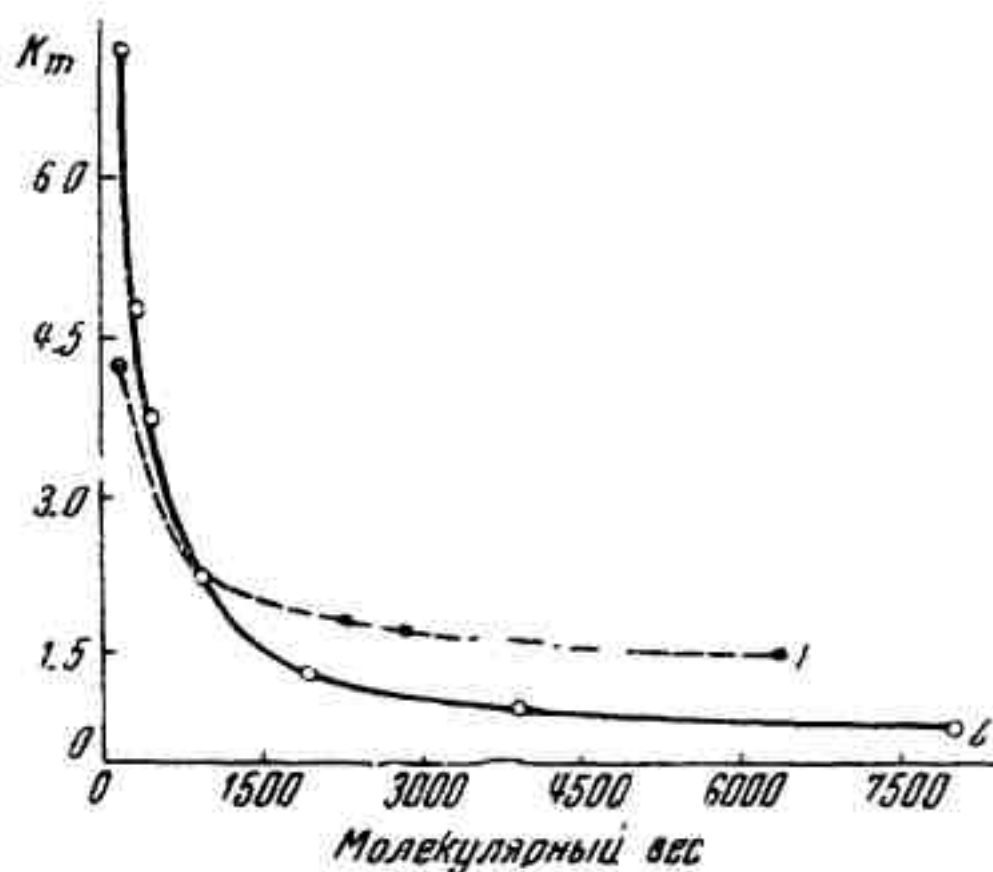


Рис. 95. Значения постоянной K_m для индивидуальных полиэтиленоксидов и их смесей:

- 1 — фракции полимеров окиси этилена;
2 — индивидуальные полиэтиленоксиды

молекулярных весов, найденные в ультрацентрифуге или диффузионным методом, оказываются значительно выше, чем найденные вискозиметрически, пользуясь константами, определенными для низкомолекулярных фракций. Например, как было установлено на основании криоскопических измерений для гемиколлоидного полистирола с молекулярным весом $\sim 10\,000$, значение $K_m = 1.8 \cdot 10^4$. Если пользоваться этими константами, то вискозиметрически найденные молекулярные веса получатся в два раза ниже, чем найденные в ультрацентрифуге (табл. 82).

Таким образом, на основании определения молекулярных весов в ультрацентрифуге появилась возможность внести соответствующие поправки в значение K_m для расчетов молекулярного веса высокомолекулярных фракций полистирола.

Таблица 82

Молекулярный вес полистирола, найденный различными методами

η_{sp}/c (в хлорформе)	Мол. вес по вязкости ($K_m = 1.8 \cdot 10^4$)	Мол. вес, найденный при седиментационном анализе
2.7	15 000	30 000
5.6	31 000	75000—80000
24	135 000	270 000

Точно таким же образом было установлено, что молекулярный вес высших фракций каучука, найденный диффузионным методом¹⁴³ и в ультрацентрифуге, в 2—4 раза выше, чем найденный вискозиметрически при использовании старых констант.

Причина этого явления заключается, повидимому, в том, что молекулы каучукоподобных полимеров в растворах находятся в сильно закрученном состоянии. Как будет показано в следующем разделе, экспериментальные данные говорят о том, что в растворах полистирола и каучука имеются не жесткие, а сильно свернутые молекулы.

Другим не менее важным фактором, как уже подчеркивалось, является то, что на основании криоскопических, осмотических или химических определений нефракционированных продуктов устанавливаются заведомо заниженные константы для расчетов молекулярного веса по вязкости.

Если рассматривать этот вопрос в зависимости от кривых распределения, то в ряде случаев значения K_m , полученные для индивидуальных продуктов, должны быть удвоены при применении к смесям (например для полистиролов,¹⁵⁹ продуктов поликонденсации⁵ и т. д.).

В эту главу не включены многочисленные работы по исследованию вязкости растворов различных типов синтетических и природных латексов, которые носят более специальный характер. Систематизирование этих работ, а также описание конструкций специальных вискозиметров можно найти в монографии Воюцкого,¹⁵⁴ а также в многочисленных оригинальных работах.¹⁵⁹

Большой интерес представляют работы Головой и Иванова,¹²¹ применивших прецизионную вискозиметрию для изучения

окислительной деструкции целлюлозы. Подробное описание этих работ имеется в обзорной статье Иванова¹⁰⁶ и в цитированных ранее оригинальных исследованиях.

В. Диффузионный метод определения молекулярного веса

Измерение коэффициента диффузии и совместное исследование диффузии и вязкости является надежным методом изучения высокомолекулярных веществ, так как коэффициент диффузии тесно связан с размером и формой диффундирующих частиц. Штаудингер¹⁵⁶ совершенно необоснованно считает, что диффузионный метод неприменим к нитевидным или разветвленным молекулам вследствие неодинаковой скорости диффузии молекул, имеющих различные формы, и вследствие полидисперсности продуктов.

Необходимо указать, что именно различная способность к диффузии молекул разной формы позволяет делать выводы не только о величине, но и о форме частиц, а различная скорость диффузии молекул разной величины, при правильной интерпретации результатов измерения, может дать данные для характеристики степени полидисперсности продукта.

Наиболее разработанным и точным методом измерения диффузии является метод Ламма.¹⁶¹ Аппаратура для измерения коэффициента диффузии, по методу Ламма, и подробная методика расчета приведены в статье Пасынского,¹⁶² а также в недавней работе Гатовской и Пасынского.^{162a} Принцип метода заключается в фотографировании точной микрометрической шкалы через столб жидкости, в котором происходит процесс диффузии, и сравнении смещения делений шкалы с фотограммой для чистой жидкости. Смещение положения делений происходит вследствие наличия вертикального градиента скорости и связанного с этим непрерывного изменения показателя преломления.

Согласно теории, величина смещения штрихов на экране (фотопластинке) равна:

$$Z = G \cdot a \cdot b \cdot \frac{dn}{dx}, \quad (51)$$

где G — фотографическое увеличение шкалы;

a — толщина слоя жидкости;

b — оптическое расстояние шкалы до середины сосуда;

$\frac{dn}{dx}$ — градиент показателя преломления.

Так как $\frac{dn}{dx} = \frac{dn}{dc} \cdot \frac{dc}{dx}$, где $\frac{dn}{dc}$ — постоянная величина, то можно написать:

$$Z = K \frac{dc}{dx}, \quad (52)$$

$$K = G \cdot a \cdot b \frac{dn}{dc}.$$

Полученные данные наносятся на график; на оси абсцисс откладываются отсчеты на компараторе для каждого деления шкалы, а на оси ординат — разности в отсчетах (Z) на компараторе. Таким путем, не прерывая опыта, можно получить распределение градиентов концентрации по всему столбу жидкости через известные промежутки времени.

Далее из уравнения диффузионной кривой находят значение коэффициента диффузии D . Например, при $x=0$, т. е. на границе раствор — растворитель,

$$D = \frac{(n_1^* - n_0)^2}{4\pi t \left(\frac{dn}{dx} \right)_{\max}^2}, \quad (53)$$

где n_1 и n_0 — показатели преломления раствора и растворителя;
 t — время от начала диффузии;
 x — расстояние от границы раствора и чистого растворителя.

При сравнении ординат для двух абсцисс x_1 и x_2

$$D = \frac{x_1^2 - x_2^2}{4t \ln Z_2 / Z_1}. \quad (54)$$

Вполне понятно, что применение этих уравнений практически возможно лишь при наличии достаточной разницы между показателями преломления раствора и растворителя.

Найденными коэффициентами пользуются при расчете молекулярного веса, если найдено соотношение полуосей $\frac{a}{b}$.

По теории Эйнштейна

$$D = \frac{kT}{f}, \quad (55)$$

где f — коэффициент трения для шарообразных частиц; по закону Стокса $f_0 = 6\pi\eta r$;
 η — вязкость среды;
 r — радиус частицы.

Таким образом, для шара

$$D_0 = \frac{kT}{f_0} = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}, \quad (56)$$

где N — число Авогадро.

Из уравнений (55) и (56) следует

$$\frac{D_0}{D} = \frac{f_0}{f}, \quad (57)$$

где f_0/f связано с отношением полуосей $\frac{a}{b}$ уравнением

$$\frac{f_0}{f} = \frac{1}{2} \left[\frac{\left(\frac{a^2}{b^2}\right)^{1/2}}{\left(1 - \frac{a^2}{b^2}\right)^{1/2}} \ln \frac{1 - \left(1 - \frac{a^2}{b^2}\right)^{1/2}}{1 - \left(1 - \frac{a^2}{b^2}\right)^{1/2}} \right]. \quad (58)$$

Пользуясь экспериментально найденным значением D , можно вычислить D_0 — коэффициент диффузии шарообразной частицы равной массы, а затем по уравнению (56)—радиус и молекулярный вес

$$M = \frac{4}{3}\pi r^3 d N,$$

где d — удельный вес растворенного вещества.

Польсон для облегчения расчетов по этой формуле использовал кривую, позволяющую быстро найти отношения b/a при известном коэффициенте асимметрии (рис. 96).

Если отношение b/a известно, то, зная молекулярный вес и вязкость, можно вычислить абсолютные длины полуосей b и a в Å.

Общее уравнение имеет вид¹⁶³

$$M = \frac{K' (f_0/f)^3}{D^3 V}, \quad (59)$$

где $K' = \frac{(RT)^3}{162 \pi^2 \eta^3 N^2}$;

V — удельный объем вещества.

Расчет значения b/a производится по формуле Куна¹⁶⁴ для палочкообразных частиц

$$K = 2.5 + \frac{1}{16} \left(\frac{b}{a} \right)^2. \quad (60)$$

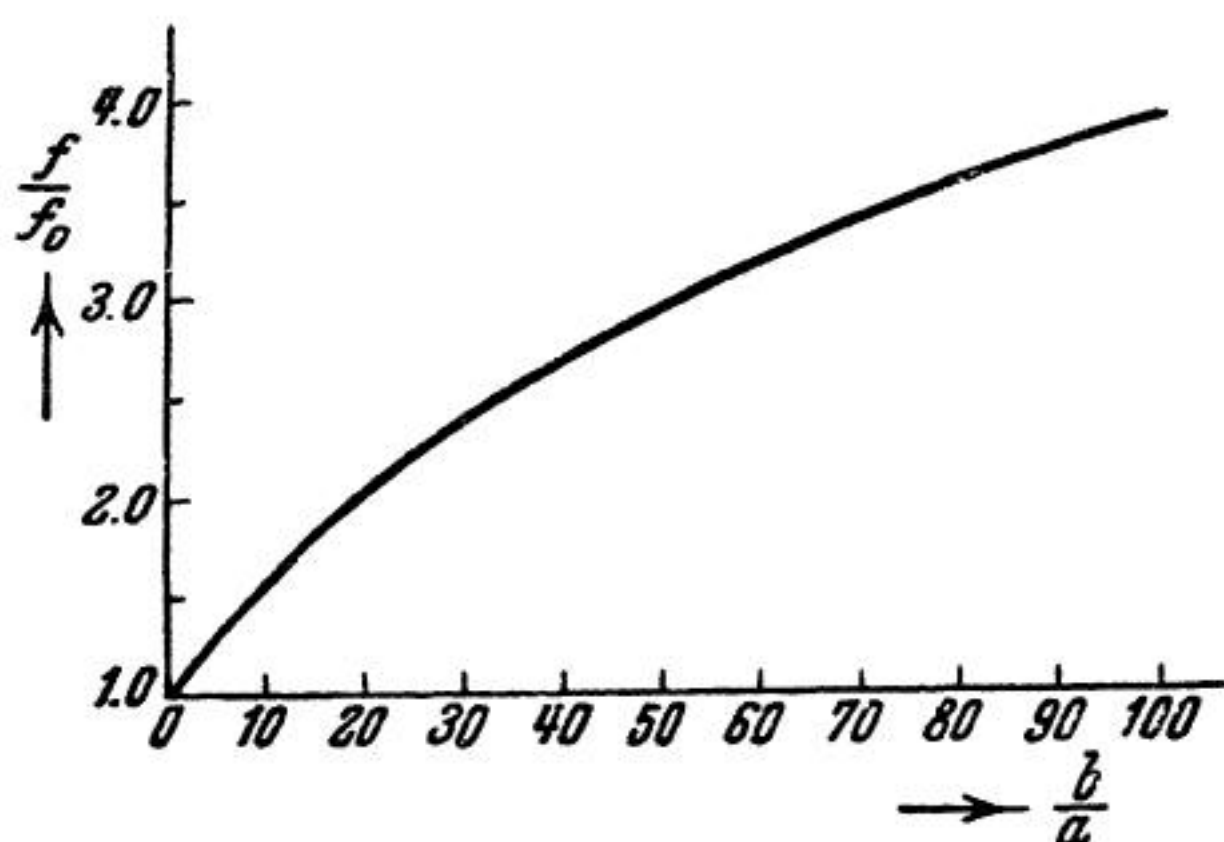


Рис. 96. Кривая для вычисления степени асимметрии молекул

Значение K при этом определяется из измерения вязкости

$$K = (\eta_{sp}/cV)_{c=0}, \quad (61)$$

где η_{sp} — удельная вязкость;

c — концентрация в г/см³;

V — парциальный удельный объем растворенного вещества в см³/г.

Найденные значения K подставляются в уравнение (60) и таким образом вычисляется отношение b/a .

В табл. 83 приведены значения соотношений полуосей для разных значений K .

Т а б л и ц а 83
Значения соотношений b/a при разных
значениях K

K	b/a	K	b/a
2.5 (шарообразная)	1.0	55.2	25.0
2.91	2.0	120.8	40.0
2.81	5.0	400.0	80.0
10.10	10.0	2051.0	200.0
24.8	15.0	4278.0	300.0

Уравнение Куна справедливо для ряда белков с M от $30 \cdot 10^3$ до $6.5 \cdot 10^6$, особенно, если принять

$$K = 4.0 + 0.098 (b/a)^2.$$

Для определения коэффициента диффузии было предложено эмпирическое уравнение¹⁶⁵

$$D = \frac{KT \left(\ln \frac{c}{a} + 0.69 \right)}{6\pi\eta c}, \quad (62)$$

где D — коэффициент диффузии;

c/a — отношение полуосей;

$K = 1.372 \cdot 10^{-16}$ эрг/град;

η — вязкость растворителя в пуазах.

Найденные значения применялись для вычисления молекулярного веса.

Однако в последующих исследованиях разных авторов эта формула не употребляется.

Кроме определения молекулярного веса и формы частиц, измерение скорости диффузии может дать полуколичественную характеристику полидисперсности исследуемого продукта. Для этой цели Польсон и Ламм¹⁶⁶ применяли метод нормального анализа путем сравнения экспериментальной кривой, нормализованной по методу моментов,¹⁶⁷ с идеальной кривой по Гауссу.

Если исследуемое вещество является полидисперсным, то максимальная ордината экспериментальной кривой превышает ординату идеальной кривой.

Процесс измерения коэффициента диффузии требует длительного времени. Для веществ с величиной $D \sim 10^{-6}$ см²/сек снимки производятся через каждые 6 час. (4—5 точек); при величине $D \sim 10^{-7}$ см²/сек — через 24 часа.

Диффузионный метод широко применялся Пасынским и Гатовской¹⁴³ при исследовании каучуков, Пасынским,

Таблица 84

Основные молекулярные характеристики каучуков¹⁴³
(растворитель — CCl₄)

Наименование каучука	Концентра- ция раствора в %	Коэффициент диффузии $D \cdot 10^7$	η_{sp}	$K = \frac{\eta_{sp}}{cV}$	Асимметрия частиц b/a	Фактор ди- симметрии f/f_0	Мол. вес $\cdot 10^3$	Фактор по- лидисперс- ности
НК исходный	0.116	0.71	0.95	759	117	4.35	831	1.17
НК переосажден- ный дважды	0.135	0.66	1.25	848	123	4.45	975	1.18
НК деструктиро- ванный	0.135	1.6	0.70	470	88	3.85	103	1.72
СКБ газофазный	0.112	2.1	0.336	272	65	3.31	72.9	1.13
СКБ лаб. I	0.187	3.5	0.294	142	43	2.72	28.4	1.37
СКБ лаб. II	0.197	5.4	0.208	96	34	2.47	10	2.00

Таблица 85

Молекулярные характеристики полиамидов¹⁶⁸

Наименование полиамида	Концен- трация в %	$D \cdot 10^7$	η_{sp}	K	b/a	f/f_0	Мол. вес	Фактор полидис- персности
Полибензилма- лонилмочевина	0.58	2.4	1.051	3.5	2.9	1.1	1 000	1.0
Полидибензил- малонилмочевина I	0.11	0.5	1.0367	44.5	22.0	2.1	16 300	1.07
Полидибензил- малонилмочевина II	0.79	0.95	1.0360	6.1	5.25	1.28	10 500	1.07
Полифталил- гуанидин I	0.56	1.84	1.0182	4.3	3.5	1.15	3 400	1.0
Полифталил- гуанидин II	0.50	2.09	1.0134	3.0	3	1.10	2 700	1.0

Талмуд и Талмуд¹⁶⁸ при исследовании полиамидов и т. д. Для иллюстрации приводим некоторые данные из указанных работ (табл. 84 и 85).

Более обширный материал для различных классов высокомолекулярных соединений можно найти в цитированной статье Пасынского.¹⁶²

Следует отметить, что для большинства исследованных продуктов величины молекулярных весов, найденные на основании измерения коэффициента диффузии, находятся в согласии с данными, найденными в ультрацентрифуге. Учитывая при этом сравнительную простоту и доступность аппаратуры, необходимой для измерения коэффициента диффузии, диффузионный метод может быть широко использован при исследовании высокомолекулярных соединений.

Г. Исследование высокомолекулярных соединений при помощи ультрацентрифуги

Размеры частиц грубых дисперсий могут быть определены на основании седиментационного равновесия. На этом принципе основан разработанный Фигуровским метод седиментационного анализа.¹⁶⁹ Однако в коллоидных растворах сила тяжести не в состоянии преодолеть броуновское движение коллоидных частиц. Уже применительно к таким коллоидным растворам, как синтетические латексы, обычные методы седиментационного анализа оказались не пригодными для определения степени дисперсности.¹⁷⁰

Сведбергу¹⁷¹ путем применения центробежной силы, во много раз превышающей (от 10^3 до 10^6) силу тяжести, удалось измерить с точностью до 5% скорость оседания частиц с молекулярным весом от 50 до $50 \cdot 10^6$.

Для этой цели была сконструирована специальная ультрацентрифуга с очень большим числом оборотов. Схемы конструкций ультрацентрифуги описаны в многочисленных руководствах. Особенно детальное описание можно найти в статьях Пасынского,^{162,172} а также в книге и статьях Сведберга.¹⁷³

При измерениях в ультрацентрифуге исследуемый раствор помещается в прозрачный сосуд, который закрепляется в дискообразном роторе, приводимом в быстрое вращательное движение. Изменение концентрации во время центрифугирования регистрируется фотографически по абсорбции света исследуемым раствором или по изменению градиента показателя преломления.

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

Ультрацентрифуга была применена при многочисленных исследованиях белков, растворов полистирола,¹⁷³ метилцеллюлозы,¹⁴² целлюлозы^{2,6} и других веществ.

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

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

При втором способе производится определение константы седиментации в центробежном поле, сила которого превышает силу тяжести в 10^5 — 10^6 раз.

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

$$S = \frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{\omega^2 x}, \quad (63)$$

где x — расстояние от оси вращения;

t — время в секундах;

ω — угловая скорость.

Приводя по отношению к воде, получим:

$$S = \frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{\omega^2 x} \cdot \eta / \eta_0 \cdot \frac{1 - V \rho_0}{V \rho}, \quad (63a)$$

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

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

V — удельный объем частицы.

Расчет величины частиц производится из предположения, что все частицы имеют одинаковую величину. Вес частицы

или молекулярный вес при изучении скорости седиментации выражается

$$M = \frac{f \cdot s}{1 - V\rho}, \quad (64)$$

где M — вес частицы;

f — молярный коэффициент трения.

Молярный коэффициент трения определяется из константы диффузии

$$f_D = \frac{kT}{D}.$$

Коэффициент диффузии определяется по размыванию границы раствор — растворитель во время седиментации, но обычно он определяется самостоятельно (см. раздел «Диффузионный метод определения молекулярного веса»).

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

$$M = \frac{RT_s}{D(1 - V\rho)}. \quad (65)$$

Для седиментационного равновесия

$$M = \frac{2RT \ln(c_2/c_1)}{(1 - V\rho) \omega^2 (x_2^2 - x_1^2)}, \quad (66)$$

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

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

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

При расчетах предполагается идентичность коэффициентов трения при седиментации и диффузии, что является недоказанным; в случае образования рыхлых структур при диффузии двигаются отдельные частицы, а при седиментации в центробежном поле смещается вся совокупность частиц.

Для выяснения формы частиц комбинируют метод определения молекулярного веса по скорости седиментации с вычисленным коэффициентом трения движущихся в жидкости частиц.

Коэффициент трения для шарообразных частиц, согласно закону Стокса,

$$f_0 = 6\pi\eta N \left(\frac{3MV}{4\pi M} \right)^{1/2}. \quad (67)$$

Из формулы (64)

$$f = \frac{M(1 - V\rho)}{S}. \quad (64a)$$

Для шара константа асимметрии $f/f_0=1$. Отклонение от этого числа для исследуемого вещества означает отклонение формы молекулы от сферической.

Значения f/f_0 связаны с асимметрией формы частиц, которая характеризуется соотношением большой и малой полуосей b/a вытянутого эллипсоида вращения. Количественная сторона этой зависимости была подробно обсуждена в предыдущем разделе («Диффузионный метод определения молекулярного веса»).

Влияние электрических сил на седиментационное равновесие (как, например, в растворах белков) можно определить на основании теории мембранного равновесия Доннана. Обычно влияние электрических сил компенсируют добавкой в исследуемый раствор электролита.

Наибольшее количество исследований в ультрацентрифуге было проведено для растворов различных белков. При этом было найдено, что многие природные белки являются, в основном, монодисперсными, а величина частиц в единицах молекулярного веса составляла кратное 17 600. Белки, получаемые в результате той или иной химической переработки, полидисперсны, что проявляется в размытой границе оседания при изучении скорости оседания.

Ниже приведены данные о молекулярных весах некоторых белков, вычисленных на основании измерений в ультрацентрифуге (табл. 86).

Для полистиролов разной степени полимеризации Зигнер и Гросс¹⁷⁴ нашли молекулярные веса от 35 000 до 300 000—величины, хорошо согласующиеся с осмометрическими данными.

Молекулярные веса некоторых белков

Наименование белка	S_{20}^0 —константа седиментации $\times 10^{-13}$ в см/мин. сек., приведенная к воде при 28°C	D_{20}^0 — коэффициент диффузии $\times 10^{-11}$ в см ² /сек., приведенный к воде при 20°C	M_s —мол. вес из измерений скорости седиментации и диффузии	M_s — мол. вес, вычисленный из седиментационного равновесия	Кратное отношение к 17 600	$f/\%$	b/a		в ангстремах
							b	a	
Молочный альбумин	1.9	10.6	17 300	—	1	1.2	4.3	91	21
Миоглобин	2.04	11.25	17 200	17 500	1	1.1	2.9	70	24
Пепсин	3.3	9.00	35 500	39 200	2	1.1	2.7	84	31
Яичный альбумин	3.55	7.76	43 800	40 500	2	1.1	2.9	91	32
Гемоглобин (лошади)	4.5	6.3	69 000	68 000	4	1.2	4.8	155	32
Сывороточный глобулин (лошади)	7	4.05	167 000	150 000	8	1.4	7.5	280	37
Эдестин	12.8	3.93	309 000	—	16	1.2	4.3	237	55
Гемоцианин (Eleodone) — продукт диссоциации	10.6	2.25	440 000	—	24	1.9	18.2	707	39
Гемоцианин (Nelixromatia)—продукт диссоциации	16.0	1.82	814 000	797 000	48	1.9	17.8	845	48
Гемоцианин (Russia)	56.2	1.58	3 316 000	—	192	1.4	—	—	—

При этом была исследована полидисперсность образца полистирола со средней величиной молекулярного веса $\bar{M}_w = 80\,000$ и было найдено, что продукт полимеризации представляет полидисперсную смесь молекул с молекулярным весом от 25 000 до 155 000.

Константа асимметрии для полистирола была найдена равной 2, что соответствует отношению полуосей $b/a = 20 : 1$.

Это отношение слишком мало для линейных палочкообразных молекул и находится в согласии с выводами Штаудингера о разветвленной структуре молекулы полистирола.

Для различных препаратов метилцеллюлозы были найдены значения молекулярных весов от 14 000 до 38 000, хорошо совпадающие с результатами вискозиметрических измерений. Константа асимметрии f/f_0 была найдена равной 4.5, что показывает наличие сильно вытянутых нитевидных молекул.

Кремер и Лансинг^{2,6} нашли, что молекулярные веса целлюлозы в швейцеровом реактиве, найденные в ультрацентрифуге, находятся в согласии с вискозиметрическими данными, если принять меньшее значение константы K_m вместо вычисленного на основании исследования низкомолекулярных полисахаридов.

Кремер и Лансинг провели также очень детальное исследование синтетического препарата полиэфира ω -оксидекановой кислоты с молекулярным весом 800—25 000. Полученные данные хорошо согласуются с данными других методов. При этом найдено, что продукт имеет небольшую степень полидисперсности.

Кремер¹⁷⁵ на основании сравнения данных о величине частиц целлюлозы и ее производных, найденных осмотическим и вискозиметрическим методами, а также исследованием седиментационного равновесия, приходит к заключению, что полученный вес частицы равен весу химической макромолекулы. При этом им приводятся следующие данные о молекулярных весах различных препаратов целлюлозы (табл. 87).

Таким образом, исследование высокомолекулярных веществ в ультрацентрифуге, наряду с определением величины молекул или частиц, позволяет сделать заключение о форме частиц и о степени полидисперсности продукта. Безусловно, дальнейшие исследования позволят значительно расширить круг знаний в этой области.

Т а б л и ц а 87
*Молекулярные веса различных препаратов
 целлюлозы*

Препарат целлюлозы	Мол. вес	Степень полимеризации
Натуральная целлюлоза	570 000	3 500
Очищенный линтер (хлопок)	150 000—500 000	1 000—3 000
Древесная целлюлоза	90 000—150 000	600—1 000
Регенерированная целлюлоза	30 000— 90 000	200— 600
β -Целлюлоза	3 000— 15 000	15— 90
Препарат нитроцеллюлозы	750 000—875 000	3 000—3 500
Препарат нитроцеллюлозы	125 000—150 000	500— 600
Ацетат целлюлозы	45 000—100 000	175— 360

Надо отметить, что, несмотря на значительные конструктивные усовершенствования аппаратуры, произведенные за последние годы, ультрацентрифуга пока еще остается прибором, мало доступным для большинства лабораторий.

Д. Оптический метод определения молекулярного веса и полидисперсности

Недавно был предложен новый метод определения молекулярных весов, основанный на изучении рассеяния света в растворах высокомолекулярных соединений.¹⁷⁶ Этот метод, по данным его авторов, позволяет определять степень взаимодействия между растворителем и растворенным веществом, форму молекул в растворе и степень полидисперсности.¹⁷⁷

Метод основан на том, что световые лучи, проходя через раствор, вызывают появление свечения с неизменной длиной волны, но в направлениях, отличающихся от направления первичного пучка. Интенсивность свечения растет с повышением концентрации и размеров растворенных частиц. Причиной рассеяния света какой-либо средой является ее неоднородность. В гомогенных средах эта неоднородность объясняется хаотичным

тепловым движением молекул, которое вызывает непрерывные небольшие отклонения (флюктуации) показателя преломления от его среднего значения. При исследовании рассеяния света малыми частицами учитывают абсолютную интенсивность рассеянного света. А при больших размерах рассеивающих частиц изучают угловое распределение интенсивности и зависимость интенсивности от длины волны первичного светового пучка. Отношение интенсивности рассеянного единиц объема среды света к интенсивности первичного пучка называется коэффициентом экстинкции τ .

Для разбавленных растворов высокомолекулярных соединений при отсутствии отклонений от закона Вант-Гоффа и при рассеянии на флюктуациях концентрации коэффициент экстинкции выражается уравнением:

$$\tau = \frac{32\pi^3}{3} \cdot \frac{\mu_0^2 (\mu - \mu_0)^2}{\lambda^4} \cdot \frac{1}{n}, \quad (68)$$

где μ_0 — показатель преломления растворителя;
 μ — показатель преломления раствора;
 n — число независимых частиц растворенного вещества в единице объема;
 λ — длина волны света.

Из этой формулы следует, что число растворенных частиц, а следовательно и молекулярный вес могут быть вычислены из экспериментальных данных измерения коэффициента экстинкции при рассеянии на флюктуациях концентрации и разности показателей преломления раствора и растворителя.

В случае наличия отклонения от закона Вант-Гоффа вместо (68) пользуются уравнением (69):

$$\tau = \frac{32\pi^3}{3} \cdot \frac{\mu_0^2 (\mu - \mu_0)^2}{\lambda^4} \cdot \frac{1}{c \frac{\partial p}{\partial c} \left(\frac{p}{kT} \right)}, \quad (69)$$

где c — концентрация;
 p — осмотическое давление раствора;
 k — постоянная Больцмана;
 T — абс. температура.

Таким образом, измерив те же две величины, можно вычислить $\frac{\partial p}{\partial c}$, т. е. наклон кривой зависимости осмотического давления от концентрации. На практике из полного значения интенсивности вычитают интенсивность света, рассеянного растворителем, и таким образом исключают влияния флуктуации плотности на абсолютные значения найденной интенсивности рассеяния раствором.

Необходимыми условиями работы являются наличие достаточной разности в показателях преломления раствора и растворителя (по данным Дебая — порядка 10^{-3}), а также отсутствие поглощения света раствором.

Для иллюстрации ниже приведены данные о молекулярном весе различных высокомолекулярных соединений, определенные по рассеянию света и осмометрическим методом¹⁷⁸ (табл. 88).

Таблица 88

Сравнение молекулярных весов, найденных по рассеянию света и осмометрическим методом

Наименование вещества	Растворитель	Мол. вес $\cdot 10^{-3}$	
		осмометрия	по рассеянию света
Полистирол			
Фракция 1	Метилэтилкетон	172	178
» 2	»	198	182
» 3	»	91	107
» 4	»	—	190
» 5	»	—	445
Ацетилцеллюлоза			
Фракция 1	Ацетон	(125)	123
» 3	»	75	76

Как показывают данные, приведенные в табл. 88, оба метода дают хорошее совпадение. Цимм и Доту¹⁷⁹ показали также наличие количественной связи между степенью полидисперсности и характером зависимости коэффициента экстинкции от концентрации раствора. Найденный оптическим методом средний молекулярный вес является средним весовым значением молекулярного веса \bar{M}_w .

Л и т е р а т у р а

1. W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc. 54, 1579 (1932).
2. W. D. Lansing, E. O. Kraemer, там же 57, 1369 (1935).
3. H. Dostal, H. Mark, Naturwiss. 24, 769 (1936); Trans. Far. Soc. 22, 54 (1936).
4. P. Flory, Chem. Rev. 39, 178 (1946).
5. P. Flory, J. Am. Chem. Soc. 58, 1877 (1936).
6. E. O. Kraemer, W. D. Lansing, J. Phys. Chem. 39, 153 (1935).
7. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, Изв. АН СССР, ОХН (1948).
8. L. H. Cragg, N. Hammettschlag, Chem. Rev. 39, 80 (1946).
9. С. Роговин, С. Глазман, ЖПХ 9, 2256 (1936); Kolloid. Z. 76, 210 (1936); ЖПХ 8, 1237 (1935); З. Роговин, М. Иоффе, ЖОХ 7, 2167 (1937).
10. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Изв. АН СССР, ОХН, 412 (1948).
11. R. L. Scott, M. Magot, J. Chem. phys. 13, 172 (1945); G. Schulz, Z. phys. Chem. 46, 137 (1940); 47, 155 (1940); P. Flory, J. Chem. Phys. 10, 51 (1942).
12. И. И. Жуков, В. А. Комаров, Сборник трудов опытного завода им. С. В. Лебедева, 1938.
13. С. Н. Ушаков, И. М. Геллер, Пластические массы (сборник статей), 1939, стр. 30.
14. А. И. Медведев, Kunststoffe 23, 249, 273 (1933); А. И. Медведев, С. В. Денисов, ЖПХ 6, 880 (1933).
15. В. А. Комаров, Н. П. Селиванова, Синт. научук 10 (1936).
16. В. М. Коварская, С. М. Липатов, Колл. ж. 5, 67 (1939).
17. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, ДАН 57, 357 (1947).
18. С. Н. Данилов, Ю. М. Гольдфарб, Е. В. Зайцева, ЖПХ 12, 85 (1939).
19. З. А. Роговин, Л. Цаплина, Колл. ж. 7, 171 (1941).
20. А. А. Морозов, Колл. ж. 5, 691 (1939).
21. С. М. Липатов, И. Н. Путилова, Колл. ж. 1, 83 (1935).
22. В. Б. Маргаритов, Л. К. Серебрянникова, Колл. ж. 6, 283 (1940).
23. И. И. Жуков, Ф. М. Симхович, С. Л. Талмуд, В. П. Никольская, Колл. ж. 1, 16 (1935).
24. И. И. Жуков, Ф. М. Симхович, С. Л. Талмуд, В. П. Никольская, Синт. научук 6 (1935).
25. W. Kern, H. Kammerer, J. prakt. Chem. 161, 81 (1942); 162, 289 (1942).
26. P. Flory, J. Am. Chem. Soc. 65, 372 (1943).
27. S. D. Douglas, W. N. Stoops, Ind. Eng. Chem. 28, 1152 (1936).
28. G. W. Schulz, E. Nordt, J. prakt. Chem. 155, 115—127 (1940).
29. J. N. Brönsted, Z. phys. Chem. Bodenstein Festband 279 (1931).
30. M. L. Huggins, Ann. N. J. Acad. Sci. 44, 431 (1943); J. P. Flory, J. Chem. Phys. 12, 425 (1944).
31. J. H. Baxendale, S. Bywater, M. G. Evans, J. polymer. Sci. I, 240 (1946).

64. С. М. Липатов, Высокополимерные соединения (лиофильные коллоиды), изд. АН СССР, 1943, стр. 116 и др.
65. Stambeger, Koll. Z. 53, 93 (1930).
66. Д. Н. Васкевич, Колл. ж. 7, 291 (1941).
67. Д. Н. Васкевич, ДАН 39, 354 (1943).
68. Н. А. Stuart, Z. Elektrochem. ang. phys. Chem. 50, 67 (1944).
69. З. А. Роговин, Усп. хим. 8, 51 (1939).
70. З. Роговин, В. Иванова, ЖОХ 8, 891 (1938); Колл. ж. 4, 19 (1938).
71. Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ, 1935, стр. 132.
72. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН, 432 (1944).
73. A. Dobry, J. Chim. Phys. 31, 568 (1934); Bull. Soc. Chim. (5) 2, 1882 (1935).
74. С. Е. Бреслер, Я. Френкель, Acta phys. Chim. 11, 485 (1939).
75. W. Kuhn, Koll. Z. 64, 2 (1934); Ang. Chem. 42, 858 (1936).
76. В. Цветков и Петрова, ЖТФ 14, 289 (1944); там же 12, 423 (1942); В. Цветков и Э. Фрисман, Acta phys. Chim. 19, 61 (1944).
77. Губанов, Усп. физ. наук 22, 32 (1939); Я. Френкель, Acta phys. Chim. 19, 51 (1944); R. Signer, Z. phys. Chem. A 150, 257 (1930); Trans. Far. Soc. 32, 296 (1936); Signer, Gross, Z. phys. Chem. A 165, 161 (1933); W. Kuhn, там же, A 161, 427 (1932).
78. З. А. Роговин, Усп. хим. 8, 51 (1939).
79. Signer, Helv. Chim. Acta 19, 897 (1936).
80. В. Цветков и Петрова, ЖТФ 14, 309 (1944).
81. А. Г. Пасынский, Усп. хим. 520 (1941); А. Пасынский, Т. Гатовская, ЖФХ 20, 713 (1946).
82. R. H. Wagner, J. polymer. Sci. 2, 21 (1947).
83. P. Flory, J. Chem. Phys. 9, 660 (1941); 10, 51 (1942).
- 83a. M. Huggins, там же 9, 440 (1941); Ind. Eng. Chem. 35, 216 (1943).
84. Klages, Kircher, Fessler, Ann. 541, 17 (1939).
85. A. R. Kemp, H. Peters, Ind. Eng. Chem. 34, 1192 (1942).
86. W. Ostwald, Koll. Z. 49, 60 (1929).
87. A. Dobry, J. Chem. Phys. 32, 50 (1935).
88. T. R. Bolam, Koll. Beih. 39, 139 (1934).
89. G. W. Schulz, Z. phys. Chem. A 176, 317 (1936).
90. K. H. Meyer, Ber. 61, 1930 (1928).
91. В. Л. Карпов, Д. И. Лейпунская, в сборнике «Высокомолекулярные соединения», Госхимиздат, вып. 5, 26 (1946).
92. A. R. Kemp, H. Peters, Ind. Eng. Chem. 33, 1263 (1941); 34, 1097 (1942).
93. H. Staudinger, Schneider, Ann. 541, 151 (1939).
94. Мл. Хэггинс, в сборнике «Высокомолекулярные соединения», Госхимиздат, вып. 4, 56 (1945); Ind. Eng. Chem. 35, 980 (1943).
95. П. П. Шорыгин, Химия целлюлозы, Госхимиздат, 1939, стр. 50; П. Марк, Современные методы исследования высокополимерных соединений, ОНТИ, 1936, стр. 6.

96. G. S. Adair, Proc. Roy. Soc. 108, 627 (1925); J. Boudillon, J. Biol. Chem. 109, 47 (1935); W. A. Caspari, J. Chem. Soc. 105, 2139 (1914); J. C. W. Franse и др., J. Am. Chem. Soc. 88, 1907 (1916); G. Gee, Trans. Far. Soc. 36, 1162 (1940); H. B. Oakley, Trans. Far. Soc. 31, 136 (1935).
97. G. W. Schulz, Z. phys. Chem. A 176, 317 (1936).
98. Р. Х. Вагнер, в сборнике «Высокомолекулярные соединения», вып. 5, 34 (1946); Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16, 520 (1944).
99. H. Staudinger, J. öder, J. prakt. Chem. 160, 176 (1942); H. Staudinger, O. Nuss, там же 157, 284 (1940); H. Staudinger, Kl. Fischer, там же 157, 19 (1940); E. Hugemann, Weber, там же 161, 1 (1942); W. Kern, H. Fernow, там же 160, 303 (1942) и др.
100. Паули и Валько, Коллоидная химия белковых веществ, ОНТИ, 1936, стр. 209.
101. Berkelly, Hartley, Proc. Roy. Soc., London 82, 27 (1919).
102. P. van Campen, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 50, 919 (1931).
103. R. O. Herzog, H. M. Spurlin, Z. phys. Chem., Bodenstein Festband, 239 (1937); R. Obogi, E. Broda, Koll. Z. 69, 172 (1934); Ch. F. Boissonas, K. H. Meyer, Helv. Chim. Acta 20, 783 (1937); там же 23, 430 (1940); P. J. Flory, Chem. Rev. 18, 373 (1936); R. M. Fuoss, D. J. Mead, J. Phys. Chem. 47, 59 (1943).
104. W. Kern, H. Fernow, J. prakt. Chem. 160, 303 (1942).
105. J. Jullander, Studies on Nitrocellulose, including the construction of an osmotic balance, Stockholm, 1945.
106. В. И. Иванов, Усп. хим. 15, 560 (1946).
107. J. W. McBain, Stuewer, J. Phys. Chem. 40, 1157 (1936).
108. Г. Марк, Современные методы исследования высокополимерных соединений, ОНТИ, 1936, стр. 8.
109. R. Zsigmondy, E. Kratz, Z. ang. Chem. 39, 398 (1926); Biochem. Z. 171, 201 (1926).
110. W. Elford, Proc. Roy. Soc., 112, 384 (1932); Brit. J. Exp. Path. 10, 126 (1929); J. Path. Bact. 34, 505 (1931).
111. J. H. Vaxendale, S. Bywater, M. G. Evans, J. Polymer. Sci. 1, 237 (1946).
112. Ф. Ган, Дисперсионный анализ, Госхимиздат, 1940, стр. 197; E. Manegold, S. Komagata, Albrecht, Koll. Z. 93, 166 (1940).
113. Г. Яндер и И. Заковский, Мембранные цело- и ультра-тонкие фильтры, ОНТИ, 1937, стр. 93.
114. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, Введение к изучению высокомолекулярных соединений, изд. АН СССР, 1946, стр. 132.
115. N. Ulmann, Ber. 69, 1437, 1442 (1936); Z. Elektrochem. and Phys. Chem. 40, 451 (1934).
116. К. Несс, Ber. 63, 518 (1930); 64, 882 (1931).
117. W. Bilz (по опытам E. Bugge и G. Mehler), Z. phys. Chem. 91, 717 (1916).
118. Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ, 1935, стр. 53 и сл.
119. А. Ф. Рекашева, Биохимия 9, 520 (1944).

120. К. Несс, Rabinowitsch, Ber. 65, 1407 (1932); Saccagda, там же 67, 1045 (1934); Р. Каргер, Ferry, Helv. Chim. Acta 17, 358 (1934); К. Мейер, Van der Wyk, там же 18, 1067 (1935); К. Мейер и Ван дер Вийк, Задачи и цели физико-химического исследования в органической химии, 1937, стр. 92 и сл.
121. О. П. Голова, ДАН 47, 27 (1945); О. П. Голова, В. И. Иванов, Изв. АН СССР, ОХН, 3 (1945).
122. J. Goldfinger, J. Sneits, H. Mark, J. Phys. Chem. 47, 676 (1943).
123. Г. Барр, Вискозиметрия, ГОНТИ, 1938.
124. И. Н. Путилова, Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии, Госхимиздат, 1943.
125. М. П. Воларович, Зав. лаб. 1, 49 (1945).
126. H. Staudinger, W. Neuer, Ber. 63, 222 (1930).
127. H. Staudinger, Papierfabrik 38, 285 (1940).
128. К. Несс, W. Philippoff, Ber. 70, 639 (1937).
129. A. Einstein, Ann. d. Phys. 19, 289 (1906); 34, 591 (1911).
130. H. Staudinger, J. Joseph, E. O. Leupold, Ann. 488, 150 (1931).
131. В. Л. Карпов, Д. И. Лейпунская, в сборнике «Высокомолекулярные соединения», Госхимиздат, вып. 5, 24 (1946).
132. H. Staudinger, E. Husemann, Ann. 530, 1 (1937); 158, 167 (1941).
133. E. Husemann, Rusk, J. prakt. Chem. 156, 1 (1940); Naturwiss. 28, 534 (1940).
134. С. М. Липатов, Лиофильные коллоиды, 1934.
135. Eisenchitz, Z. phys. Chem. A 158, 75 (1931); A 163, 133 (1933).
136. W. Kuhn, там же A 161, 1 (1932).
137. L. Onsager, Phys. Rev. 40, 1028 (1932).
138. R. Signer, H. Gross, Helv. Chim. Acta 17, 336 (1934).
139. H. Mark, Trans. Far. Soc. 29, 234 (1933).
140. R. Fordyce, H. Hibbert, J. Am. Chem. Soc. 61, 1912 (1939); E. L. Lovell, H. Hibbert, там же 62, 2140 (1940).
141. E. O. Kraemer, Ind. Eng. Chem. 30, 1200 (1938).
142. R. Signer, P. Tavel, Helv. Chim. Acta 21, 535 (1938).
143. А. П. Пасынский, Т. Гатовская, ЖФХ 20, 713 (1946).
144. H. Staudinger, R. Nordzu, Ber. 63, 721 (1930); H. Staudinger, F. Steiger, Ber. 68, 707 (1935).
145. H. Staudinger, H. Schwalenstöcker, Ber. 68, 727 (1935); H. Staudinger, H. Moser, Ber. 69, 208 (1936).
146. Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ, 1935, стр. 224.
147. E. O. Kraemer, F. J. van Natta, J. phys. Chem. 36, 3186 (1932).
148. E. Husemann, J. prakt. Chem. 155, 129 (1940).
149. H. Staudinger, G. Daumiller, Ann. 529, 219 (1937).
150. H. Staudinger, G. Schulz, Ber. 68, 2320 (1935); H. Staudinger, R. Mohr, Ber. 70, 2296 (1937).
151. H. Staudinger, H. Warth, J. prakt. Chem. 155, 261 (1940).
152. C. S. Fuller, Kl. Fischer, там же 157, 75 (1940).
153. C. S. Fuller, C. L. Erickson, J. Am. Chem. Soc. 59, 344 (1937); Fuller, Frosch, J. phys. Chem. 43, 323 (1939); Fuller, Chem. Rev. 26, 160 (1940).

154. С. С. Воюцкий, Коллоидная химия синтетических латексов, Гизлегпром, 1946, стр. 27.
155. H. Staudinger, K. Rössler, Ber. 69, 61 (1936).
156. H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, Braunschweig, 1940, стр. 65.
- 156a. Там же, стр. 136.
157. Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ, 1935, стр. 165.
- 157a. Там же, стр. 309.
158. Ц. М. Гельфер, Б. А. Догадкин, Ж. резин. пром. 5, 547 (1936); N. F. Jordan, P. D. Brass, C. D. Rhoe, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 9, 4, 182 (1937); Е. Хераскова, А. Крюкова, Каучук и резина 1, 10 (1937); С. С. Воюцкий, Е. М. Дзядель, Колл. ж. 7, 237 (1941); Б. Догадкин, Б. Коварская, там же 1, 33 (1938); С. С. Воюцкий, Е. М. Дзядель, там же 5, 9 (1941); Б. М. Кедров, там же 7, 29 (1938); 10, 25 (1938).
159. G. W. Schulz, Z. phys. Chem. Ber. 82, 27 (1936).
160. H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, Braunschweig, 1940.
161. O. Lamm, Z. phys. Chem. A 138, 313 (1928); 143, 177 (1929).
162. А. Г. Пасынский, Усп. хим. 10, 520 (1941).
- 162a. Т. Гатовская, А. Пасынский, ЖФХ 20, 707 (1946).
163. A. Polson, Koll. Z. 88, 51 (1939).
164. W. Kuhn, там же 62, 269 (1933); Z. phys. Chem. A 161, 427 (1932).
165. R. O. Herzog, Kudor, Z. phys. Chem. A 167, 347 (1933).
166. A. Polson, O. Lanin, Biochem. J. 30, 538 (1936).
167. Л. Лахтин, Курс теории вероятностей, ГИЗ, 1924, стр. 193.
168. А. Г. Пасынский, Б. А. Талмуд, Д. Л. Талмуд, Колл. ж. 9, 297 (1947).
169. Н. А. Фигуровский, Современные методы седиментометрического анализа эмульсий и суспензий, 1940; Ф. Ган, Дисперсионный анализ, Госхимиздат, 1940.
170. С. С. Воюцкий, Коллоидная химия синтетических латексов, Гизлегпром, 1946, стр. 17.
171. T. Svedberg, Die Ultrazentrifuge, Dresden, 1940.
172. А. Г. Пасынский, в сборнике «Конспект лекций по высокомолекулярным соединениям», 1945, стр. 3.
173. Т. Сведберг, Усп. хим. 4, 711 (1935); 6, 715 (1937).
174. R. Signer, H. Gross, Helv. Chim. Acta 17, 59, 335, 726 (1934); R. Signer, там же 18, 701 (1935); Kolloid. Z. 70, 24 (1935).
175. Е. О. Краемер, Ind. Eng. Chem. 30, 1200 (1938).
176. Г. Л. Слонимский, в сборнике «Высокомолекулярные соединения», Госхимиздат, вып. 5, стр. 30 (1946).
177. P. M. Doty, B. H. Zimm, H. Mark, J. Chem. Phys. 12, 143 (1944); B. H. Zimm, там же 13, 141 (1945).
178. D. M. Doty, B. H. Zimm, там же 13, 159 (1945).
179. B. H. Zimm, P. M. Doty, там же 12, 203 (1944).
180. С. А. Гликман, Ж. физ. хим. 5, 885 (1934); Пластические массы 1, 20 (1934); Kunststoffe 25 (1935).
181. С. А. Гликман, Пластические массы 2, 3 (1937); Koll. Z. 76, 84 (1936).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абиетиновая кислота, глицериновый эфир 261, 271
 — — полиэфиры 261
 Агрегатное состояние, влияние на реакционную способность 31
 Адипиновая кислота, поликонденсация 189—194, 211, 214, 239, 240, 348
 Азелаиновая кислота, поликонденсация 191, 194
 Азеотропные смеси 125
 Акриловые эфиры 110
 Акрилонитрил 110, 123
 — полимер 262, 265
 Акролеин 88, 109, 169, 198
 Алкидные смолы, свойства 279
 Алкоксиацетальдегид 108
 Алкилатоксимоносиланы 196
 Аллен 87, 107
 Алленовые углеводороды, способность к полимеризации 107
 Альбумин молочный 421
 — яичный 421
 Альдегидная смола, свойства 278
 Альдегидные группы, определение 357
 Альдегиды, способность к полимеризации 108, 109
 Амилфенол паратретичный, поликонденсация 198
 ϵ -Аминокапроновая кислота, поликонденсация 190
 Аминокислоты 205
 ω -Аминокислоты, поликонденсация 190
 Аминолиз 41, 77
o-Аминостирол 100
p-Аминостирол 101
 Аминоуксусная кислота, поликонденсация 190
 Ангидроформальдегиданилин 87
n-Анизилвинилкетон, полимеризация 128
 Анилиноформальдегидная смола, свойства 280
 Асимметрия молекул 364
 Ассоциированные рои 360
 Аценафтилен 104
 Ацетальдегид 108, 195
 Ацетилен 108
 — полимеризация 154
 — тетрамер 108
 — тример 108
 Ацетилкапролактамы 113
 Ацетиленовые углеводороды, способность к полимеризации 108
 Ацетилцеллюлоза 254
 — осмотическое давление 365
 — фракционирование 339
 α -Ацетоксистирол 102
 β -Ацетоксистирол 102
 Ацетон 109
 — абсолютная вязкость 406
 Ацидолиз 41, 70—76
 Балата, окислительная деструкция 62, 63
 Бензальдегид, поликонденсация 195, 198
 Бензилмалоновая кислота, поликонденсация 193
 Бензилхлорид, поликонденсация 197
 Бензилцеллюлоза 259, 284
 Бензол, поликонденсация 197
 — абсолютная вязкость 406
 Бетаин 113
 Бифункциональные соединения, их реакции 201
 Брассиловая кислота, поликонденсация 192

- Бромбутадиен 106
 м-Бромстирол 99
 о-Бромстирол 98
 п-Бромстирол 99
 α-Бромстирол 102
 β-Бромстирол 102
 Буна N 122
 — температура деполимеризации 43
 Буна S 122
 — температура деполимеризации 43
 — спектр поглощения 313
 Бутадиен 105, 152—155, 169—173, 176
 Бутилен 94, 116, 117, 153, 154
 Бутилкаучук 122
 — спектр поглощения 313
 м-Бутилстирол 96

 Валеролактон 112
 Вероятность разрыва связи 47, 75
 Весовые фракции 223
 Винилалкиловые эфиры 94
 Виниламины, способность к полимеризации 104
 Винилацетат 94, 161, 167, 168
 — фракционирование 336
 Вулканизация, определение 33
 — инициаторы 34
 — механизм реакции 33
 — путем конденсации 35
 Высокомолекулярные соединения, определение 5
 — — гетерополярные, определение 11
 — — гомеополярные, определение 11
 — — двухмерные, определение 22
 — — деструкция 32
 — — координационные, определение 11
 — — линейные, определение 22
 — — их реакции 30
 — — пространственная структура 25
 — — физические свойства 22
 — — нерастворимые 10, 11
 — — очистка 253
 — — принцип построения 5
 — — рентгеновский анализ 317

 Высокомолекулярные соединения, спектральный анализ 305
 — — — схемы построения 23
 — — — трехмерные, определение 11, 21
 — — — образование 32
 — — — физические свойства 22
 — — — физические свойства 256
 — — — электронографический анализ 316
 Высокомолекулярные углеводороды 9
 Высокополимеры, определение 5
 — неорганические 9
 Вязкости закон 388
 — число 392
 Вязкость, влияние на поликонденсацию 211
 — относительная 390
 — приведенная 364
 — растворов, зависимость от природы растворителя 403
 — — влияние температуры 406
 — удельная 362, 395

 Гваюла, спектр поглощения 313
 Гексадециламин, вязкость 405
 Гексаметиленгликоль, поликонденсация 188—190, 195
 Гексаметилендиамин, поликонденсация 191, 214, 211, 240, 348
 Гексаметилендиодид, поликонденсация 194
 Гептаметилендиамин, поликонденсация 191, 192
 2-Гептилбутадиен 107
 Гемоглобин 421
 Гемоцианин 421
 Гетерополиконденсация 199
 Гетерополимеризация 123, 129
 Гетероцепная характеристика 15
 Гетероцепные соединения, определение 13, 17
 — — термическая деструкция 46
 Гетероциклы, способность к полимеризации 121
 Гидратцеллюлоза 259
 Гидроксильные группы, определение 354—357
 Гидролиз 66
 Гидрохинон, поликонденсация 198
 Гликолиз 41
 Глифтали 264

- Глицерин 190, 272
 Глобулин сывороточный 421
 Гомополиконденсация 199
 Гуанидин, поликонденсация 193
 Гуттаперча 263, 269
- Давление, влияние на деполимеризацию 54
 Даммар 259
 Декаметиленбромид, поликонденсация 197
 Декаметиленгликоль, поликонденсация 188—190, 196
 Декаметилендиамин, поликонденсация 191, 192
 Декаметиленмагнийбромид, поликонденсация 197
 Деполимеризация, влияние катализаторов 54
 — влияние молекулярного веса 53
 — влияние строения полимера 52
 — влияние температуры 53
 — кинетика 47
 Деструктирующие агенты 41
 — — окислители 292
 — — физические 42
 — — химические 41
 Деструкция 32
 — влияние повышения температуры 42, 44
 — гетероцепных соединений 39, 40
 — избирательная 65
 — карбоцепных соединений 38, 39
 — кинетика по Куну 68
 — механическая 42
 — окислительная 57, 292
 — определение 38
 — схема 230
 — термическая 42
 — ультразвуком 42
 — фотохимическая 55
 Диаграмма фазовая 336
 Диалкилдихлормоносиланы, поликонденсация 196
 Диаллил 107
 Диаллиладипат 110
 Диаллилмалеат 110
 Диаллилмалонат 110
 Диаллиллоксалат 110
 Диаллилпимелат 110
 Диаллилсукцинат 110
 Диаллилфталат 111
 Диапетилгексаметилендиамин, вязкость 406
 Диапетилен 108
 Дибензилмалоновая кислота, поликонденсация 193
 1,4-Дибромбутан, поликонденсация 195
 α, α' -Дибромдиэтилглутаровый эфир, спектр поглощения 315
 α, α' -Дибромдиэтилянтарный эфир, спектр поглощения 315
 Ди-(ω -бромундецил) гексаметилендиамин, вязкость 406
 Дибромэтилен 89
 Дивинил 87
 — полимеризация 158, 169
 Дивинилацетилен 108
 Дивинилбензол 95
 Дивинилсульфид 111
 Дигептилгексаметилендиамин, вязкость 406
 1,6-Диизобутилгексаметилендиамин 192
 Динодацетилен 108
 Димиристилдиметиламин, вязкость 405
 1,1-Диметилаллен 107
 1,3-Диметилаллен 107
n-Диметиламиностирол 101
 1,1-Диметилбутадиен 107
 1,2-Диметилбутадиен 107
 1,3-Диметилбутадиен 107
 2,3-Диметилбутадиен 105
 2,4-Диметилстирол 96
 2,5-Диметилстирол 96
 3,4-Диметилстирол 96
 3,5-Диметилстирол 96
 Диметилэтилен симм. 114
 Диолефины, способность к полимеризации 105—107
 Дипальмитилгексаметилендиамин, вязкость 406
 Дипропаргил 108
 Дистеарилгексаметилендиамин, вязкость 406
 Дистеарилметиламин, вязкость 405
 Дисульфиды, поликонденсация 194
 Дифенилацетилен 10
 Дифенилбутадиен 90
 Дифенил хлорированный 259
 Дифенилэтилен 89, 92

- Дифторэтилен 89
 Диффузии коэффициент 411
 Дихлорацетилен 108
 Дихлорбутадиен 105
 2,4-Дихлорпентан, спектр поглощения 315
 2,3-Дихлорстирол 99
 2,4-Дихлорстирол 99
 2,5-Дихлорстирол 100
 2,6-Дихлорстирол 100
 3,4-Дихлорстирол 100
 3,5-Дихлорстирол 100
 Дихлорэтан, поликонденсация 194, 195, 197
 Дихлорэтилен 89, 94, 115
 Дицетилметиламин, вязкость 405
 Диэруцилгексаметилендиамин, вязкость 406
 Диэтиленгликоль, конденсация 188, 189, 195
 Диэтоксидифенилацетиленилкремний 111
 Додекаметилендиамин, поликонденсация 192
 Додекандикарбоновая кислота, поликонденсация 194
 Желатина, фракционирование 342
 Желатинизация 232
 Закон Рауля 369
 Изобутилен 84, 89, 94, 114, 116, 117, 153
 Изокротоновый альдегид 121
 Изопрен 115, 116
 Изосафрол 103
 Имидазол 207
 Инден, полимеризация 103, 161
 Инициаторы 170
 Иодацетилен 108
 Иодбутадиен 106
 Ионный характер веществ, влияние на направление реакции 207
 Казеин 254, 266
 Камфаронитроцеллюлоза 263
 Канадский бальзам 259
 Канифоль 259, 262, 282
 ϵ -Капролактамы 87, 112, 122
 — механизм полимеризации 130, 132
 ϵ -Капролактон 87, 113
 Карбоксильная группа, отщепление 238
 Карбоновые кислоты, способность к полимеризации 110, 111
 Карбоцепные соединения, определение 12, 15
 Катализаторы, влияние на процесс деполимеризации 54
 Каури 259
 Каучук 258, 263, 269
 — вулканизированный 257, 259, 266
 — гидрохлорированный 257, 265
 — деструкция механическая 42
 — естественный, температура деполимеризации 43
 — изомеризованный 259
 — натрийдивиниловый, фракционирование 339, 342
 — натуральный 259
 — НК деструктурированный 399, 416
 — — исходный 399, 416
 — — переосажденный 416
 — окисление 60
 — природный, строение 293
 — — установление строения 296
 — свойства 277
 — СКБ газофазный 399, 416
 — — лабораторный I 399, 416
 — — — II 399, 416
 — старение 33
 — строение цепи 28
 — сухая перегонка 290, 291
 — хлорированный 257, 259, 261, 265
 — — свойства 258, 278
 Кетен 87, 109
 Кетобутанол 109, 128
 Кетоны, способность к полимеризации 108, 109
 Кинетика деполимеризации 47
 Классификация высокомолекулярных соединений по Карозерсу 8
 — — — по Кинле 8
 — — — по Лингтону 9
 — — — по Мейеру 9
 — — — по Моргану 9
 — — — по Петрову, Рutowскому и Лосеву 9
 — — — по Фишеру 9
 — — — по Штаудингеру 10

- Классификация высокомолекулярных соединений химическая, по строению основного звена 12
- Конго 259
- Константа реакции распада 47
- Копал 259
- Коричная кислота 110
- Коэффициент полимеризации 6
- Крезолы, поликонденсация 198
- Кремнийорганические соединения 266
- Кроновая кислота 121
- Кроновый альдегид 121
- Ксиленолы, поликонденсация 198
- n*-Ксилиленбромид, поликонденсация 197
- Кумарон, определение 274
- Латекс 170
- Лигнин 259
- Линейные продукты поликонденсации 200, 202
- Линтер очищенный 423
- Макромолекулы, кристаллическое состояние 29
- определение 5
- — взаимного расположения заместителей в цепи 299
- — строения цепи 287
- ориентация 28
- прочность 38, 43
- сила сцепления 29
- строение цепи 250
- сшивание 33
- термическая устойчивость 44
- форма цепи 28
- Малеиновая кислота, поликонденсация 189
- — глицериновый эфир 271
- — полиэфиры 261
- Малеиновый эфир 110
- Малоновая кислота, поликонденсация 188
- Маннан 401
- Маннаннитрат 401
- Масла, факсация 34
- Масляный альдегид, поликонденсация 198
- Меламинформальдегидная смола 254
- — свойства 281
- Мембраны 385
- Метакрезол, абсолютная вязкость 406
- Метакрилат 254
- Метакриловая кислота 121
- Метакриловый эфир 110, 256
- Метафенилендиамин, поликонденсация 193
- Метилбутадиеп 105, 115
- Метиленхлорид, поликонденсация 198
- Метилизопропенилкетон 121
- Метилкапролактан 113
- Метилметакрилат 123
- полимеризация 160, 167
- Метилметаллилкетон 121
- m*-Метилстирол 95
- o*-Метилстирол 95
- n*-Метилстирол 95
- α -Метилстирол 102
- Метилформиат, поликонденсация 197
- Метилэтиленгликоль, поликонденсация 188
- α -Метоксистирол 101
- m*-Метоксистирол 98
- Механизм активации мономера 135
- Механическая прочность полимеров в зависимости от молекулярного веса 26, 27
- — — влияние полидисперсности 27
- Миоглобин 421
- Миолап 125
- Мицеллы 360
- Молекула высокомолекулярного соединения 323
- Молекулярный вес 323, 324
- — «весовое» значение 225, 326, 328
- — «взвешенный» 327
- — вискозиметрический метод определения 388
- — влияние на механические свойства 26
- — влияние на выход мономера 53
- — диффузионный метод определения 411

- Молекулярный вес, зависимость от вязкости в растворах нитевидных молекул 393
- — криоскопический метод определения 368
- — определение 323
- — определение по титрованию концевых групп 351
- — определение при помощи ультрацентрифуги 417
- — определение путем изотермической дистилляции 386
- — оптический метод определения 423
- — осмометрический метод определения 367, 371
- — «полустепенной» 327
- — продуктов деструкции, формула 72, 75
- — химический метод определения 345
- — «численное» значение 224, 326, 329
- Молочная кислота, поликонденсация 188
- Молочный альбумин 421
- Мольфракция 223
- Моносulfиды щелочных металлов, поликонденсация 194
- Мочевина, поликонденсация 193, 235
- Мсчевиноформальдегидная смола 254
- Найлон 228, 254, 258, 259
- Неопрен, спектр поглощения 313
- Низкомолекулярные продукты, влияние на ход поликонденсации 212
- β -Нитростирол 101
- m -Нитростирол 100
- Нитроцеллюлоза 254, 256—258, 262, 265, 423
- осмотическое давление 365
- приведенная вязкость 364
- фракционирование 339, 341
- фракционный состав 31
- Новолаки 237
- Нонаметиленгликоль, поликонденсация 196
- Нонаметилендиамин, поликонденсация 192
- Окись этилена 87, 111, 121
- — схема полимеризации 131
- Оксибензиловые спирты, поликонденсация 240
- o*-Оксибензиловый спирт, получение 241
- n*-Оксибензиловый спирт, получение 241
- Оксидекановая кислота, поликонденсация 188
- Оксидифенил, поликонденсация 198
- Оксинонановая кислота, поликонденсация 188
- Оксиоктадекановая кислота, поликонденсация 188
- Оксиундекановая кислота, поликонденсация 188, 350
- Октаметилендиамин, поликонденсация 191
- Октадекандикарбоновая кислота, поликонденсация 189, 192, 194
- Октадециламин, вязкость 405
- Олефины, полимеризация в паровой фазе 169
- склонность к полимеризации 130
- Омыляющие агенты 66
- Ориентация молекул 204
- Осмометр, по Герцогу 379, 381
- — Мейеру и Буассану 383
- — Шульцу 375
- стеклянный 377
- Осмотические весы 384
- Пентаметиленгликоль, поликонденсация 188
- Пентаметилендиамин, поликонденсация 190—192
- Пентаметиленоксид 113
- Пентандиол-2,4, спектр поглощения 315
- Пентаэритрит, поликонденсация 190
- Пентены 94
- Пепсин 421
- Пербуан, спектр поглощения 313
- Переамидирование 72
- Перекисная теория Баха 61
- Перераспределение цепей 231
- Пимелиновая кислота, поликонденсация 191

- Пластификаторы 253
 Пластмассы, классификация 9
 Пластомеры, классификация 9
 Плиолит 34
 Плиоформ 34
 Полиакрилаты 273
 Полиакриловая кислота 261
 Полиакриловые эфиры 256, 258, 271, 276
 Полиакрилонитрил 262, 265
 Полиамиды 257, 401
 — ацидолиз 71, 73
 — гидролиз 70
 — молекулярный вес 351
 — спивание 37
 — фракционирование 341, 343
 Полибензилмалонмочевина 416
 Полибутадиев 258, 261, 266, 269
 — деполимеризация 291
 — окислительная деструкция 60
 — строение 294
 — температура деполимеризации 43
 — фотохимическая деструкция 45
 Поливинилалкиловые эфиры, простые 269
 — — свойства 275
 Поливинилацетаты 270, 275
 Поливинилацетат 255, 257, 259, 261, 270, 402
 — свойства 275
 Поливинилбромид, установление строения 303
 Поливинилбутиловый эфир, окисление 297
 Поливинилбутираль 254
 Поливинилбутират 270
 Поливинилиденхлорид 254, 257, 258, 259, 263
 — свойства 276
 Поливинилкарбазол 261, 266
 Поливиниловый спирт 263, 269
 — — ацетилирование 32
 — — деструкция 65
 — — окисление 297—299
 — — свойства 284
 — — сложные эфиры 257
 — — спектр поглощения 315
 — — спивание 37
 — — установление строения 298
 Поливиниловые соединения 273
 Поливиниловые эфиры 258
 Поливинилпропионат 270
 Поливинилформаль 254
 Поливинилхлорид 59, 83, 254, 257, 258, 259, 261, 263, 265, 402
 — свойства 275
 — спектр поглощения 315
 — установление строения 303
 — хлорированный 261
 Полидибензилмалонилмочевина 416
 Полидисперсности коэффициент 226
 — степень 329
 Полидисперсность, определение 423
 Полиизобутилен 256, 258, 263, 266, 269
 — деполимеризация 291
 — деструкция 43
 — свойства 277
 — устойчивость 39
 — фракционирование 337
 Полиинден 261
 Поликапролактам, деполимеризация 43, 46, 291
 Поликапролактон, деструкция 46
 Поликонденсации коэффициент 215, 218, 222
 Поликонденсационное равновесие 229
 Поликонденсация 187
 — влияние вакуума 213
 — — вязкости 211
 — — избытка компонента 217
 — — катализаторов 211
 — — низкомолекулярных продуктов 212
 — — температуры 208, 210
 — — изменения кислотных чисел 233, 235
 — кинетика 232
 — константа скорости 209
 — механизм 199, 220
 — определение 187
 — побочные реакции 219
 — распределение продуктов по Флори и Шульцу 221
 — совместная 200
 Полимергомологи 333
 — определение 6,7
 Полимерия, преодоление 83
 Полимеры, температура плавления 7
 — механическая прочность 26, 27
 — — — влияние полидисперсности 27

- Полимеризации коэффициент 6
 — типы 83
 Полимеризация 86—88, 127
 — влияние примесей 162
 — — давления 160
 — — заместителей в ароматическом ядре 118
 — — ингибиторов 163
 — — концентрации 161
 — — полярности заместителей 115—119
 — — природы и строения заместителей 114
 — — температуры 158
 — — условий 158
 — в блоке 167
 — в газовой фазе 169
 — в растворе 167
 — в эмульсии 169
 — — — влияние рН среды 172
 — — — механизм реакции 173
 — зависимость от радиуса заместителя 90
 — инициированная 135, 156
 — каталитическая 135, 154
 — кинетика 148
 — «оксониевая теория» 137
 — определение 82
 — способы возбуждения 151
 — ступенчатая 130
 — термическая 134, 152
 — цепная 133
 — — этапы 134
 — циклических соединений 111
 Полиметакриловые эфиры 271
 Полиметилакрилат 261, 402
 — деполимеризация 291
 Полиметил- α -бромакриловый эфир, спектр поглощения 315
 Полиметилвинилкетон, установление строения 304
 Полиметилвиниловый эфир 262
 Полиметилен 15
 — гомологи и производные 15
 Полиметиленкарбонат, поликонденсация 195
 Полиметилметакрилат 259
 — деполимеризация 291
 — кинетика деполимеризации 47, 48
 — температура деполимеризации 43
 Полиоксидакаметиленовый эфир 400
 Полиоксидекановая кислота 400
 Полиоксиметилен 263, 400
 — деполимеризация 291
 — температура деполимеризации 43
 Полиоксияэтилен 263
 Полипрены 401
 Полистирол 51, 52, 57, 255, 256, 258, 259, 269, 273, 402
 — деполимеризация 291, 292
 — кинетика деполимеризации 47, 48
 — свойства 277
 — спектр поглощения 312
 — температура деполимеризации 43
 — хлорированный 265
 Полисульфоны 257
 — строение 305
 Политетрафторэтилен 39, 254
 — деполимеризация 291
 — окислительная деструкция 59
 — свойства 259, 265, 278
 — температура деполимеризации 43
 Политрифторхлорэтилен 39
 — температура деполимеризации 43
 Полифениленэтил, окислительная деструкция 59, 297
 Полифосфонитрилхлорид 263, 266
 Полифталилгуанидин 416
 Полифункциональные соединения 201
 Полихлоропрен 263
 — деполимеризация 291
 — свойства 278
 Полихлорстирол 265
 Полициклопентадиен, деполимеризация 291
 Полиэтилен 256, 258
 — деполимеризация 291
 — свойства 277
 — температура деполимеризации 43
 Полиэтилендисульфид 263
 Полиэтиленоксид 400
 — температура деполимеризации 43
 Полиэфиры 188
 — ацидолиз 70—77

- Полиэфиры, гидролиз 66
- из адипиновой кислоты и декаметилэтиленгликоля 401
 - из себаценовой кислоты и 1,6-гексаметиленгликоля 400
 - из этиленгликоля и янтарной кислоты 263
 - из этиленгликоля и адипиновой кислоты 263, 401
 - из этиленгликоля и азелаиновой кислоты 263
 - из этиленгликоля и себаценовой кислоты 263
 - молекулярный вес 351
 - фракционирование 340
- Полуколлоиды, молекулярный вес 10
- определение 11
- Пробковая кислота, поликонденсация 191
- Пропилен 89, 94, 114, 154
- Пропиленгликоль, поликонденсация 189
- Пропионовый альдегид, поликонденсация 198
- Радиусы атомов и групп 90
- Растворители, коэффициенты преломления 260
- Растворимость, влияние на гидролиз 68
- Растворы, структурирование 363
- Реакция обмена цепей 73
- гидролиза, схема 229
 - деструкции, схема 230
 - междупепного обмена 230
 - синтеза, схема 229
 - Шорыгина 289
- Регуляторы 171
- Резина 33, 255
- Резит 237
- Сандарак 259
- Саран 125
- Сафрол 103
- Свет, влияние на окислительную деструкцию 58
- Связи ван-дер-ваальсовские 140, 141
- гомеополлярные 140
 - ионные 140
 - металлические 140, 141
 - ослабленные 45
- Связи, степень чувствительности к омылению 66
- Себаценовая кислота, поликонденсация 189—194
- Седиментации константа 418
- Сероуглерод, поликонденсация 194
- Смола абетиновой кислоты 261
- альдегидная 273
 - анилиноформальдегидная 35, 259, 265
 - белковоформальдегидная 266
 - глифталевая 35, 259, 271
 - казеиноформальдегидная, свойства 259, 283
 - канифольмалеиновая, свойства 280
 - крезолформальдегидная 261
 - кремнийорганическая, свойства 283
 - кумаронинденовая 259, 280
 - кумароновая 261, 270, 273
 - малеиновая 273
 - меламинаформальдегидная 254, 261, 265
 - мочевиноформальдегидная 35, 252—254, 261, 265, 273
 - — свойства 282
 - пентаэритритфталевая 259
 - полиамидная, свойства 284
 - сульфонамидноальдегидная 282
 - тиомочевиноформальдегидная 259, 266
 - толуолсульфамидоформальдегидная 259
 - фенолформальдегидная 35, 254, 258, 261, 269, 273
 - — прессованная 259
 - — растворимая 259
 - хлоридифениловая 280
 - циклогексановая 273
 - циклогексанонформальдегидная 259, 262, 281
 - этиленгликольфталатная 259
- Смолы алкидные 273
- из глицерина с фталевой кислотой 271
 - — — с различными жирными кислотами 271
 - из канифоли и ее эфиров 273
 - конденсационные 9
 - модифицированные фенольные 273
 - полимеризационные 9

- Смолы, термопластичные 8, 9
 — термореактивные 8
 Сольватация 361—363
 Сополимер бутадиена и параклорстирола 316
 — винилацетата и винилхлорида 258, 259
 — — — свойства 276
 — винилхлорида и метилакрилата 262
 — строение цепи 125
 — хлористого винила и винилиденхлорида, свойства 277
 Сополимеризация 122
 — влияние полярности радикалов 124
 — образование трехмерных структур 126, 127
 — скорость 123
 — способность к ней 126
 — ступенчатая 129
 Стеарилдиметиламин, вязкость 405
 Степень деструкции 69
 — завершенности реакции 218, 222
 — замещения 14
 — полидисперсности 220, 226, 329
 — поликонденсации 200
 — полимеризации 47
 — расщепления оптимальная 69, 70
 Стирол 95
 — полимеризация 89, 114, 154, 176
 — спектр поглощения 312
 — энергия активации 134
 Стиролы, способность к полимеризации 95—104
 Строение полимера, влияние на выход мономера 52
 «Сшивающие» добавки 32
 «Сшитые» молекулы 126
 Температура, влияние на деполимеризацию 53, 54
 — — на поликонденсацию 208, 210
 Теплота растворения 363
 Тетрабромэтилен 89, 91
 Тетрагидрофуран 113
 Тетрадекандикарбоновая кислота 192, 194
 Тетраиодэтилен 91
 1,1,4,4-Тетраметилбутадиен 107
 Тетраметиленгликоль, поликонденсация 188, 190, 195, 196
 Тетраметилендиамин, поликонденсация 190—192
 Тетраметилэтилен 89
 Тетрасульфиды, поликонденсация 195
 Тетрафенилбутадиен 90
 Тетрафенилэтилен 88, 89
 Тетрафторэтилен 89, 91
 Тетрахлорэтилен 89, 91
 Тетраэтиленгликоль, поликонденсация 189
 Тиокол 257
 — свойства 258, 279
 — спектр поглощения 313
 Тиомочевина, поликонденсация 193
 Топохимические реакции 31
 Трехмерные структуры 231, 232, 324
 — — образование 232
 Трибромэтилен 89
 1,1,3-Триметилаллен 107
 1,1,3-Триметилбутадиен 107
 1,1, 4-Триметилбутадиен 107
 Триметиленгликоль, поликонденсация 188—190
 Триметиленгликольоксалат 112
 Триметиленхлорид, поликонденсация 194
 Триметилэтилен 89
 Триметоксинараболактон 112
 Трифенилэтилен 89
 м-Трифторметилстирол 99
 Трифторхлорэтилен 89, 168
 Трихлорбутадиен 106
 Трихлорэтилен 89, 92
 Триэтоксифенилацетиленилкремний 111
 Углеводороды хлорированные, поликонденсация 195
 Угольная кислота, поликонденсация 188
 Уксусный альдегид, поликонденсация 198
 Ундекандикарбоновая кислота 194
 Ундекаметилендиамин, поликонденсация 192
 Упаковка макромолекул 25
 — — влияние боковых цепей 26
 — — влияние поперечных связей 26

- Уравнение распределения молекул 334
- Фактис 256, 257
- Фактор полидисперсности 228
- Фенилбутадиен 90
- n*-Фенилендиметоксидикарбоновая кислота, поликонденсация 190
- 1-Фенил-3-метилбутадиен 106
- n*-Феноксистирол 98
- Фенолфталеиновая реакция 274
- Фенолы, определение 273
- поликонденсация 195, 198, 237, 241, 348
- Флуоресцеиновая реакция 274
- Флюктуация 424
- Флюорен 105
- Формальдегид 87, 108
- поликонденсация 193, 195, 198, 236, 241, 348
- схема полимеризации 131, 132
- Фотополимеризация 134, 151
- Фракционирование 226, 228, 333
- метод дробного осаждения 337
- методы 333
- Фракционное растворение 341
- — графический способ выражения 344
- — по скорости диффузии 342
- Фталевая кислота, определение 274
- Фталевый ангидрид, поликонденсация 189, 190, 233, 234, 241
- Фумаровая кислота, поликонденсация 189
- Функциональные группы, число 200
- — количественное определение 285
- Фуриладетилен 87, 108
- Фурфурол 109
- определение 274
- поликонденсация 198
- Хайкар ОК, спектр поглощения 313
- Характеристические частоты 307, 308
- — в инфракрасной области 311
- 1,3-Хлорбромпропан, поликонденсация 195
- Хлорбутадиен 106, 115
- 2-Хлор-4-бутилбутадиен 106
- Хлорвинилдихлорарсин 111
- 2-Хлор-4-гептилбутадиен 106
- 2-Хлор-3,4-диметилбутадиен 106
- 2-Хлор-3-метилбутадиен 106
- 2-Хлор-4-метилбутадиен 106
- Хлоропрен 115, 254, 257, 265
- полимеризация 170
- o*-Хлорстирол 98
- m*-Хлорстирол 98
- n*-Хлорстирол 98
- α -Хлорстирол 101
- 2-Хлор-4-этилбутадиен 106
- Целлулоид 254
- Целлюлоза 255
- ацетат 257—259, 261, 270, 401, 423
- — свойства 283
- ацетобутират 255, 258, 259
- ацетоллиз 288
- бутират 270
- вулканизация 37
- гидрат 259
- деструкция 64—67
- древесная 423
- метилированная, гидролиз 288
- метиловый эфир 31
- молекулярный вес 352
- натуральная 423
- нитрат 259, 283, 401
- природная 262, 269
- пропионат 270
- простые эфиры 258, 269
- регенерированная 262, 269, 423
- свойства 284
- сложные эфиры 257
- смешанные эфиры 270
- β -Целлюлоза 423
- n*-Цианстирол 101
- Циклизация, константа скорости 209
- скорость реакции 210
- Циклические соединения, образование 202, 205—206
- — способность к полимеризации 111, 113
- Циклогексанонформальдегидная смола, свойства 281
- Циклогексадиен 105
- Циклогексен 103
- полимеризация 160
- n*-Циклогексилстирол 97
- Циклопентадиен 105
- Циклопентан 113
- Циклопропан 113

- Шеллак 259
- Щавелевая кислота, поликонденсация 188
- Эбонит 255
- Эдестин 421
- Экранирующий эффект 88, 89
- Экстинкции коэффициент 424
- Эластомеры 9
- классификация 9
- Эластопластики 9
- Эластопрены 9
- Элементоорганические соединения, способность к полимеризации 111
- Эластотиомеры 9
- Эмульгаторы 170
- Этилакрилат, полимеризация 161
- Этилен 91, 93
- полимеризация 88, 154
- Этиленгликоль, поликонденсация 188, 189, 239
- Этиленгликолята калия поликонденсация 195
- Этилендиамин, поликонденсация 191
- Этиленимин 112
- Этилтриэтоксимоносилан, поликонденсация 242
- Этилцеллюлоза 255, 259, 261, 401
- свойства 284
- фракционирование 339
- Эуколлоиды, молекулярный вес 10
- определение 11
- Эфир кротоновой кислоты 115
- метакриловой кислоты 115
- Янтарная кислота, поликонденсация 188, 189
-

О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие	3
Введение	5
Глава I. Классификация высокомолекулярных соединений	8
1. Принципы химической классификации высокомолекулярных соединений по строению основного звена	12
2. Схема химической классификации высокомолекулярных соединений	15
Л и т е р а т у р а	20
Глава II. Особенности высокомолекулярных соединений	21
1. Структура высокомолекулярных соединений	21
2. Трехмерные высокомолекулярные соединения	21
3. Линейные высокомолекулярные соединения	22
4. Превращение линейных макромолекул в трехмеры	32
5. Деструкция высокомолекулярных соединений	38
Л и т е р а т у р а	78
Глава III. Полимеризация	82
1. Определение полимеризации	82
2. Группировки, способные полимеризоваться	86
3. Влияние строения мономера на способность к полимеризации	88
4. Совместная полимеризация	122
5. Механизм реакции полимеризации	129
6. Кинетика полимеризации	148
7. Способы возбуждения реакции полимеризации	151
8. Влияние различных факторов на процесс полимеризации	158
9. Способы проведения реакции полимеризации	167
Л и т е р а т у р а	177
Глава IV. Поликонденсация	187
1. Введение	187
2. Основные особенности взаимодействия молекул с двумя функциональными группами	201
3. Влияние некоторых условий на реакцию линейной поликонденсации	208
4. Механизм линейной поликонденсации	220

5. Образование разветвленных и пространственных структур	231
6. Примеры поликонденсации	239
Л и т е р а т у р а	244
Г л а в а V. Методы изучения высокомолекулярных соединений . .	250
1. Определение строения макромолекулы	250
2. Качественный анализ высокомолекулярных соединений .	251
3. Свойства важнейших высокомолекулярных соединений . .	275
4. Определение химического состава	285
5. Определение функциональных групп	285
6. Определение строения основной цепи макромолекулы . .	286
7. Определение взаимного расположения заместителей в цепи макромолекулы	299
8. Спектральные методы исследования высокомолекулярных соединений	305
Л и т е р а т у р а	319
Г л а в а VI. Определение молекулярного веса высокомолекулярных соединений	323
1. Понятие о молекуле и молекулярном весе высокомолекулярных соединений	323
2. Полидисперсность высокомолекулярных соединений . . .	326
3. Разделение высокомолекулярных соединений на фракции	333
4. Химические методы определения молекулярного веса . .	345
5. Физические методы определения молекулярного веса . .	359
Л и т е р а т у р а	426
Предметный указатель	432

*Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Академии Наук СССР*

*

Редактор издательства Н. С. Вульфсон
Технический редактор Е. В. Зеленкова
Корректор Н. П. Буранова

*

РИСО АН СССР № 3114. А-02602. Издат. № 1595.
Тип. заказ № 1425. Подп. к печ. 1/II — 1949 г.
Формат бум. $60 \times 92\frac{1}{16}$. Печ. л. 28 + 2 вкл.
Уч.-издат. 27,5. Тираж 3000

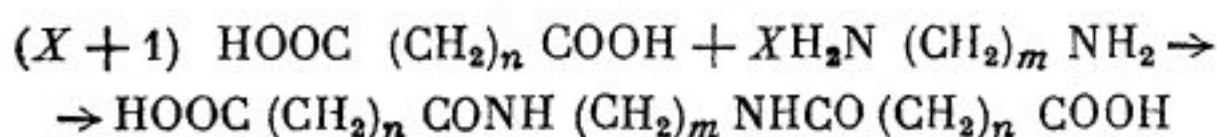
2-я тип. Издательства Академии Наук СССР
Москва, Шубинский пер., д. 10

АВТОРСКИЕ ИСПРАВЛЕНИЯ

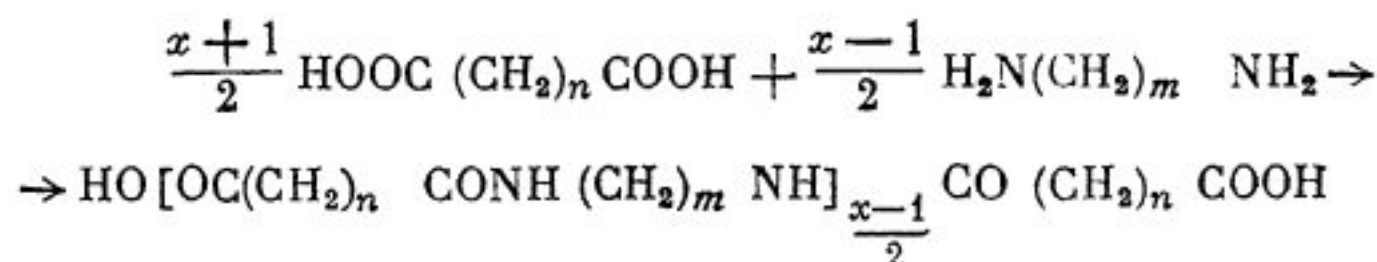
Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
30	Табл. 5, 2 св.	в кг/мм ²	в кг/см ²
40	10 стр.	воздуха. ³¹	воздуха.
51	19 стр.	230	23.0
70	17 св.	общее	относительное
80	15 стр.	Ж О Х 13	Ж О Х 14
121	11—12 стр.	Метилметаллилкетон	Метилаллилкетон
334	Табл. 57, 2—3 св.	принцип основного разделения на фракции	Строка лишняя. напечатана ошибочно

На стр. 215 в формуле IX

напечатано:



должно быть:



В. В. Коршак и С. Р. Рафиков.