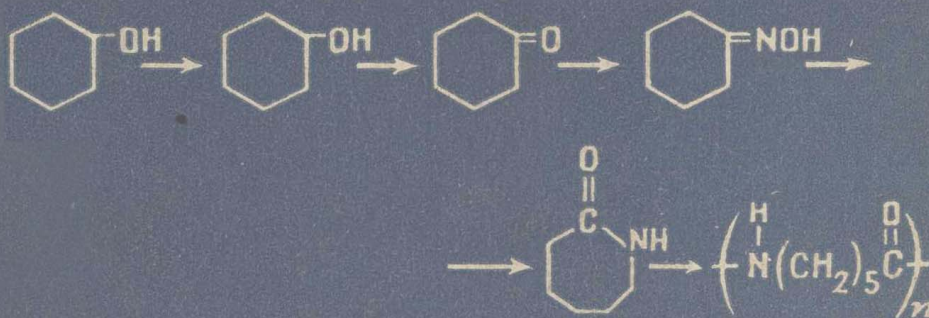


К. Марвел

# ВВЕДЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ ПОЛИМЕРОВ





CARL S. MARVEL

**An Introduction to the  
ORGANIC CHEMISTRY  
OF HIGH POLYMERS**

**John Wiley & Sons,  
Inc., Publ.**

К. МАРВЕЛ

**Введение  
В ОРГАНИЧЕСКУЮ  
ХИМИЮ ПОЛИМЕРОВ**

Перевод с английского

Л. Г. Булавина

Под редакцией

проф. А. А. Берлина



Издательство иностранной литературы

Москва 1961

## АННОТАЦИЯ

Книга представляет собой краткое изложение основ органической химии полимеров.

Рассматриваются основные реакции синтеза органических полимеров: поликонденсация различных полифункциональных веществ, полимеризация виниловых мономеров по свободно-радикальному и ионному механизмам и сополимеризация этих мономеров; рассматриваются также полимеризация и сополимеризация сопряженных и несопряженных диенов. В книге описаны некоторые свойства полимеров, а также отдельные реакции функциональных групп макромолекул.

Книга предназначена для химиков, начинающих работать в области синтеза полимеров.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Книга К. С. Марвела занимает особое место в литературе, посвященной химии синтетических полимеров.

Автору удалось в очень сжатой, но в то же время весьма доступной форме изложить те основные положения органической химии, которые необходимо уяснить каждому, начинающему работать в области синтеза, исследования, переработки или применения полимеров.

В первых разделах книги автор приводит классификацию и рассматривает некоторые общие вопросы химии полимеров. Основные главы посвящены поликонденсации, радикальной и ионной полимеризациям, сополимеризации и синтезу полимеров на основе диеновых углеводородов.

Во всех этих главах наряду с рассмотрением условий протекания и механизмов процессов приводятся краткие сведения о свойствах и практическом значении тех или иных высокомолекулярных соединений.

Последняя глава «Реакции полимеров» написана схематично, она не охватывает даже основных вопросов этой важнейшей области химии и технологии полимеров. Совершенно не рассмотрен Марвелом вопрос о деструкции и стабилизации полимеров, что также является существенным недостатком рассматриваемой книги.

Однако, несмотря на указанные недостатки, книга Марвела очень интересна и несомненно найдет широкий круг читателей.

Разумеется, эту книгу следует рассматривать лишь как введение для более полного изучения теоретических и экспериментальных основ синтетической химии и технологии полимеров.

*А. Берлин*



## ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Публикуемые заметки были первоначально предназначены для научно-популярных лекций, прочитанных мною в июне 1956 г. Они уже тогда привлекли интерес молодых химиков-органиков в связи с возможностью синтеза новых органических полимеров. Поэтому лекции публикуются для более широкого пропагандирования химии синтетических полимеров. Они рассчитаны на начинающих в области синтеза полимеров и не предполагались быть исчерпывающими.

Выражаю благодарность ряду моих факультетских коллег и настоящих и бывших моих студентов за полезную критику этих заметок.

*К. С. М.*

*Урбана, Иллинойс,  
сентябрь 1959 г.*

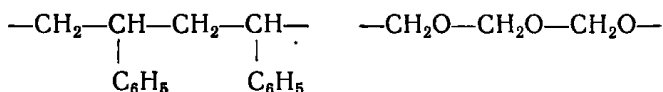




## Введение

Высокомолекулярные вещества, такие, как белки, каучук и целлюлоза, издавна интересовали химиков своими необычными свойствами, отличающимися от свойств низкомолекулярных веществ. Раньше большинство исследователей считали, что высокомолекулярные вещества состоят из частиц, соединенных связями, отличными от обычных типов химических связей, имеющих в молекулах низкомолекулярных веществ. Еще в 1871 г. отдельные химики [1] пытались подчеркивать полимерную (в том смысле, как это сейчас принято) природу некоторых из указанных выше материалов, но их точка зрения не была принята большинством ученых почти до 1930 г.

В очень важной для химии полимеров работе, опубликованной в 1920 г., Штаудингер [2] предложил цепные формулы для полистирола и полиоксиметилена



и осудил распространенную тенденцию считать высокомолекулярные вещества соединенными какими-то разновидностями парциальных валентностей, а не нормальными химическими связями. Штаудингер не пытался предопределить характер концевых групп в макромолекулах полученных им полимеров, но подчеркивал, что эти макромолекулы, вероятно, не были циклическими. В последующих работах Штаудингер продолжал поддерживать идею существования макромолекул.

Точку зрения Штаудингера постепенно стали поддерживать другие исследователи; Майер и Марк были в числе первых его защитников. В 1929 г. Карозерс [3]

опубликовал свою первую работу по синтетическим полимерам. Его исследования были особенно успешными в установлении действительной природы химических связей, имеющих место в макромолекулах, и помогли рассеять мистицизм, господствовавший до тех пор в этой области. Карозерс ввел понятие функциональности молекул мономера и дал обоснованные определения, которые внесли ясность в рассуждения других исследователей.

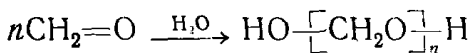
Таким образом, Штаудингер и Карозерс явились основоположниками химии полимеров.

## Терминология

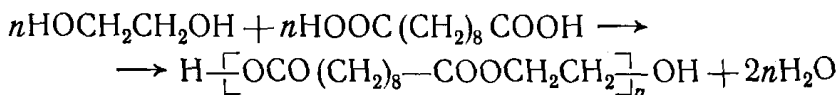
Берцелиус [4] первым ввел термин полимер в применении к двум веществам одинакового состава, но разного молекулярного веса. Постепенно этот термин стали применять к веществам, в которых указанное условие выполняется не строго.

Карозерс [5] ввел понятие о полимеризации как о реакции, которая в силу функциональных особенностей взаимодействующих молекул может протекать неограниченно. С этой точки зрения полимеризация — это соединение ряда одинаковых молекул в одну большую молекулу (макромолекулу). Любое вещество, полученное таким образом, является полимером, так что полимер может быть описан в терминах его повторяющихся структурных единиц.

Полиоксиметилен и полиэтиленсебацинат являются продуктами полимеризации молекул, названных Карозерсом дифункциональными; полученные полимеры были названы линейными. Степень полимеризации — это число структурных единиц ( $n$  в приведенных ниже формулах), повторяющихся в макромолекуле. Строение структурных единиц связано со строением молекул мономеров. В полиоксиметилеене повторяющаяся структурная единица имеет только два связанных в цепочку атома; в полиэтиленсебацинате структурная единица содержит остатки как кислоты, так и гликоля



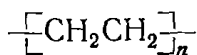
Полиоксиметилен



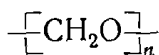
Полиэтиленсебацинат

Карозерс особо подчеркивал необходимость знания природы концевых групп. В приведенных выше полимерах концевыми группами являются Н и ОН, но в первом случае они образуются присоединяющейся к мономеру молекулой, а во втором случае своим происхождением они обязаны самим молекулам мономеров. Макромолекулы полиэтиленсебацата способны взаимодействовать между собой, так как каждая из них обладает как гидроксильной, так и карбоксильной концевыми группами. Действительно, макромолекулы полиэтиленсебацата могут вступать в побочные реакции за счет концевых групп, что приводит к их блокированию или инактивации.

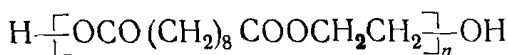
Вероятно, уместно несколько отклониться от изложения, чтобы кратко отметить, что название полимера производят на основе наименования повторяющейся структурной единицы путем присоединения приставки «поли», соединенной с названием мономера, например:



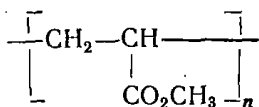
Полиэтилен



Полиоксиметилен



Полиэтиленсебацат



Полиметилакрилат

Карозерс [5] далее классифицировал реакции полимеризации на так называемые «конденсационную полимеризацию» и «аддиционную полимеризацию»<sup>1)</sup>. В случае

<sup>1)</sup> В нашей литературе вместо термина «конденсационная полимеризация» принято определение «поликонденсация», а термин «аддиционная (аддитивная) полимеризация» заменяют термином «полимеризация». В дальнейшем эти определения даются в соответствии с терминологией, принятой в нашей литературе. — *Прим. ред.*

поликонденсации (например, в представленной выше этерификации двухосновной кислоты двухатомным спиртом) при введении в макромолекулу полимера очередной повторяющейся структурной единицы происходит потеря молекулы низкомолекулярного вещества (в рассматриваемом примере — молекулы воды). Следовательно, конденсационный полимер не имеет того же состава, что молекулы мономеров. Полимер может быть разрушен вплоть до получения мономеров путем использования реакций, обратных реакциям, протекающим при поликонденсации.

При полимеризации молекулярная формула повторяющейся структурной единицы полностью совпадает с формулой мономера, из которого получен данный полимер, но даже в этом случае полимер не имеет точно такого же состава, как мономер, вследствие наличия некоторых концевых групп (как в случае полиформальдегида).

Если в реакции, ведущей к образованию полимера, используются более чем дифункциональные молекулы, то полученный полимер может быть «разветвленным» или «сшитым» в зависимости от степени полифункциональности, соотношения применяемых реагентов и степени полимеризации. При протекании хорошо известных реакций глицерина с фталевым ангидридом и фенола с формальдегидом образуются сшитые структуры с очень большим числом поперечных химических связей. Кроме таких сшитых полимеров, могут быть получены разветвленные макромолекулы при уменьшении степени полифункциональности молекул мономера. Происходящая иногда циклизация ведет к уменьшению сшивания и разветвленности.

Отличительной чертой сшитых полимеров является их полная нерастворимость. Способность разветвленных полимеров к растворению изменяется в зависимости от сложности их структуры.

Флори [6] подчеркивает, что самое важное различие между полимерами, полученными в процессах поликонденсации и полимеризации (и соответствующими процессами), заключается в различии механизмов получения этих веществ. Таким образом, конденсационный полимер

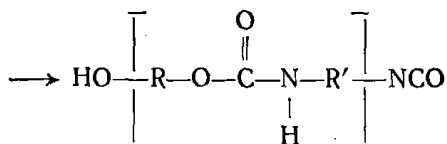
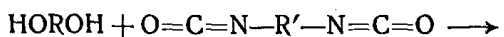
образуется в результате протекания ступенчатых реакций двух функциональных групп с выделением молекулы низкомолекулярного вещества.

Нужно подчеркнуть, что химия образования конденсационных полимеров — это обычная органическая химия, применяемая в синтезе низкомолекулярных веществ. Широко применяются такие реакции, как этерификация и образование амидов. Конденсационные полимеры, полученные по этим реакциям, состоят из смеси веществ с различной степенью полимеризации. Кроме того, эти полимеры отличаются по свойствам от исходных (часто кристаллических) мономеров. Полимеры часто бывают частично кристаллическими, но очень редки полимеры с кристаллическостью 100%. Обычно полимер или полностью растворяется в каком-либо растворителе, или совершенно не растворяется в нем. Маловероятно, чтобы полимер можно было перекристаллизовать обычным путем — растворить в горячем растворителе с тем, чтобы вещество выделилось после охлаждения раствора. Так как единственными методами очистки полимеров от примесей являются переосаждение и экстракция, обычно стараются синтезировать полимеры, имеющие минимальную степень загрязнения, из очень чистых мономеров.

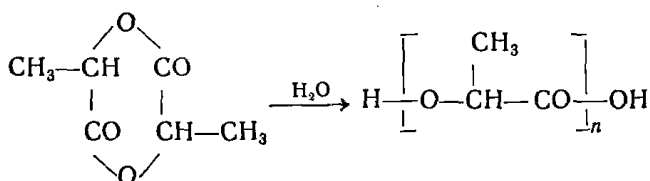
Наиболее распространенные полимеры получают из олефинов при протекании цепных реакций по ионному или радикальному механизму. Эти реакции сильно отличаются от обычных реакций классической органической химии. При полимеризации из непредельного мономера сразу же образуется полимер; какие-либо промежуточные стадии обычно не выделяются.

В настоящее время имеется несколько интересных примеров реакций полимеризации, которые являются как бы промежуточными между реакциями поликонденсации и полимеризации. Если исходить из приведенного выше определения, то эти реакции следует отнести к реакциям полимеризации, но вследствие их ступенчатого характера Флори полагает, что будет более правильным отнести их к числу конденсационных. Так, при взаимодействии гликолей с диизоцианатами протекает ступенчатая реакция, подобная полиэтерификации, но основным процессом ко-

торой является присоединение, однако не по цепному механизму, характерному для полимеризации мономеров винилового типа,



Реакция превращения циклических мономеров (например, лактидов) в линейные полимеры является вторым примером реакций полимеризации, занимающих промежуточное положение между реакциями поликонденсации и полимеризации



В этом случае более вероятно протекание процесса по цепному механизму, а не путем ступенчатого присоединения. По мере рассмотрения частных случаев полимеризации будут приведены и другие подобные примеры. Однако, хотя и существуют такие промежуточные реакции полимеризации, идеи Карозерса в общем виде верны до сих пор, и лучшей классификации реакций полимеризации пока нет.

### Неорганические полимеры

Следует отметить, что способность к образованию молекул с длинными цепями свойственна не только органическим веществам, хотя органические полимеры все еще имеют наибольшее практическое применение. Описаны каучукоподобные полимеры  $\left[ \text{PCl}_2\text{N} \right]_x$  и  $\text{S}_x$ , а также



волокнистые полимеры серного ангидрида. Некоторые из сложных силикатов, вероятно, следует отнести к числу сшитых полимеров <sup>1)</sup>).

### Сополимеры

Среди большого числа примеров полимеризации мономеров винилового типа есть случаи, когда в полимерную цепочку включаются два различных виниловых мономера и образуется макромолекула, содержащая два типа структурных единиц, расположенных в более или менее произвольном порядке. Такие полимеры называют обычно *сополимерами*, хотя иногда предпочитают применять термин *интерполимеры*. Как правило, термин *сополимер* распространяется на высокомолекулярные вещества, получаемые из мономеров винилового типа, хотя он, видимо, соответствует и другим сополимерам — полиэфирам, которые образуются при полиэтерификации двух разных двухосновных кислот и одного гликоля, двух разных гликолей и одной двухосновной кислоты, а также большего числа ингредиентов.

<sup>1)</sup> О неорганических полимерах см. Берлин А. А., Парини В. П., Успехи химии 18, 546, 1949; Хим. наука и промышленность, I, № 1, 44, 1956; Коршак В. В., Мозгова К. К., Успехи химии, 7, 783, 1959; Тилло Е., сб. Хим. и техн. полимеров, № 7-8, 73, 1960. — *Прим. ред.*