

В. В. Киреев

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УЧЕБНИК ДЛЯ БАКАЛАВРОВ

*Рекомендовано Государственным образовательным
учреждением высшего профессионального образования
«Казанский национальный исследовательский технологический
университет» в качестве учебника для студентов
высших учебных заведений, обучающихся по направлению
подготовки «Химическая технология»*

**Книга доступна в электронной библиотечной системе
biblio-online.ru**

Москва ■ Юрайт ■ 2015

УДК 54
ББК 24.7я73
К43

Автор:

Киреев Вячеслав Васильевич — заслуженный химик Российской Федерации, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химической технологии пластических масс Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева.

Рецензенты:

Стоянов О. В. — доктор химических наук, профессор, декан полимерного факультета Казанского национального исследовательского технологического университета. Рецензия представлена в заключении указанного университета о наложении грифа;

Шibaев В. Я. — член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

Киреев, В. В.

К43 Высокомолекулярные соединения : учебник для бакалавров / В. В. Киреев. — М. : Издательство Юрайт, 2015. — 602 с. — Серия : Бакалавр. Углубленный курс.

ISBN 978-5-9916-2280-6

В учебнике описаны номенклатура и классификация высокомолекулярных соединений, особенности строения макромолекул, а также специфика свойств их растворов. Изложены основные закономерности синтеза высокомолекулярных соединений реакциями цепной и ступенчатой полимеризации и полимераналогичных превращений. Рассмотрены современные представления о фазовых и физических состояниях высокомолекулярных соединений.

Соответствует Федеральному государственному образовательному стандарту высшего профессионального образования третьего поколения.

Для студентов, обучающихся по программам бакалаврской и магистерской подготовки, а также по программам подготовки специалистов полимерного профиля. Он также может оказаться полезным для аспирантов и научных сотрудников, работающих в области химии и технологии полимеров.

УДК 54
ББК 24.7я73

Оглавление

Предисловие	6
Глава 1. Введение в теорию высокомолекулярных соединений	9
1.1. Основные понятия и определения химии высокомолекулярных соединений	9
1.1.1. Некоторые понятия и термины	9
1.1.2. Структурно-химические формы полимерных молекул	17
1.1.3. Молекулярная масса (относительная молекулярная масса) полимера	24
1.2. Номенклатура полимеров	27
1.2.1. Рациональная номенклатура	28
1.2.2. Номенклатура регулярных линейных однопольных органических полимеров	30
1.2.3. Номенклатура регулярных линейных однопольных и квазипольных неорганических и элементоорганических полимеров	36
1.2.4. Номенклатура сополимеров	41
1.3. Классификация полимеров	47
1.3.1. Классификация по процессам образования полимеров (или по происхождению)	47
1.3.2. Общая классификация полимеров	53
1.3.3. Реакции образования макромолекул	55
1.4. Особенности молекулярного строения полимеров	57
1.4.1. Гибкость полимерных молекул	58
1.4.2. Пространственные формы макромолекул регулярных линейных однопольных полимеров	63
1.4.3. Особенности теплового движения в полимерах	66
1.4.4. Оценка размеров цепных молекул	70
1.4.5. Гибкость макромолекул жесткоцепных полимеров	75
1.4.6. Кинетическая гибкость и факторы, которые ее определяют ...	82
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	85
<i>Литература</i>	85
Глава 2. Физическая химия полимеров	87
2.1. Растворы полимеров	87
2.1.1. Особенности свойств растворов полимеров	88
2.1.2. Химическая природа полимера и его способность к растворению	90
2.1.3. Термодинамика растворов полимеров	93
2.1.4. Влияние различных факторов на термодинамику растворения полимеров	108
2.1.5. Теория растворов полимеров	110

2.1.6. Фазовое равновесие в растворах полимеров. Θ -условия	115
2.1.7. Гидродинамика разбавленных растворов полимеров	122
2.2. Методы определения размеров и формы макромолекул	126
2.2.1. Методы определения среднечисловой молекулярной массы ...	126
2.2.2. Методы определения средневесовой молекулярной массы ...	128
2.2.3. Вискозиметрический метод определения молекулярной массы полимеров	138
2.2.4. Гель-проникающая хроматография полимеров	144
2.2.5. Фракционирование полимеров	150
2.2.6. Молекулярные параметры разветвленных полимеров	154
2.2.7. Определение параметров полимерных сеток	158
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	161
<i>Литература</i>	162
Глава 3. Цепные процессы образования макромолекул	163
3.1. Радикальная полимеризация	167
3.1.1. Инициирование радикальной полимеризации	168
3.1.2. Рост и обрыв цепи при радикальной полимеризации	176
3.1.3. Кинетика радикальной полимеризации в массе	185
3.1.4. Реакции передачи цепи при радикальной полимеризации ...	191
3.1.5. Энергетические и термодинамические характеристики радикальной полимеризации	197
3.1.6. Радикальная полимеризация на глубоких степенях превра- щения	204
3.1.7. Регулирование и ингибирование радикальной полимеризации ...	209
3.1.8. Молекулярно-массовое распределение при радикальной полимеризации	212
3.1.9. Полимеризация мономеров с двумя и более ненасыщенными связями	216
3.1.10. Радикальная полимеризация в массе и в растворе	220
3.1.11. Радикальная гетерофазная полимеризация	222
3.2. Ионная полимеризация	238
3.2.1. Общие закономерности ионной полимеризации	238
3.2.2. Анионная полимеризация алкенов	245
3.2.3. Катионная полимеризация алкеновых мономеров	258
3.2.4. Ионная полимеризация по карбонильной группе	270
3.2.5. Ионно-координационная полимеризация	278
3.2.6. Ионная полимеризация гетероциклов	291
3.3. Цепная сополимеризация	326
3.3.1. Общие положения	326
3.3.2. Радикальная сополимеризация	336
3.3.3. Ионная сополимеризация	343
3.4. «Живущая» полимеризация	349
3.4.1. Общие признаки и закономерности «живущей» полимери- зации	349
3.4.2. «Живущая» анионная полимеризация	351
3.4.3. Живущая катионная полимеризация	352
3.4.4. «Живущая» радикальная полимеризация	354
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	359
<i>Литература</i>	360

Глава 4. Ступенчатые процессы образования макромолекул	361
4.1. Мономеры и реакции, используемые в ступенчатых процессах синтеза полимеров	362
4.1.1. Мономеры для поликонденсации	362
4.1.2. Типы и характер реакций поликонденсации	375
4.2. Стадии поликонденсационных процессов	381
4.2.1. Образование реакционных центров	381
4.2.2. Стадия образования цепных молекул при поликонденсации ...	387
4.2.3. Побочные реакции на стадии образования макромолекул ...	398
4.2.4. Стадия прекращения роста макромолекул в ступенчатых процессах	403
4.2.5. Совместная поликонденсация	405
4.2.6. Трехмерная поликонденсация	409
4.3. Методы осуществления ступенчатых реакций синтеза полимеров ...	415
4.3.1. Поликонденсация в расплаве	416
4.3.2. Поликонденсация в растворе	424
4.3.3. Эмульсионная поликонденсация	435
4.3.4. Межфазная поликонденсация	440
4.3.5. Твердофазная поликонденсация	450
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	458
<i>Литература</i>	459
Глава 5. Химические реакции полимеров	460
5.1. Полимераналогичные превращения	461
5.1.1. Реакционная способность полимеров	463
5.1.2. Циклизация при полимераналогичных превращениях	472
5.1.3. Полимераналогичные превращения трехмерных полимеров ...	474
5.2. Реакции деструкции и сшивания макромолекул	479
5.2.1. Процессы деструкции полимерных макромолекул	479
5.2.2. Реакции сшивания макромолекул	485
5.2.3. Превращения полимеров при нагревании, окислении и действии излучений	495
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	508
<i>Литература</i>	509
Глава 6. Физика полимеров	510
6.1. Особенности упорядоченного состояния полимеров	511
6.1.1. Мезоморфное состояние веществ	512
6.1.2. Глобулярные кристаллы полимеров	518
6.1.3. Лиотропные жидкие кристаллы жесткоцепных полимеров ...	520
6.1.4. Кристаллические полимеры	525
6.1.5. Кинетика и особенности кристаллизации полимеров	531
6.1.6. Некоторые особенности свойств кристаллических полимеров ...	539
6.1.7. Термоотропные жидкие кристаллы полимеров	545
6.2. Физические (релаксационные) состояния полимеров	551
6.2.1. Природа и особенности высокоэластичности	553
6.2.2. Релаксационные механические свойства полимеров	559
6.2.3. Методы определения физических состояний полимеров ...	568
6.2.4. Стеклообразное состояние полимеров	578
6.2.5. Вязкотекучее состояние полимеров	584
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	594
<i>Литература</i>	595
Предметный указатель	596

Предисловие

Первое издание настоящего учебника, вышедшее в 1992 г., получило положительную оценку вузов, в которых ведется преподавание дисциплин полимерного профиля. Две очевидные причины заставили автора заняться его переизданием: практическая недоступность первого издания учебника и необходимость внесения корректив и дополнений, обусловленных как накопленным опытом использования учебника в учебном процессе вузов страны, так и развитием отдельных разделов науки о полимерах.

Несмотря на переход высшего образования на двухуровневую систему подготовки (бакалавр — магистр), наука о полимерах и ее фундаментальная часть — химия и физика полимеров — представляют собой единую дисциплину, в которой изложены основные понятия и термины, законы, закономерности, взаимосвязи, основополагающие факты и явления. Поэтому предлагаемый учебник предназначен для студентов, готовящихся стать бакалаврами, специалистами или магистрами. В рамках каждой из этих квалификаций указанные будущие специалисты должны получить необходимые знания в сложившейся дифференцированной системе компетенций: «иметь представления — знать — уметь — владеть».

В результате полного изучения материалов учебника студенты должны будут обладать следующими компетенциями:

знать

- основные понятия и термины науки о полимерах;
- принципы классификации и основные особенности свойств полимеров;
- особенности молекулярного строения полимеров, механизмы изгибания полимерных молекул и количественные критерии оценки гибкости макромолекул;
- основные методы определения молекулярной массы полимеров и границы их применимости;
- основные процессы цепной полимеризации;
- реакции, протекающие в полимерах при нагревании, окислении и действии излучений, их отличия;
- природу мезоморфного строения и особенности кристаллического состояния полимеров;

уметь

- идентифицировать полимеры по химической формуле и пространственной форме;

- выбирать метод определения молекулярной массы для конкретного полимера и оценивать точность ее определения;
- проводить анализ характера взаимодействия полимер — растворитель;
- определять тип полимеризации и проводить полимеризацию в различных условиях;
- устанавливать взаимосвязь кинетических параметров с молекулярной массой образующихся полимеров;
- проводить гомофазную и гетерофазную поликонденсацию и определять их параметры;
- оценивать вклад тех или иных взаимодействий при химических превращениях полимеров;
- оценивать механические свойства полимера;

владеть

- основами номенклатуры и классификации полимеров;
- методами оценки гибкости макромолекул;
- методами оценки и расчета термодинамических параметров растворов полимеров;
- методами оценки кинетических и термодинамических параметров полимеризации;
- навыками проведения эксперимента по синтезу полимеров различными методами поликонденсации и по полимераналогичным превращениям;
- приемами оценки кинетических параметров полимераналогичных превращений.
- методами оценки фазовых и физических состояний полимеров.

Объем и глубина освоения информации, содержащейся в учебнике, должны задаваться соответствующими учебными и рабочими программами с учетом профиля подготовки.

При подготовке переиздания из учебника были исключены некоторые материалы, связанные с растворами полимеров, переработан материал по гетерофазной радикальной полимеризации, введены материалы по методам определения молекулярных масс и полидисперсности полимеров. С учетом достижений химии полимеров последних 30 лет в гл. 3 учебника введен раздел по «живой» полимеризации, особенно актуальной в случае «псевдоживущих» радикальных процессов.

При написании и переработке учебника обобщен почти полувековой опыт автора в преподавании дисциплины «Химия и физика полимеров», многочисленные дискуссии с коллегами в рамках комиссии полимерных специальностей УМО химико-технологических вузов России, а также более чем 40-летний опыт работы

научным редактором журнала «Высокомолекулярные соединения» Академии наук РФ.

Считаю своим долгом выразить свою благодарность за подготовку рукописи к изданию сотрудникам кафедры химической технологии пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева кандидатам химических наук Е. В. Санжиевой, С. Н. Филатову, Ю. В. Биличенко, Я. О. Межуеву, а также коллегам, которые высказали свои замечания и пожелания.

В. В. Киреев

Глава 1

ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

По итогам изучения данной главы студенты должны:

знать

- основные понятия и термины науки о полимерах;
- принципы, положенные в основу различных вариантов номенклатуры;

- принципы классификации полимеров;
- особенности молекулярного строения полимеров, механизмы изгибания полимерных молекул;

- количественные критерии оценки гибкости макромолекул;

- основные особенности свойств полимеров;

уметь

- определять названия полимеров по химической формуле их составных повторяющихся звеньев;

- отнести полимер к тому или иному классу по химической формуле составных повторяющихся звеньев;

- отнести полимер к той или иной пространственной форме его макромолекул (атактический, синдиотактический, изотактический и др.);

- провести оценку гибкости макромолекул по формуле составного повторяющегося звена;

владеть

- навыками составления названий полимеров по формуле составных повторяющихся звеньев и наоборот;

- основами номенклатуры и классификации полимеров;

- методами оценки гибкости макромолекул.

1.1. Основные понятия и определения химии высокомолекулярных соединений

1.1.1. Некоторые понятия и термины

Высокомолекулярные соединения (ВМС) — вещества, состоящие из молекул больших размеров, большой молекулярной массы. Подавляющую часть ВМС составляют полимеры, хотя доста-

точно высокую молекулярную массу (более 1000) могут иметь и молекулы веществ неполимерной природы, например сложные производные сахаров (китайский и турецкий танины). В настоящем учебнике рассмотрены ВМС только полимерной природы.

Полимер — это высокомолекулярное соединение, молекулы которого (макромолекулы) состоят из большого числа одинаковых повторяющихся группировок. Более точное определение термина «полимер» дано Комиссией по номенклатуре полимеров Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) в 1974 г. Основные понятия и термины, относящиеся к полимерам, приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Основные термины, относящиеся к полимерам

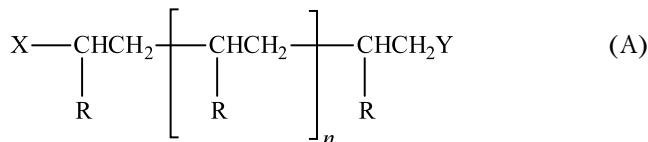
Термин	Определение
<i>Первичные определения</i>	
Полимер	Вещество, состоящее из молекул, характеризующихся многократным повторением одного или более типов атомов или групп атомов (составных звеньев), соединенных между собой в количестве, достаточном для проявления комплекса свойств, который остается практически неизменным при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев
Олигомер	Вещество, состоящее из молекул, содержащих некоторое количество одного или более типов атомов или групп атомов (звеньев), соединенных повторяющимся образом друг с другом. Физические свойства олигомера изменяются при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев его молекулы
Составное звено	Атом или группа атомов, входящих в состав цепи молекулы олигомера или полимера
<i>Вторичные определения</i>	
Мономер	Вещество, состоящее из молекул, каждая из которых может образовать одно или несколько составных звеньев
Полимеризация	Процесс превращения мономеров или смеси мономеров в полимер
Олигомеризация	Процесс превращения мономеров или смеси мономеров в олигомер
<i>Производные определения</i>	
Мономерное звено	Наибольшее составное звено, которое образует одна молекула мономера в процессе полимеризации

Окончание табл. 1.1

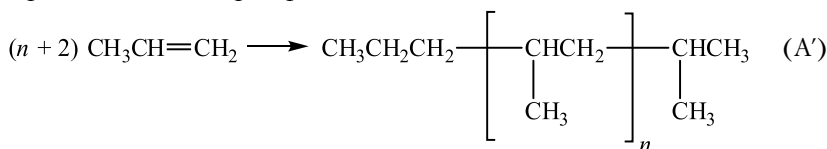
Термин	Определение
Составное повторяющееся звено	Наименьшее составное звено, повторением которого может быть описано строение регулярного полимера
Степень (коэффициент) полимеризации молекулы полимера	Число мономерных звеньев в молекуле полимера
Степень (коэффициент) полимеризации полимера	Среднее значение степени полимеризации молекул полимера
Аддиционная полимеризация	Полимеризация с участием повторяющегося процесса присоединения
Конденсационная полимеризация (поликонденсация)	Процесс образования полимера путем многократного повторенной конденсации
Регулярный полимер	Полимер, строение молекул которого может быть описано единственно возможной последовательностью составных звеньев только одного типа
Нерегулярный полимер	Полимер, строение молекул которого не может быть описано единственно возможной последовательностью составных звеньев только одного типа

Можно отметить, что рекомендованное ИЮПАК определение полимера во многом близко к определению высокомолекулярного соединения, но содержит важное понятие перехода количественных изменений в структуре макромолекулы в качественно новые свойства.

На примере карбоцепного полимера



рассмотрим некоторые из приведенных в табл. 1.1 понятий и определений. Приняв $\text{X} = \text{Y} = \text{H}$ и $\text{R} = \text{CH}_3$, получим ряд гомологов, которые могут быть образованы при олигомеризации или полимеризации мономера пропилена:

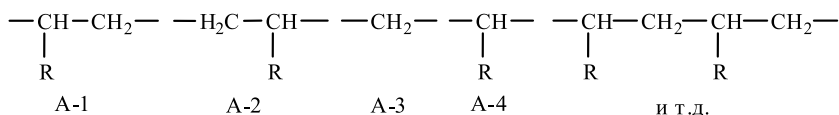


При $n = 1$ вещество формулы A' является углеводородом C_9H_{20} —2,4-диметилгептаном. Добавление еще одного остатка мономера ($n = 2$) приведет к образованию другого вещества — 2,4,6-триметилнонана, имеющего более высокие температуру кипения, вязкость и другие свойства, отличающиеся от предыдущего гомолога. Аналогично формула A' при $n = 3, 4, 5$ и т.д. будет соответствовать другим соединениям, являющимся олигомерами пропилена.

Важным является то обстоятельство, что свойства олигомеров изменяются и при варьировании природы концевых групп X и Y . Так, если в формуле A оставить $R = CH_3$, а радикалам X и Y вместо H придать значения CH_3 , то эта формула при $n = 2$ будет соответствовать уже не триметилнонану, а 2,4,6,8-тетраметилдекану, т.е. совершенно другому соединению. Очевидно, что при других значениях X или Y , например $OH, NH_2, COOH$, формула A' будет также отвечать гомологам пропилена, но являющимся по своей природе не углеводородами, а изомерными гликолями, диаминными и дикарбоновыми кислотами соответственно.

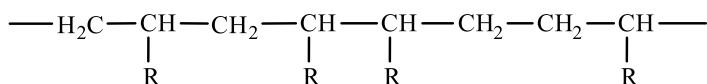
Определенной границы между индивидуальными химическими веществами и олигомерами не существует. Например, соединение A с $n = 5$ и $X = Y = H$ (2,4,6,8,10,12-пентаметилпентадекан) можно считать олигомером пропилена, но кроме олигомеризации пропилена оно может быть получено и другими методами (восстановлением соответствующих спиртов, кислот, альдегидов, гидрированием ненасыщенных соединений и т.д.). Формально указанные вещества являются одновременно индивидуальными соединениями и олигомерами пропилена. Однако индивидуальные вещества олигомерами считать не принято. Обычно в химии и физике полимеров олигомерами называют смеси индивидуальных веществ одинаковой химической природы, отличающихся друг от друга значениями n , т.е. числом составляющих их молекулы звеньев. Свойства таких смесей связаны со строением и размерами молекул составляющих их индивидуальных соединений, но обычно отличаются от свойств каждого отдельного компонента. Для большинства олигомеров значение $n > 100$ является достаточным для отнесения их к полимерам. Более точное определение граничных между олигомерами и полимерами значений n требует сравнительного анализа в изменении ряда свойств. Примеры такого анализа рассмотрены в других главах учебника.

В полимерной цепи A можно выделить фрагменты, из которых она составлена:



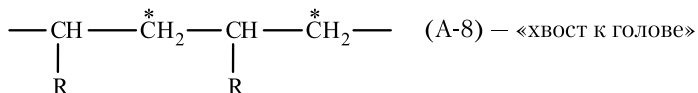
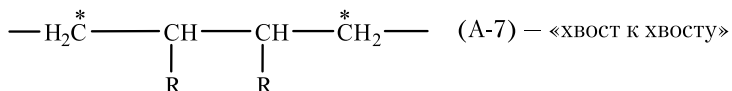
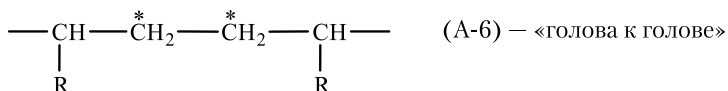
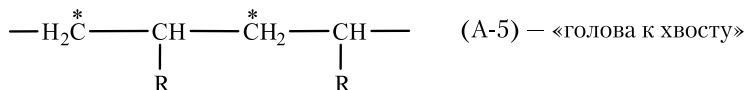
Все эти фрагменты являются составными звеньями, но только два первых — наименьшие, с помощью которых можно полностью описать полимерную цепь. Звенья А-1 и А-2 являются **составными повторяющимися звеньями** макромолекулы.

Полимер типа А, макромолекулы которого состоят из последовательности только звеньев А-1 или А-2, представляет собой **регулярный полимер**. Если же звенья А-1 и А-2 соединены в цепь случайным образом, например



то такой полимер является **нерегулярным**.

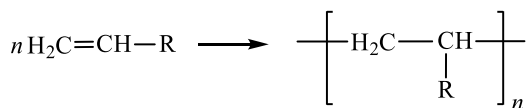
Иногда для оценки характера соединения составных звеньев в цепи в них условно выделяют головную («голова») и хвостовую («хвост») части. Примем в формуле А составное звено А-3 за «голову», звено А-4 — за «хвост». Ниже представлены возможные варианты их соединения в цепи (для наглядности у «головы» поставлена звездочка):



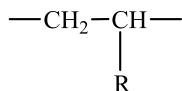
Полимер является регулярным, если он построен из звеньев А-5 (чередование звеньев А-2) или звеньев А-6, А-7, А-8 (регулярное чередование фрагментов из попарно соединенных разным образом звеньев А-1 и А-2). При случайном чередовании звеньев А-1 и А-2 (т.е. при содержании в цепи одновременно всех типов соединений А-5–А-8) полимер является нерегулярным.

Кроме понятий «составное звено», «составное повторяющееся звено» в химии полимеров часто используют термин «мономерное звено» — наибольшее составное звено, которое образует молекула мономера в процессе полимеризации.

Так, в случае макромолекулы А мономерным звеном, исходя из схемы реакции полимеризации

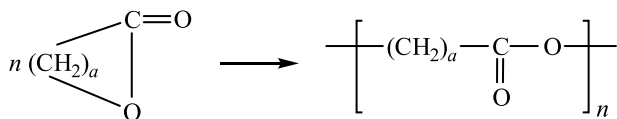


является звено



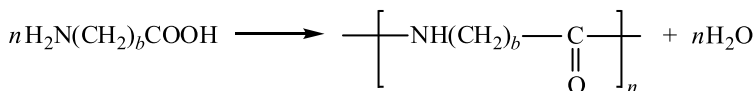
Если неизвестен характер соединения этих звеньев в цепи («голова к голове», «голова к хвосту» и т.д.), т.е. невозможно точно определить составное повторяющееся звено, то написание формулы полимера в виде n раз повторяющегося мономерного звена является единственной возможностью его идентификации, хотя и не однозначной. Например, в случае белков (полипептидов) строение их молекулы представляют общей формулой $[-\text{NHCH}(\text{R})\text{CO}]_n$. В случае, когда R имеет одно строго определенное значение, можно определить составное повторяющееся звено и описать строение цепи полимера. Так, при $\text{R} = \text{CH}_3$ указанной формуле соответствует полипептид — поли- α -аланин. Однако большинство природных белков содержит остатки 23 аминокислот в характерном для каждого белка порядке, и написание их общей формулы $[-\text{NHCH}(\text{R})\text{CO}]_n$ является условным, так как значения R различны, а вариантов сочетания мономерных остатков $-\text{NHCH}(\text{R})\text{CO}-$ бесчисленное множество. В настоящее время расшифрована структура ряда простейших белков — инсулина, рибонуклеазы, миоглобина и некоторых других.

При полимеризации циклического эфира



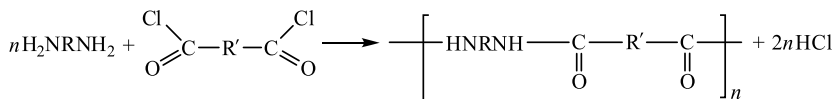
мономерное звено цепи образующегося полимера также совпадает с составным повторяющимся звеном и по химическому составу соответствует составу исходного мономера.

При поликонденсации аминокислоты



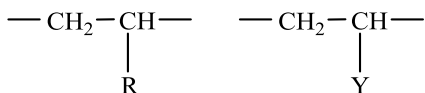
мономерное звено также совпадает с составным повторяющимся звеном цепи, но по химическому составу отличается от исходного мономера.

Поликонденсацией молекул двух мономеров — диамина и дихлорангирида дикарбоновой кислоты

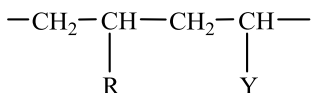


получают макромолекулы регулярно построенного полимера; они содержат составные звенья двух типов (HNRNH и COR'CO), вместе образующих составное повторяющееся звено, построенное из двух различных мономерных звеньев.

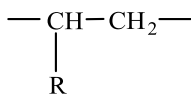
Если цепь построена из составных звеньев



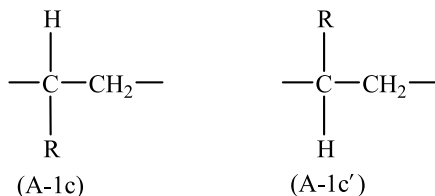
то при статистическом их соединении полимер будет нерегулярным, в нем можно выделить множество составных звеньев, но невозможно определить составное повторяющееся звено. В случае чередования указанных составных звеньев образуется регулярно построенная макромолекула с составным повторяющимся звеном



Важным понятием химии и физики ВМС является **конфигурационное основное звено**. Это понятие связано с пространственным расположением образующих составное повторяющееся звено атомов и радикалов. В молекуле регулярного полимера А составное повторяющееся звено



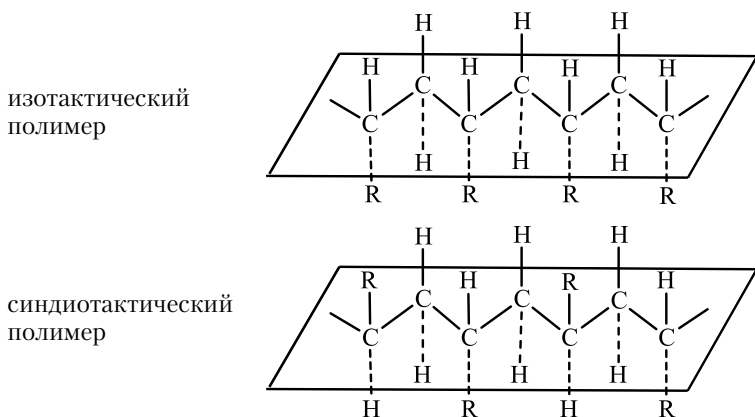
а конфигурационными основными звеньями являются



Эти два конфигурационных основных звена энантиомерны друг другу, т.е. одно является зеркальным отображением другого в плоскости, проходящей через связи, образующие основную цепь.

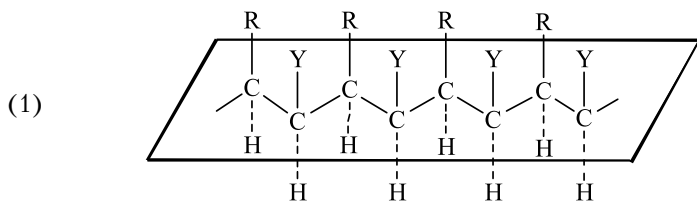
Если пространственное расположение атомов в составном повторяющемся звене известно, оно является одновременно и конфигурационным основным звеном.

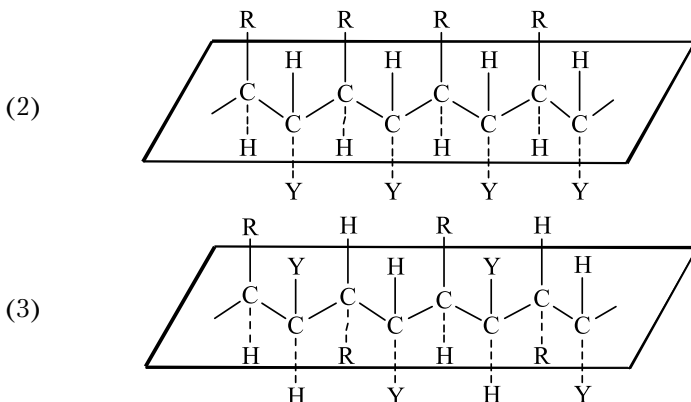
При соединении в цепи только звеньев А-1с или А-1с' полимер является **изотактическим**; при чередовании этих звеньев полимер будет **синдиотактическим**. Эти полимеры называют **стереорегулярными**. Ниже приведены их схематические изображения, полученные в предположении, что основная цепь располагается в очерченной плоскости, а заместители — выше или ниже ее:



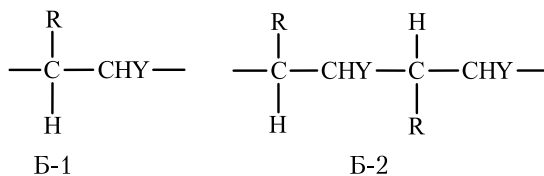
Тактические полимеры, т.е. регулярные полимеры, строение молекул которых может быть представлено единственной последовательностью конфигурационных повторяющихся звеньев одного типа, могут быть синтезированы и из дизамещенных мономеров типа $\text{CHR}=\text{CHY}$.

В этом случае возможно образование трех типов стереорегулярных полимеров: *эритро*- (1) и *трео*-диизотактических (2) и ди-синдиотактического (3), схематическое строение которых представлено ниже:





Однако возможны случаи, когда известна конфигурация только одного центра основной цепи в каждом составном повторяющемся звене, как в звеньях Б-1 и Б-2:



Полимеры, построенные из повторяющихся конфигурационных звеньев Б-1, являются изотактическими, а из звеньев Б-2 — синдиотактическими, но оба они не являются стереорегулярными, так как конфигурация асимметрического центра ---CHY--- не определена. Следовательно, стереорегулярный полимер всегда является тактическим, но тактический — не всегда стереорегулярный, так как в тактическом полимере не обязательно знание конфигурации всех центров стереоизомерии.

1.1.2. Структурно-химические формы полимерных молекул

Составные звенья полимерных молекул могут быть соединены в цепи различным образом, формируя разнообразные структурные виды макромолекул (рис. 1.1). Различают их следующие основные типы:

- линейные одנותяжные;
- линейные квазиодנותяжные;
- макроциклические полимерные молекулы;
- линейные двуетяжные;

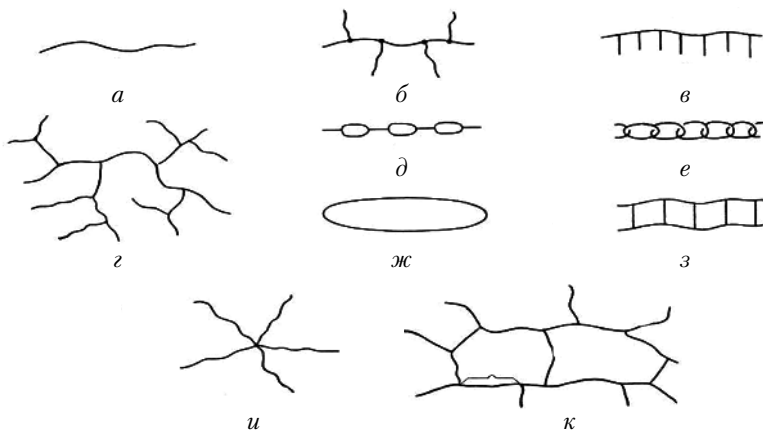
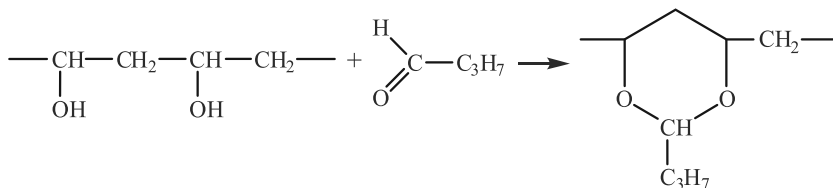


Рис. 1.1. Схематическое изображение строения различных структур полимерных молекул:

a — линейные однотожжные; *б* — разветвленные; *в* — гребнеобразные; *г* — разветвленные со многими ветвлениями; *д* — линейные циклоцепные; *е* — катенановые (цепи из завешенных друг в друга колец); *ж* — макроциклические; *з* — линейные двухтожжные (лестничные); *и* — звездообразные; *к* — трехмерные (сшитые)

- катенановые циклоцепные полимеры, макромолекулы которых построены из сцепленных друг с другом колец (аналогично металлическим цепям);
- разветвленные макромолекулы;
- сшитые или трехмерные макромолекулы.

Соединенные последовательно составные повторяющиеся звенья формулы $-H(R)CH_2-$ образуют, как правило, **линейные однотожжные цепи**. Если R будет достаточно длинным, то такие линейные однотожжные полимеры называют **гребнеобразными** (рис. 1.1, *в*). К числу линейных однотожжных относят также полимеры циклоцепной структуры, синтезируемые различными способами. Так, при обработке поливинилового спирта масляным альдегидом получают поливинилбутираль:



Цепи этого полимера построены из чередующихся замещенных диоксановых циклов, соединенных в положении 4,6-метиленовыми мостиками.