

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	14
РАЗДЕЛ I. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ	17
ГЛАВА 1. ИСТОРИЯ ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	18
1.1. Значимость высокомолекулярных соединений.....	18
1.2. Макромолекулы	21
<i>Цепное строение.....</i>	21
<i>Формула макромолекулы</i>	23
<i>Экспериментальные доказательства Штаудингера.....</i>	25
<i>Степень асимметрии макромолекулы</i>	27
<i>Подтверждения Сведенберга, Марка и Мейера.....</i>	27
1.3. Становление самостоятельной науки	31
1.4. Специфические свойства высокомолекулярных соединений	32
ГЛАВА 2. ПОЛИМЕРНЫЕ И ОЛИГОМЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	35
2.1. Высокомолекулярные соединения.....	35
<i>Гомополимеры и гетерополимеры</i>	35
2.2. Олигомерные соединения	37
<i>Терминология.....</i>	37
<i>Классификация.....</i>	37
<i>Синтез</i>	39
<i>Применение</i>	41
РАЗДЕЛ II. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	46
ГЛАВА 3. КЛАССИФИКАЦИЯ	47
3.1. Происхождение высокомолекулярного соединения.....	47
<i>Биополимеры</i>	47
<i>Искусственные полимеры</i>	48
<i>Синтетические полимеры</i>	49
3.2. Структура цепи в целом	50
<i>Линейные и нелинейные цепи</i>	50
<i>Разветвленные цепи</i>	52

<i>Сшитые цепи.....</i>	55
<i>Влияние структуры цепи в целом на свойства полимеров</i>	58
3.3. Химический состав цепи	60
3.4. Вид и взаимное расположение мономерных звеньев в цепи	62
<i>Классификация сополимеров.....</i>	62
ГЛАВА 4. НОМЕНКЛАТУРА.....	65
4.1. Типы номенклатурных систем	65
4.2. Номенклатура линейных высокомолекулярных соединений	66
<i>Номенклатура линейных органических высокомолекулярных соединений.....</i>	66
<i>Номенклатура линейных элементоорганических и неорганических высокомолекулярных соединений.....</i>	74
4.3. Номенклатура нелинейных высокомолекулярных соединений	75
<i>Номенклатура нелинейных гомополимеров.....</i>	75
<i>Номенклатура нелинейных гетерополимеров (сополимеров)</i>	76
РАЗДЕЛ III. СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЫ	79
ГЛАВА 5. МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ.....	80
5.1. Неоднородность по молекулярной массе	80
5.2. Средние значения молекулярной массы.....	81
<i>Среднечисловая молекулярная масса</i>	81
<i>Среднемассовая молекулярная масса</i>	82
<i>Среднеседиментационная молекулярная масса</i>	83
<i>Средневязкостная молекулярная масса</i>	84
5.3. Характеристики неоднородности по молекулярной массе	84
<i>Показатель полидисперсности.....</i>	84
<i>Кривые молекулярно-числового и молекулярно-массового распределения</i>	85
<i>Методы фракционирования.....</i>	86
5.4. Практическая значимость молекулярно-массовых характеристик	88
<i>Влияние молекулярно-массовых характеристик на физико-механические свойства высокомолекулярных соединений.....</i>	88
<i>Молекулярно-массовые характеристики высокомолекулярных соединений, используемых в пищевой и фармацевтической промышленности</i>	89
ГЛАВА 6. КОНФИГУРАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЫ.....	92
6.1. Конфигурационное звено.....	92
6.2. Конфигурационные уровни виниловых цепей.....	93
<i>Конфигурация мономерного звена</i>	93
<i>Конфигурация диады</i>	94
<i>Дальний конфигурационный порядок</i>	96
6.3. Конфигурационные уровни дисенных цепей	98
<i>Конфигурация мономерного звена</i>	98
<i>Конфигурация диады</i>	99
<i>Дальний конфигурационный порядок</i>	99

6.4. Дитактичность.....	101
6.5. Влияние конфигурации на свойства соединений	104
Влияние дальнего порядка	104
ГЛАВА 7. КОНФОРМАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЫ	106
7.1. Конформационные уровни макромолекул	106
Конформация мономерного звена	106
Конформация диады	108
Дальний конформационный порядок	109
Конформация цепи в целом	113
Конформация цепи в целом и фазовые состояния	119
7.2. Практическая значимость конформационных переходов	119
ГЛАВА 8. ГИБКОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛЫ	123
8.1. Модель свободно сочлененной цепи	123
Вывод аналитической зависимости расстояния между концами цепи от длины цепи.....	126
Вывод функции распределения расстояний между концами свободно сочлененных цепей.....	129
8.2. Модель с фиксированными валентными углами	143
8.3. Модель заторможенного вращения.....	143
ГЛАВА 9. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ СЕГМЕНТ.....	147
9.1. Сегмент Куна	147
9.2. Факторы, определяющие термодинамическую гибкость.....	149
Химический состав основной цепи	150
Полярность боковых групп	152
Объем боковых групп	153
Взаимное расположение боковых групп	153
Структура цепи в целом	154
9.3. Заключение	157
РАЗДЕЛ IV. СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ТЕЛ	161
ГЛАВА 10. НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА	162
10.1. Терминология.....	162
10.2. Основные методы исследования	163
10.3. Структура аморфных тел.....	164
Сетка перекрывающихся статистических клубков	164
Глобулярная структура	167
10.4. Условия кристаллизации	168
Дальний одномерный порядок цепи	168
Термодинамическое условие	170
Кинетическое условие	172

10.5. Структура кристаллических тел.....	172
Структоны.....	172
Монокристаллы	174
Кристаллиты	177
Шиши-кебабы	178
Сферолиты	180
Эдриты, овоиды, дендриты	181
Фибрillы	182
Глобулы	185
10.6. Структурная неоднородность кристаллических тел.....	185
Степень кристалличности	186
ГЛАВА 11. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СОСТОЯНИЯ.....	190
11.1. Терминология.....	190
11.2. Термомеханическая кривая	191
11.3. Стеклообразное состояние	193
Упругие деформации	193
Стеклообразные полимеры.....	194
Теории стеклования.....	195
11.4. Высокоэластическое состояние.....	199
Переходная область.....	199
Развитое высокоэластическое состояние	199
Отличительные признаки высокоэластической деформации	200
11.5. Вязкотекучее состояние.....	203
Пластические деформации	203
11.6. Заключение.....	205
ГЛАВА 12. КИНЕТИЧЕСКИЙ СЕГМЕНТ.....	207
12.1. Экспериментальное определение молекулярной массы кинетического сегмента	207
Термомеханические кривые гомологов.....	207
Формула Каргина и Слонимского	209
12.2. Факторы, определяющие кинетическую гибкость	210
Химический состав основной цепи	210
Объем боковых групп	210
Полярность и взаимное расположение боковых групп	212
Тактичность цепи	212
Структура цепи в целом	212
Степень кристалличности и степень ориентации	213
Температура и скорость деформирования	213
ГЛАВА 13. ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКИЕ ДЕФОРМАЦИИ.....	215
13.1. Термодинамика высокоэластической деформации	215
13.2. Релаксационные свойства полимеров.....	218
Релаксация напряжения	218
Упругое последействие, или ползучесть	220

<i>Практическая значимость релаксационных процессов.....</i>	222
<i>Упругий гистерезис.....</i>	222
13.3. Принцип температурно-временной суперпозиции.....	224
<i>Число Деборы</i>	225
<i>Термомеханические кривые</i>	226
ГЛАВА 14. КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ.....	228
14.1. Образование центров кристаллизации.....	228
<i>Гомогенное зародышеобразование</i>	228
<i>Гетерогенное зародышеобразование</i>	230
14.2. Кинетические особенности кристаллизации.....	231
<i>Несовпадение температур плавления и кристаллизации</i>	231
<i>Вторичная кристаллизация</i>	233
<i>Интервал температуры плавления</i>	236
ГЛАВА 15. ВЫНУЖДЕННОЭЛАСТИЧЕСКИЕ ДЕФОРМАЦИИ.....	240
15.1. Вынужденноэластические деформации стеклообразных тел	240
<i>Природа вынужденноэластической деформации</i>	241
<i>Особенности вынужденноэластической деформации</i>	243
<i>Факторы, влияющие на деформационные свойства</i>	244
15.2. Вынужденноэластические деформации кристаллических тел.....	247
<i>Факторы, влияющие на деформационные свойства</i>	251
15.3. Сравнение деформационных свойств стеклообразных и кристаллических тел.....	251
15.4. Практическая значимость вынужденной эластичности.....	252
<i>Положительные аспекты</i>	252
<i>Отрицательные аспекты</i>	252
РАЗДЕЛ V. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ.....	254
ГЛАВА 16. ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ.....	255
16.1. Терминология.....	255
16.2. Классификация жидкокристаллических соединений	256
<i>Лиотропные соединения</i>	256
<i>Термотропные соединения</i>	261
<i>Нематики</i>	264
<i>Смектики</i>	265
<i>Холестерики</i>	266
ГЛАВА 17. НАБУХАНИЕ	267
17.1. Классификация процессов набухания	268
<i>Межкристаллитное и внутрекристаллитное набухание.....</i>	268
<i>Ограниченнное и неограниченное набухание</i>	270

17.2. Факторы, определяющие тип, скорость и степень набухания	270
Степень кристалличности	271
Пористость	272
Степень ориентации	273
Релаксационное состояние	273
Химический состав	273
Структура цепи в целом	273
Молекулярная масса	273
Температура набухания	273
17.3. Кинетика набухания	274
Кинетические кривые ограниченного набухания	274
Кинетические кривые неограниченного набухания	275
17.4. Практическая значимость набухания	276
Давление набухания	276
Модификация полимера	276
Студнеобразование	277
ГЛАВА 18. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ	282
18.1. Практическая значимость и особенности полимерных растворов	282
18.2. Термодинамическая устойчивость растворов	283
18.3. Ограниченнная растворимость.....	284
Фазовые диаграммы систем полимер / растворитель	285
18.4. Практическая значимость фазового разделения	288
Фракционирование	289
Студнеобразование	290
Формование временных покрытий	294
ГЛАВА 19. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ	296
19.1. Модель регулярного раствора	296
19.2. Комбинаториальная энтропия смешения	297
Определение молекулярной массы термодинамического сегмента по закону Рауля	299
19.3. Энталпия смешения	299
19.4. Уравнение состояния высокомолекулярного соединения в растворе	300
Определение среднечисловой молекулярной массы	302
Определение термодинамического качества растворителя	303
19.5. θ-условия	304
Коэффициент набухания макромолекулы	305
Определение молекулярной массы термодинамического сегмента по закону Вант-Гоффа	306
ГЛАВА 20. ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ	307
20.1. Гидродинамические свойства макромолекул в разбавленных растворах	307
Типы вязкостей полимерных растворов	308
Определение средневязкостной молекулярной массы	310

<i>Определение степени полидисперсности</i>	311
<i>Определение среднеквадратичного расстояния между концами цепи</i>	311
<i>Классификация растворов</i>	313
20.2. Особенности гидродинамических свойств полиэлектролитов	313
<i>Классификация полиэлектролитов</i>	313
<i>Полиэлектролитное набухание</i>	316
<i>Изоэлектрическая точка</i>	316
РАЗДЕЛ VI. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ	318
ГЛАВА 21. СТУПЕНЧАТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ	319
21.1. Исходные реагенты	319
21.2. Классификация процессов ступенчатой полимеризации	322
<i>Гомополиконденсация</i>	323
<i>Гетерополиконденсация</i>	324
<i>Сополиконденсация</i>	324
<i>Гомофункциональная поликонденсация</i>	325
<i>Гетерофункциональная поликонденсация</i>	326
<i>Линейная поликонденсация</i>	326
<i>Трехмерная поликонденсация</i>	327
<i>Полициклоконденсация</i>	327
<i>Равновесная поликонденсация</i>	329
<i>Неравновесная поликонденсация</i>	329
<i>Поликонденсация в расплаве</i>	332
<i>Поликонденсация в растворе</i>	332
<i>Межфазная поликонденсация</i>	333
<i>Твердофазная поликонденсация</i>	334
21.3. Кинетика ступенчатой полимеризации	334
<i>Скорость ступенчатой полимеризации</i>	334
<i>Уравнение Карозера</i>	337
<i>Точка гелеобразования</i>	338
<i>Среднечисловая степень полимеризации при равновесной поликонденсации</i>	340
<i>Среднечисловая степень полимеризации и stoхиометрия реагентов</i>	340
<i>Среднечисловая степень полимеризации и монофункциональные примеси</i>	341
<i>Молекулярно-массовое распределение продуктов линейной поликонденсации</i>	341
ГЛАВА 22. РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ	344
22.1. Механизм. Терминология.....	344
22.2. Классификация процессов цепной полимеризации	345
<i>Блочная полимеризация</i>	346
<i>Сусpenзионная полимеризация</i>	346
<i>Эмульсионная полимеризация</i>	347
<i>Полимеризация в растворе</i>	348
22.3. Реакционная способность мономеров и радикалов	348
<i>Влияние сопряжения</i>	348
<i>Влияние экранирования двойной связи</i>	350

<i>Влияние полярности двойной связи</i>	351
22.4. Элементарные стадии радикальной полимеризации	351
<i>Инициирование</i>	351
<i>Рост цепи</i>	359
<i>Изомеризационная полимеризация</i>	360
<i>Обрыв цепи</i>	361
<i>Передача цепи</i>	364
22.5. Кинетика радикальной полимеризации	371
<i>Скорость радикальной полимеризации</i>	371
<i>Среднечисловая степень полимеризации</i>	372
<i>Длина кинетической цепи</i>	374
ГЛАВА 23. КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ	376
23.1. Сравнение ионной и радикальной полимеризации	376
23.2. Мономеры катионной полимеризации	377
23.3. Катализаторы катионной полимеризации	378
<i>Сокатализаторы</i>	378
23.4. Элементарные стадии катионной полимеризации	379
<i>Инициирование кислотами Льюиса</i>	379
<i>Инициирование протонными кислотами</i>	380
<i>Инициирование другими катализаторами</i>	381
<i>Рост цепи</i>	381
<i>Изомеризационная полимеризация</i>	382
<i>Обрыв цепи</i>	384
<i>Передача цепи на мономер</i>	385
<i>Передача цепи на полимер</i>	386
<i>Передача цепи на сокатализатор</i>	387
<i>Передача цепи на растворитель и регулятор молекулярной массы</i>	388
23.5. Кинетика катионной полимеризации	388
<i>Скорость катионной полимеризации</i>	388
<i>Среднечисловая степень полимеризации</i>	389
ГЛАВА 24. АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ	391
24.1. Сравнение анионной и катионной полимеризации	391
24.2. История анионной полимеризации	391
24.3. Мономеры анионной полимеризации	391
24.4. Катализаторы анионной полимеризации	392
24.5. Элементарные стадии анионной полимеризации	393
<i>Реакции, инициированные по механизму присоединения свободного аниона</i>	393
<i>Реакции, инициированные по механизму переноса электрона</i>	394
24.6. «Живая» полимеризация	399
<i>«Живая» блоксополимеризация</i>	400
<i>Инициирование литийорганическими соединениями</i>	402
24.7. Кинетика анионной полимеризации	403

<i>Скорость анионной полимеризации</i>	403
<i>Скорость «живой» анионной полимеризации</i>	404
<i>Среднечисловая степень полимеризации</i>	404
ГЛАВА 25. КООРДИНАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ	407
25.1. Анионно-координационная полимеризация диенов	407
<i>Синтез цистактических полимеров</i>	408
<i>Синтез транстактических полимеров</i>	410
25.2. Стереоспецифическая полимеризация на катализаторах Циглера – Натта	411
<i>Синтез изотактических полимеров</i>	413
<i>Синтез синдиотактических полимеров</i>	414
РАЗДЕЛ VII. РЕАКЦИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	416
ГЛАВА 26. ОСОБЕННОСТИ РЕАГИРОВАНИЯ	417
26.1. Надмолекулярные эффекты	417
<i>Доступность структуры полимерных тел химическим реагентам</i>	417
<i>Нивелирование надмолекулярных эффектов</i>	420
26.2. Конформационные эффекты	428
<i>Конфигурационные и конформационные эффекты в совокупности</i>	430
26.3. Конфигурационные эффекты	430
<i>Дальний и ближний конфигурационный порядок</i>	430
26.4. Анхимерное ускорение	431
ГЛАВА 27. ПОЛИМЕРАЛОГИЧНЫЕ РЕАКЦИИ	435
27.1. Открытие Шёнбайна.....	435
27.2. Реакции природных соединений.....	437
<i>Характеристики продуктов модификации</i>	437
<i>Ацилирование полисахаридов</i>	437
<i>Деацилирование полисахаридов</i>	440
<i>О-алкилирование полисахаридов</i>	442
<i>Окисление полисахаридов</i>	445
27.3. Реакции синтетических соединений	448
<i>Алкоголиз поливинилацетата</i>	448
<i>Этерификация поливинилового спирта</i>	449
<i>Ацеталирование поливинилового спирта</i>	449
<i>Дегидратация поливинилового спирта</i>	451
<i>Реакции замещения гомо- и гетерополимеров стирола</i>	451
<i>Хлорирование насыщенных полиуглеводородов</i>	454
<i>Сульфохлорирование насыщенных полиуглеводородов</i>	456
<i>Сульфирование насыщенных полиуглеводородов</i>	457
<i>Хлорирование ненасыщенных полиуглеводородов</i>	458
ГЛАВА 28. РЕАКЦИИ С УМЕНЬШЕНИЕМ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ	461
28.1. Классификация реакций	461

28.2. Деструкция по закону случая.....	462
Гидролитическая деструкция	462
Окислительная деструкция	474
Радиационная деструкция	475
Термоокислительная деструкция	476
28.3. Деполимеризация.....	477
Термическая деполимеризация	477
28.4. Решение экологических проблем	479
Конверсия высокомолекулярных соединений в низкомолекулярные	479
Синтез биоразлагаемых высокомолекулярных соединений	480
ГЛАВА 29. РЕАКЦИИ С УВЕЛИЧЕНИЕМ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ	487
29.1. Сшивание	487
Актуальность	487
Сшивание по цепным реакциям	488
Сшивание по реакциям конденсации	497
29.2. Привитая сополимеризация	503
Прививка по реакциям радикальной сополимеризации	503
Прививка по реакциям анионной сополимеризации	510
Прививка по реакциям катионной сополимеризации	512
Прививка по реакциям поликонденсации	512
ГЛАВА 30. ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ РЕАКЦИИ	514
30.1. Терминология.....	514
30.2. Номенклатура интерполимерных комплексов	515
30.3. Актуальность интерполимерных комплексов.....	515
30.4. Кооперативный характер интерполимерных реакций	516
Эффект застежки	517
Глубина реакции	519
30.5. Классификация интерполимерных комплексов	519
Стереокомплексы	520
Комплексы с переносом заряда	521
Комплексы за счет водородных связей	521
Стехиометрические полизелектролитные комплексы	523
История полизелектролитных комплексов	527
Нестехиометрические полизелектролитные комплексы	528
30.6. Интерполизелектролитные реакции	530
30.7. Применение нерастворимых	
полизелектролитных комплексов	532
Связывание дисперсных материалов	533
Флокуляция	534
Мембранные разделение	535
Капсулирование.....	537
Выделение ДНК. Полиплексы	540

30.8. Применение растворимых полиэлектролитных комплексов.....	540
Дендриплексы.....	540
РАЗДЕЛ VIII. СОВРЕМЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	543
ГЛАВА 31. ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ.....	544
31.1. Наночастицы	544
Дендримеры.....	544
Глобулы	546
31.2. Нанорулоны.....	547
31.3. Нанопирамиды.....	548
31.4. Нанопористые пленки	554
31.5. Нанокапсулы	555
31.6. Нанокомпозиты	557
Терминология	557
Классификация	557
Металлополимерные нанокомпозиты	557
Металлоуглеродные нанокомпозиты	565
Полимер-силикатные нанокомпозиты	568
Полимер-углеродные нанокомпозиты	570
ГЛАВА 32. ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	572
32.1. Классификация проводящих высокомолекулярных соединений	572
32.2. Условия электропроводности на молекулярном уровне	572
Макромолекулярная структура	572
Количественные характеристики электропроводящих полимеров.....	574
32.3. Синтез электропроводящих высокомолекулярных соединений	575
Координационная полимеризация.....	575
Электрохимическое окисление.....	575
32.4. Модификация электропроводящих высокомолекулярных соединений	576
Допирирование.....	577
Ориентация в режиме вынужденноэластической деформации	578
Ориентационная кристаллизация	578
Ориентационная кристаллизация в процессе синтеза	581
32.5. Условия электропроводности на надмолекулярном уровне	582
32.6. Применение электропроводящих материалов.....	582
ПРИЛОЖЕНИЯ	586
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ	587
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. НАЗВАНИЯ И ФОРМУЛЫ ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ	601
ПРИЛОЖЕНИЕ 3. ОСНОВНЫЕ МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ВЫРАЖЕНИЯ	620