

УДК 541.61

**НОВОЕ В ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ МЕТОДАХ СИНТЕЗА
ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ**

C. V. Виноградова и B. B. Коршак

В статье рассмотрены способы синтеза и свойства тепло- и термостойких полимеров методом неравновесной поликонденсации, которые получили большое практическое применение в ряде отраслей техники.

Библиография — 42 наименования.

В последнее десятилжение в связи с возросшими требованиями к полимерным материалам со стороны ряда отраслей новой техники большое внимание привлекают полимеры, обладающие повышенной теплостойкостью. Под теплостойкостью мы будем понимать предельную температуру, при которой полимер способен сохранить ту или иную механическую прочность, а под термостойкостью — ту предельную температуру, которую может выдерживать данный полимер без химического изменения, в основном без разложения.

Классическими образцами давно известных термостойких полимеров являются, например, политетрафторэтилен и кремнийорганические полимеры типа полидиметилсилоксанов. Однако, несмотря на высокую термостойкость, они в ряде случаев не могут быть с успехом использованы.

В последнее время возникла необходимость получать новые типы теплостойких материалов, могущих сохранять высокие прочностные показатели при повышенных температурах под нагрузкой. Такими перспективными материалами являются полимеры, макромолекулы которых построены из ароматических или гетероциклических звеньев. Однако в связи с тем, что цепи такой структуры являются очень жесткими, многие из этих полимеров не могут быть использованы в качестве исходных материалов для получения пленок, волокон и других изделий, где необходима известная эластичность. Поэтому естественным путем решения этой задачи явилось создание полимеров, макромолекулы которых, наряду с жесткими фениленовыми и гетероциклическими кольцами, содержат более гибкие связи, например сложноэфирные, простые эфирные.

Основным методом синтеза большинства известных тепло- и термостойких полимеров является поликонденсация, прежде всего, неравновесная поликонденсация.

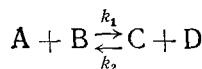
До недавнего времени поликонденсационные процессы, в противоположность полимеризации, не подразделяли на различные типы. Когда накопился и был обобщен достаточно большой экспериментальный материал по различным полимеризационным процессам, четко выявились такие его типы, как радикальная, катионная, анионная, ионно-координационная полимеризация, каждый из которых получил гражданство в полимерной химии и занял достойное место в ее арсенале.

Аналогичный процесс становления переживают и реакции поликонденсации. Обобщение большого экспериментального материала по поликонденсации позволяет подразделить поликонденсационные процессы, по крайней мере, на два различных типа, а именно, процессы равн-

весной и неравновесной поликонденсации, различающиеся по характеру своих реакций^{1, 2}.

Основной особенностью неравновесной поликонденсации является отсутствие в ней деструкции полимера низкомолекулярным продуктом поликонденсации, а в большинстве случаев отсутствие в поликонденсационном процессе и других обменных деструктивных превращений.

Поскольку константа равновесия процесса:



определяется уравнением:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]},$$

то для необратимых процессов, а следовательно, и для неравновесной поликонденсации должны быть характерны высокие значения константы равновесия, т. е. $k_1 \ll k_2$, или $k_1 \rightarrow \infty$, или k_2 бесконечно мало.

Отсутствие обменных деструктивных реакций в процессе поликонденсации, обуславливающее необратимый характер этого процесса может проистекать по различным причинам: а) вследствие протекания процесса при достаточно низких температурах, при которых обменные реакции вообще не происходят, а исходные вещества достаточно реакционноспособны, чтобы в этих условиях образовывать полимер; б) образования в процессе поликонденсации полимера такой химической структуры, которая не способна к деструктивным превращениям при взаимодействии с низкомолекулярным продуктом поликонденсации, с исходными веществами или растущими и образовавшимися макромолекулами.

В противоположность достаточно хорошо исследованной равновесной поликонденсации, неравновесная поликонденсация является малоизученным процессом. Реакции этого типа исследуются лишь в последние годы. Детально исследованных случаев неравновесной поликонденсации известно пока еще сравнительно мало и основные закономерности этих процессов еще не совсем ясны, хотя случаев неравновесной поликонденсации известно довольно много. В табл. 1 приведен далеко не полный перечень таких реакций, многие из которых с успехом применяются для синтеза теплостойких полимеров. Детально рассмотреть их все в данной статье не представляется возможным.

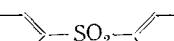
Рассмотрим некоторые из реакций, указанных в табл. 1.

Одними из тепло- и термостойких классов полимеров, на который в последнее десятилетие обращено большое внимание, являются гетероцепные сложные полизэфиры двухатомных фенолов — полиарилаты. Наиболее интересным комплексом свойств обладают полиарилаты ароматических дикарбоновых кислот³. В табл. 2 приведены данные по температурам размягчения и термостойкости некоторых из этих полимеров, которые показывают, что это весьма тепло- и термостойкие высокомолекулярные соединения⁴⁻⁷.

В связи с тем, что при синтезе полиарилатов одним из компонентов реакции является двухатомный фенол, гидроксильные группы которого обладают меньшей реакционной способностью в отношении кислот, чем гидроксильные группы алифатических многоатомных спиртов, для синтеза полиарилатов оказалось целесообразным использование в качестве кислотного агента хлорангидридов дикарбоновых кислот³. Применение такого активного кислотного агента открыло возможность успешного

ТАБЛИЦА 1

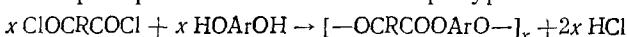
Примеры исходных веществ, используемых в неравновесной поликонденсации и тип получаемых при этом полимеров

Первый компонент	Второй компонент	Тип образующегося соединения
<chem>ClOCC(=O)C(Cl)Cl</chem> <chem>ClO2SRSO2Cl</chem> <chem>RPOCl2</chem> <chem>ClOCC(=O)Cl</chem> <chem>ClO2SRSO2Cl</chem> <chem>ClOCOROCOCl</chem> <chem>ClOCCR(COCl)</chem> <chem>ClO2SRSO2Cl</chem> <chem>NaOArONa</chem> <chem>Oc1ccccc1R</chem> <chem>NaOArONa</chem> <chem>HArH</chem> <chem>C6H6</chem> <chem>HOOCRCOOH</chem> <chem>HC≡CH</chem> <chem>CH2O</chem> <chem>Nc1ccc(cc1)-R-Nc2ccc(cc2)Nc3ccc(cc3)N</chem> <chem>Oc1ccc(cc1)-R-Nc2ccc(cc2)Nc3ccc(cc3)N</chem>	<chem>HOArOH</chem> <chem>HOArOH</chem> <chem>HOArOH</chem> <chem>H2NR'NH2</chem> <chem>H2NR'NH2</chem> <chem>H2NR'NH2</chem> <chem>HOOCR'COOH</chem> <chem>HArH</chem> <chem>XArX</chem> <chem>Oc1ccccc1R</chem> <chem>X-SO2--X</chem> <chem>CIRCl</chem> <chem>C6H6</chem> <chem>H2NNH2</chem> <chem>HC≡CH</chem> <chem>HArOH</chem> <chem>ArO-C(=O)-R'-C(=O)-OAr</chem> <chem>ClOCCR(COCl)</chem>	Полиарилат Полисульфонат Полифосфонат Полиамид Полисульфонамид Полиуретан Полиангидрид Полиариленсульфон Полизифир (простой) Полизифир (простой) Полиэфирсульфон Полиариленалил Полифенилен Полиаминотриазол Полинии (карбины) Полифенол Полибензимидазол Полибензоксазол

проведения поликонденсации в растворе и в условиях межфазной поликонденсации. Вообще, возможность проведения поликонденсации в этих двух вариантах имеет большое значение для синтеза теплостойких высокоплавких полимеров, поскольку позволяет осуществлять поликонденсацию до высокой степени завершенности процесса без разложения образующегося полимера: ведь для многих теплостойких полимеров, в том числе и полиарилатов, из-за высокой температуры плавления образующегося полимера поликонденсацию в расплаве надо было бы проводить при 300—500°, а подчас и выше.

Таким образом, основным методом синтеза теплостойких полиарилатов является взаимодействие хлорангидридов дикарбоновых кислот с бис-фенолами, которое может быть осуществлено в трех вариантах:

а. Взаимодействием хлорангидрида дикарбоновой кислоты с бис-фенолом в растворе при повышенной температуре:



б. Взаимодействием хлорангидрида дикарбоновой кислоты с диолом в растворе при комнатной или сравнительно невысокой температуре в присутствии третичного амина:

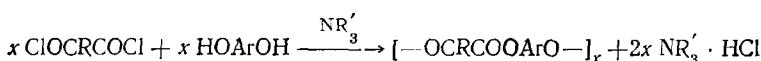
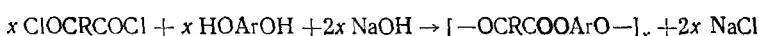


ТАБЛИЦА 2

Полиарилаты

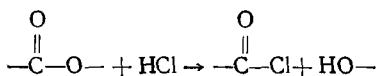
Повторяющееся звено	Температура размягчения, °C (из термо-механической кривой)	Температура начала разложения, °C (инертная среда)
	340	350—360
	350	350—360
	360	350—360

в. Межфазной поликонденсацией хлорангидрида дикарбоновой кислоты с *бис*-фенолом:



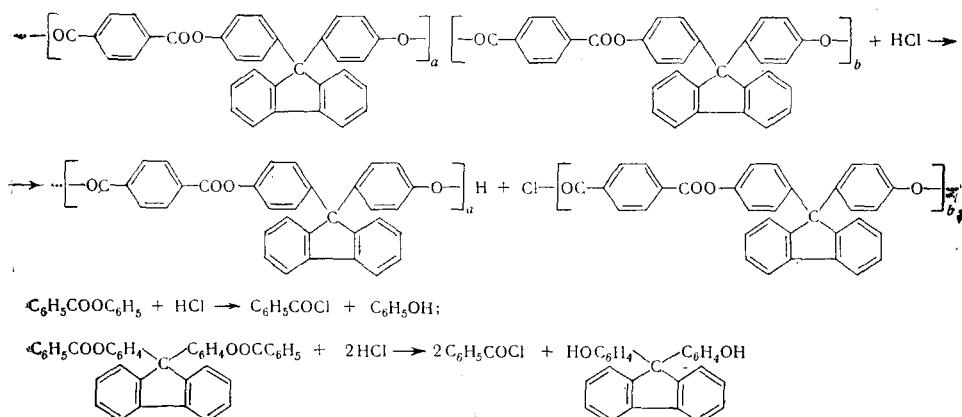
До недавнего времени поликонденсацию хлорангидридов дикарбоновых кислот с *бис*-фенолами, проводимую при повышенной температуре, автоматически относили к равновесным поликонденсационным процессам. Однако исследование, проведенное в последние годы в ИНЭОС АН СССР совместно с лабораторией кинетики полимеризационных процессов ИХФ АН СССР, показало, что это не соответствует действительности.

Равновесие реакции:



было изучено на примере взаимодействия хлористого водорода с полиарилатом терефталевой кислоты и 9,9-*бис*-(4-оксифенил)-флуорена и таких модельных соединений, как дibenзоат 9,9-*бис*-(4-окисфенил)флуорена и фенилбензоат⁸. Реакции проводили при 220° в среде дитолилметана в токе сухого хлористого водорода, а также под давлением, обеспечивающим наличие в реакционной смеси определенного количества хлористого водорода.

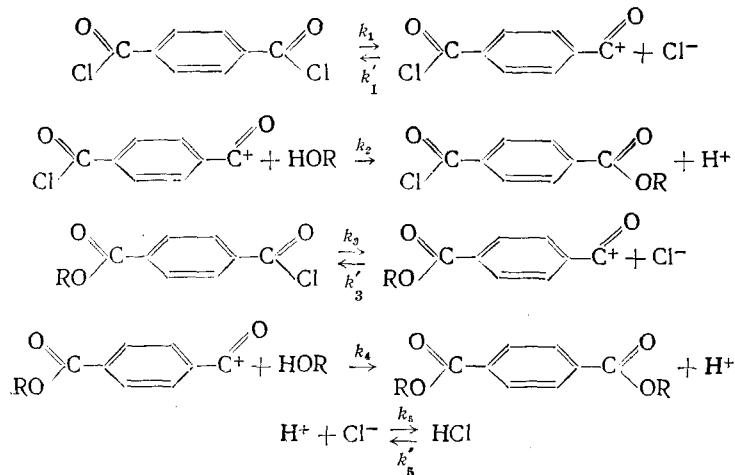
Оказалось, что при нагревании 1 M растворов полимера в незамкнутой системе в токе сухого хлористого водорода в течение 5 часов при 220° молекулярный вес полимера остается неизменным. При нагревании в тех же условиях фенилбензоата и дibenзоата дифенилфлуорена в реакционной смеси не было обнаружено ни фенола, ни хлористого бензоила. Это показывает, что приведенные реакции не протекают:

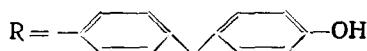


Определение же константы равновесия фенилбензоата с хлористым водородом в замкнутой системе показало, что при 40° она составляет $2,35 \cdot 10^{-4}$, а при 220° $4,48 \cdot 10^{-3}$. Величины примерно того же порядка были найдены и польскими исследователями при изучении равновесия реакции 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана с его бис-хлорформиатом в нитробензоле при 60 , 80 и 100° .

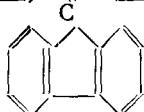
Известно, что для процессов равновесной поликонденсации константа равновесия составляет обычно несколько единиц. Таким образом, вышеуказанные данные показывают, что при взаимодействии хлорангидридов дикарбоновых кислот с бис-фенолами равновесие сильно сдвинуто вправо. Это дает основание считать, что рассматриваемое взаимодействие в отношении низкомолекулярного продукта поликонденсации является, в основном, неравновесным процессом.

ИНЭОС АН СССР совместно с ИФХ АН СССР провели также углубленное изучение кинетических закономерностей взаимодействия хлорангидрида терефталевой кислоты с 9,9-бис-(4-оксифенил)флуореном в условиях, типичных для синтеза полиарилатов, высокотемпературной поликонденсацией, а именно в интервале температур 150 — 200° при использовании в качестве реакционной среды дитолилметана, динила и нитробензола¹⁰. Оказалось, что по начальным скоростям реакция имеет полуторный порядок: первый по бис-фенолу и порядок одной второй по хлорангидриду. Анализ кинетических данных и результатов по измерению электропроводности системы показал, что исследуемое взаимодействие протекает по ионному механизму согласно следующей схеме:





где



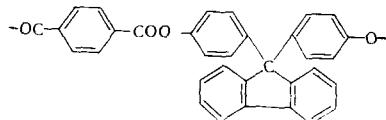
или остаток макромолекулы.

Первой стадией реакции является равновесная ионизация одной из хлорангидридных групп. Образовавшийся ацилий-ион взаимодействует с фенолом или рекомбинирует с анионом хлора. Вторая стадия — это равновесная ионизация хлорангидридной группы в эфирохлорангидриде и вторичное взаимодействие с фенолом.

Несмотря на то, что поликонденсация хлорангидридов дикарбоновых кислот с бис-фенолами, как было отмечено выше, является в отношении низкомолекулярного продукта поликонденсации — хлористого водорода необратимым процессом, в этом процессе, вследствие того, что он проводится при повышенной температуре, наряду с реакцией роста цепи все же протекают и различные обменные деструктивные реакции между образовавшейся полимерной молекулой и исходным веществом, а также между самими макромолекулами. Из-за более высокой химической стойкости полиарилатов к химическим воздействиям по сравнению с другими типами полиэфиров, эти реакции в ряду данных полиэфиров представлены меньше, но они происходят и их необходимо учитывать при рассмотрении общих закономерностей образования полиарилатов высокотемпературной поликонденсацией. В табл. 3 приведены ре-

ТАБЛИЦА 3

Деструкция полиарилата:



различными агентами *

Продолжительность деструкции, часы	$\eta_{\text{пр}}$ в трикрезоле до и после деструкции					
	фенолфлуорен		ClOC ₆ H ₄ -COCl		изофталевая к-та	
	argon	HCl	argon	HCl	argon	HCl
0	0,80	0,8	0,80	0,80	0,80	0,80
2	0,74	0,60	0,77	0,74	0,80	0,72
4	0,71	0,50	0,75	0,65	0,73	0,67
10	0,58	0,40	0,69	0,46	0,65	0,59
20	0,49	—	0,63	—	0,64	—

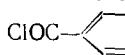
* Деструкцию проводили в 10%-ном растворе полимера в дитоллилметане при 220°.

результаты деструкции *поли-9,9-бис-(4-оксифенил)флуорентерефталата* различными химическими агентами, из которых видно, что полиарилаты подвержены обменным реакциям¹¹. Интересно то, что низкомолекулярный продукт поликонденсации — хлористый водород катализирует все виды деструктивных обменных процессов, имеющих место при синтезе полиарилатов методом высокотемпературной поликонденсации. Следует отметить также, что была выявлена тенденция к сужению молекулярно-

весового распределения полиарилатов (см. табл. 4) в результате обменных, деструктивных реакций, протекающих при проведении поликонденсации при нагревании¹².

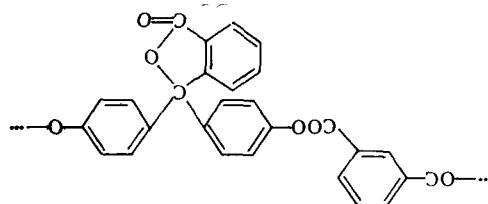
ТАБЛИЦА 4

**Изменение коэффициента полидисперсности (M_w/M_n)
полиарилата в результате деструкции при 220°**

Деструктирующий агент	Продолжительность реакции, час.	Ток газа	M_w/M_n
Без	0		2,09
Фенолфлуорен	10	HCl	1,22
Фенолфлуорен	10	Ar	1,68
Фенолфлуорен	20	Ar	1,48
ClOC—  —COCl	20	Ar	1,45

Весьма интересные результаты были получены в ИНЭОС АН СССР при исследовании влияния на синтез теплостойких полиарилатов природы реакционной среды. В частности, было установлено, что физико-механические свойства полиарилата изофталевой кислоты и фенолфталеина, так называемого полиарилата Ф-1, заметно изменяются в зависимости от растворителя, в котором проводили поликонденсацию¹³.

Химическое строение полиарилатов фенолфталеина и ароматических дикарбоновых кислот:



обуславливает высокую жесткость макромолекул. Поэтому при синтезе полиарилатов фенолфталеина в дитолилметане, который не является растворителем образующегося полимера, свободная энергия образования свернутых макромолекул должна быть меньше свободной энергии образования развернутых макромолекул (свернутая макромолекула имеет меньшее число контактов с нерастворившимся полимером). Это-то и приводит к отбору в процессе синтеза глобулярных форм макромолекул, что обуславливает у полиарилата фенолфталеина, синтезированного в дитолилметане глобулярный тип надмолекулярной структуры. При синтезе же полиарилатов фенолфталеина в хороших растворителях, например, α -хлорнафталина или нитробензола преимущественно синтезируются развернутые (вытянутые) макромолекулы. В результате этого возникают соответствующие пачки макромолекул и другие фибрillлярные надмолекулярные структуры. Полимеры с такой структурой, естественно, обладают лучшим комплексом физико-механических свойств, чем соответствующие полимеры с глобулярной надмолекулярной структурой, что видно хотя бы из данных приведенных в табл. 5¹³.

Таким образом, при синтезе полимеров с жесткими цепями макромолекул, которые, кстати, свойственны многим теплостойким полимерам, необходимо правильно выбирать реакционную среду с учетом ее влияния на отбор тех или иных конформаций макромолекул в процессе

ТАБЛИЦА 5

Свойства полиарилата Ф-1

Свойство	Среда, в которой получен полимер	
	дитолилимтетан	α -хлорнафталин
Надмолекулярная структура	глобуллярная	фибриллярная
Молекулярный вес	28 000	28 000
Температура размягчения, °С	270	290
Прочность на разрыв, кГ/см ²	640	740
Удлинение при разрыве, %	10—20	80
Удельная ударная вязкость, кгс·с/см ²	2—3	10
		20

самого синтеза. При синтезе теплостойких полимеров, способных к кристаллизации, условия проведения поликонденсации приобретают подчас очень большое значение. Продемонстрируем это на примере синтеза полиарилата 9,9-бис-(4-оксифенил)антрона-10 и терефталевой кислоты, способного к кристаллизации¹⁴. Из табл. 6 видно, что варьирова-

ТАБЛИЦА 6

Влияние условий синтеза полиарилата фенолантрона и терефталевой кислоты на его свойства и структуру

Условия поликонденсации			$\eta_{\text{пр}}^{\circ}$, dL/g (Ф-ТХЭ)*	Температура размягчения, °С (в капилляре)	Органические в-ва, растворяю- щие полимер	Структура
°С	Продол- житель- ность, часы	Среда				
220	11—12	Совол	0,42	не плавится, темнея при 450°	смесь фенола с ТХЭ	кристалличес- кая
220	10	α -Хлор- нафталин	0,90	То же	То же	То же
250	5	То же	1,70	380—400	трикрезол, ТХЭ, дихлор- этан, CCl_3H , CH_2Cl_2 , ди- оксан, цикло- гексанон и др.	преобладает аморфная структура
320	1	Совол	0,68	350—380	То же	аморфная

* Ф — фенол, ТХЭ — тетрахлорэтан.

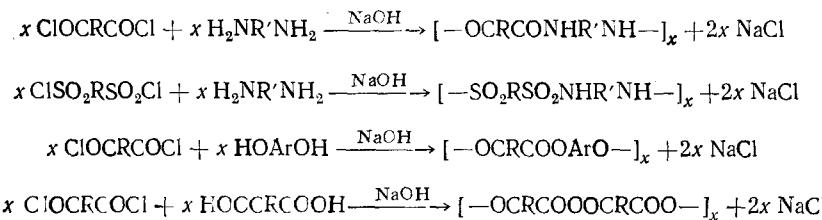
нием температуры реакции можно получить полимер или в кристаллической или в аморфной форме, что, в свою очередь, оказывается на его свойствах¹⁴. При синтезе кристаллизующихся полимеров необходимо также принимать во внимание и другие моменты условий проведения реакции, как-то: скорость нагрева и охлаждения реакционной массы, концентрацию реакционной смеси, методы выделения и очистки полимера.

На примере полиарилатов мы рассмотрели один из случаев неравновесной поликонденсации, приводящей к получению тепло- и термостойких полимеров, когда процесс осуществляется при нагревании в среде органического растворителя. Ниже мы еще вернемся к некоторым случаям синтеза теплостойких полимеров в среде органического растворителя при нагревании.

В последнее десятилетие при синтезе теплостойких полимеров большое внимание привлекает проведение неравновесной поликонденсации в мягких температурных условиях, практически без нагревания. Это стало возможным благодаря открытию таких методов синтеза полиме-

ров, как межфазная поликонденсация и низкотемпературная поликонденсация в растворе.

Не будем подробно останавливаться на таком методе неравновесной поликонденсации, как межфазная поликонденсация, поскольку этот метод в предыдущие годы довольно широко обсуждался^{15, 16}. Отметим лишь, что сущность его заключается в том, что реакция между исходными компонентами протекает при соединении раствора одного из активных исходных компонентов (например хлорангидрида дикарбоновой кислоты) в органическом растворителе с водным, чаще всего щелочным, раствором второго компонента (например диамина, бис-фенола). Реакцию проводят при атмосферном давлении, низкой, чаще всего комнатной температуре и протекает она очень быстро. При надлежащих оптимальных условиях вывод полимеров, синтезируемых этим методом, как правило, высокий, молекулярные веса также высокие. Круг теплостойких полимеров, синтезируемых этим методом, довольно широк. Это — теплостойкие полиамиды, полиарилаты, полиангидриды, полисульфонамиды, полиамидоарилаты и др., главным образом на основе соединений с ароматическими ядрами в молекулах:



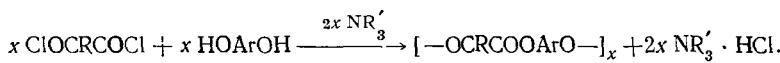
Весьма интересен так называемый метод низкотемпературной поликонденсации в растворе. Следует сразу же оговориться, что когда неравновесную поликонденсацию, в том числе и низкотемпературную, осуществляют в среде органического растворителя могут быть различные варианты: а) исходные вещества и образующийся полимер хорошо растворимы в реакционной среде, в этом случае поликонденсация действительно проводится в растворе; б) исходные вещества растворимы в реакционной среде, а образующийся полимер частично растворим или совсем нерастворим; в) исходные вещества ограниченно или совсем нерастворимы в реакционной среде, а образующийся полимер растворим.

Несмотря на то, что в последних двух случаях процесс проводят в гетерогенных условиях, тем не менее, эти способы также в литературе называют поликонденсацией в растворе, хотя, конечно, правильнее было бы считать их просто поликонденсацией в среде органического растворителя. Конечно, наиболее благоприятным случаем для синтеза теплостойких высокоплавких полимеров чаще всего является случай, когда образующийся полимер хорошо растворим в реакционной среде, так как это делает возможным изготовление изделий из полимера (пленка, волокно) непосредственно из реакционного раствора, минуя предварительное выделение из него полимера.

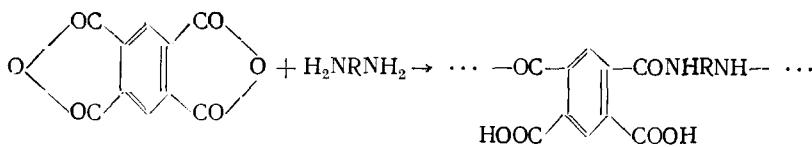
Проведение поликонденсации в растворе при низкой температуре, комнатной или при весьма незначительной, порядка 50°, оказалось возможным, благодаря применению активных исходных веществ — типа хлорангидридов, ангидридов кислот и благодаря использованию специальных реакционных сред или активаторов.

Так, низкотемпературная поликонденсация успешно осуществляется при проведении взаимодействия хлорангидрида дикарбоновой кислоты

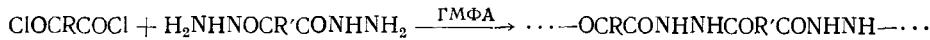
с *bis*-фенолом при комнатной температуре или при незначительном нагревании до $\sim 50^\circ$ за счет проведения реакции в присутствии третичного амина: ^{15, 17-49}



Полиамидирование хлорангидридов дикарбоновых кислот с диамиами успешно протекает в среде амидного растворителя, например диметилацетамида ²⁰⁻²². При двухстадийном методе синтеза таких теплостойких полимеров, как полимида первую стадию реакции образования высокомолекулярной полиамидокислоты успешно осуществляли в таких растворителях, как диметилацетамид, диметилформамид, диметилсульфоксид ^{23, 24}:

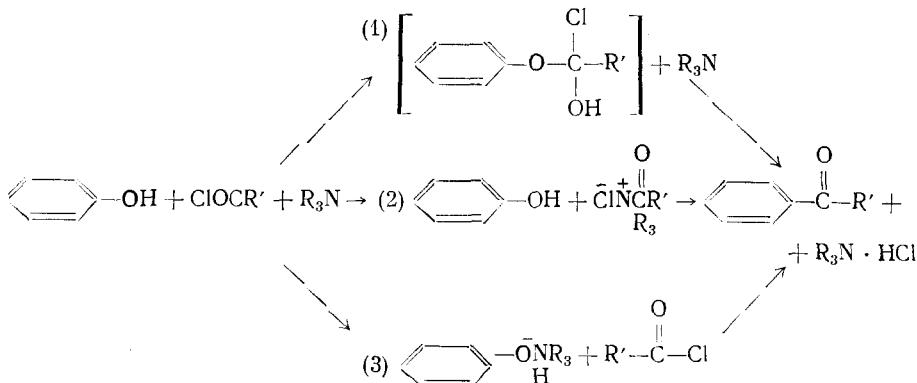


При двухстадийном методе синтеза полиоксадиазолов хорошие результаты получаются проведением первой стадии реакции, сопровождающейся образованием полигидразида, в условиях низкотемпературной поликонденсации в среде гексаметилфосфорамида ²⁵:



Остановимся кратко на некоторых закономерностях образования полимеров низкотемпературной поликонденсацией в растворе.

Несмотря на то, что реакция ацилирования фенолов хлорангидридами карбоновых кислот в присутствии третичных аминов широко применяется в практике органической химии, тем не менее, вопрос о роли основания в этой реакции все еще не решен. В принципе возможно несколько представлений о роли основания в реакции ацилирования фенолов ¹⁵: 1) первым актом реакции является образование комплекса между хлорангидридом и фенолом, который под действием основания разрушается с образованием сложноэфирной связи; 2) основание дает реакционноспособный комплекс с хлорангидридом карбоновой кислоты, взаимодействие которого с фенолом приводит к образованию сложноэфирной связи; 3) возникает реакционноспособный комплекс основания с фенолом, который затем легко реагирует с хлорангидридом карбоновой кислоты:



В настоящее время еще не представляется возможным отдать предпочтение той или иной схеме. Однако работы, ставящие перед собой задачу решения этого вопроса, проводятся, в частности, в ИНЭОС АН СССР. На данном этапе исследования наиболее вероятным нам представляется протекание первой стадии реакции по схеме (2), но это еще весьма условно, и выяснение этого вопроса — задача дальнейших исследований.

Опубликовано очень мало сведений о скорости протекания низкотемпературной полиэтерификации в растворе. Однако, несомненно, что она довольно высока: ведь в большинстве случаев реакция завершается в сравнительно короткие сроки.

На рис. 1 приведены данные по изменению молекулярного веса полиарилата Ф-2 в процессе поликонденсации хлорангидрида терефталевой кислоты с фенолфталеином в растворе дихлорэтана в присутствии триэтиламина при разных температурах (концентрация хлорангидрида 0,2 моль/л, соотношение хлорангидрид : фенолфталеин : триэтиламин = 1 : 1 : 2 моля)¹⁷. Они свидетельствуют о большой скорости этой реакции. Действительно, при 50° рост молекулярного веса и выход полимера, прекращаются приблизительно к 5-й минуте после начала реакции. Даже при проведении полиэтерификации при -20° образование полимера практически завершается уже через час.

Очень интересно протекает низкотемпературная поликонденсация хлорангидрида терефталевой кислоты с фенолфталеином в присутствии третичного амина в среде ацетона, не растворяющего образующийся полимер¹⁸. В этом случае после первой минуты поликонденсации выход полиарилата (по мере образования полимера выпадает в осадок) составляет уже 95%. Вместе с тем наблюдается значительное увеличение молекулярного веса полимера при дальнейшем увеличении продолжительности реакции. Молекулярный вес полиарилата продолжает увеличиваться практически в той же степени, если после первой минуты проведения процесса выпавший полимер отделить, промыть от исходных веществ ацетоном и добавить к нему новую порцию чистого ацетона.

Это несомненно свидетельствует о том, что при синтезе полиарилата в ацетоне рост молекулярного веса полимера может происходить за счет взаимодействия концевых групп полимерных цепей и уже выпавшего в осадок полимера. По-видимому, этому способствует высокая полярность ацетона и обусловленная этим его высокая сольватирующая способность, облегчающая взаимодействие концевых групп полимерных цепей.

На успешное протекание низкотемпературной полиэтерификации большое влияние оказывает степень очистки исходных веществ и третичного амина, соотношение исходных веществ, концентрация раствора исходных веществ и другие факторы²⁶. Полимеры наибольшего молекулярного веса получаются, когда в реакцию вводят тщательно очищенные исходные вещества в эквимолекулярном соотношении.

В последние годы получило развитие и низкотемпературное полиамидирование, успешно применяемое, в частности, для синтеза теплостой-

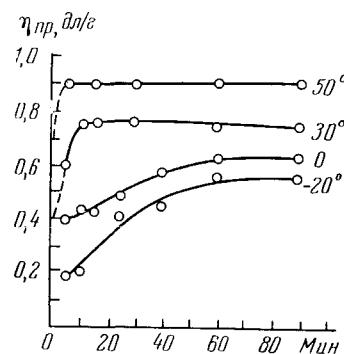


Рис. 1. Изменение приведенной вязкости раствора полиарилата Ф-2 в тетрахлорэтане во времени при разных температурах поликонденсации

ких ароматических полиамидов, таких например, как полифениленизофталамида^{21, 22}, полиамидов на основе анилинфталеина, анилинфлуорена и др.²⁷ В табл. 7 в виде примера приведены некоторые из этих полиамидов, полученные в ИНЭОС АН СССР и Соколовым с сотр.²⁸

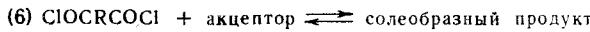
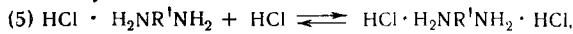
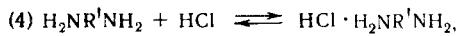
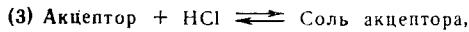
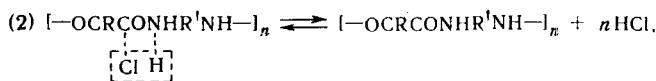
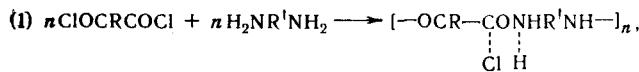
ТАБЛИЦА 7

Ароматические полиамиды

Полимер	Температура размягчения,* °C	Температура начала потери веса на воздухе, °C
	390	450
	280	—
	278	—

* Определена из термомеханических кривых.

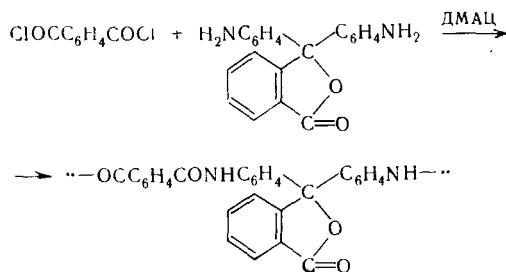
При поликонденсации хлорангидридов дикарбоновых кислот с диаминами в растворе возможно протекание нескольких конкурирующих реакций, выражаемых уравнениями^{15, 20}:



Первые три реакции способствуют образованию полимера, последние же, приводя к нарушению эквимолекулярного соотношения исходных веществ, стимулируют обрыв растущей полимерной цепи, т. е. вызывают уменьшение молекулярного веса полиамида. Легкость их протекания определяется как химической природой используемых исходных веществ, так и условиями проведения процесса.

Роль вещества, связывающего выделяющийся при низкотемпературном полиамидировании хлористый водород, могут играть третичные, вторичные амины, сами исходные диамины, слабоосновные органические растворители.

Низкотемпературное полиамидирование в растворе протекает с большой скоростью. Об этом можно судить хотя бы по тому, что поликонденсация хлорангидрида изофталевой кислоты с анилинфталеином²⁰ при -30° заканчивается за несколько минут:



Конечно, скорость реакции при низкотемпературной поликонденсации определяется во многом химической природой исходных веществ. Так, например, согласно данным Соколова с сотр.²⁸, для образования полиамида из изофталевой кислоты и диаминодифенилсульфона низкотемпературной конденсацией требуется ~ 30 мин., а в случае поли-*m*-фениленизофталамида ~ 1 час.

На результат низкотемпературного полиамидирования большое влияние оказывает порядок и характер введения в реакцию исходных веществ. При проведении процесса в диметилацетамиде лучшие результаты получаются при добавлении твердого хлорангидрида (см. табл. 8)

ТАБЛИЦА 8

Низкотемпературное полиамидирование

Исходные вещества		Растворитель	$\eta_{\text{пр}},$ dl/g	Примечание
хлорангидрид кислоты	диамин			
Изофталевой	Анилинфталеин	ДМАЦ *	1,14	
То же	То же	ДМФА **	Полимер не образуется	В реакцию введен твердый хлорангидрид То же
» »	» »	ДМАЦ	0,22	
Терефталевой	» »	ДМАЦ	1,45	
Изофталевой	<i>m</i> -Фенилендиамин	То же	1,52	
То же	<i>p</i> -Фенилендиамин	» »	1,60	Хлорангидрид введен в реакцию в р-ре ДМАЦ
» »	<i>m</i> -Фенилендиамин	» »	0,40	В реакцию введен твердый хлорангидрид
» »	То же	ДМФА	0,08	То же » » Хлорангидрид введен в реакцию в р-ре ДМАЦ В реакцию введен твердый хлорангидрид

* ДМАЦ — диметилацетамид.

** ДМФА — диметилформамид.

к раствору диамина в диметилацетамиде, так как при этом, по-видимому, удается избежать или ослабить ряд нежелательных побочных процессов, которые стимулируются амидным растворителем^{20, 22, 24}.

В качестве растворителей при низкотемпературном полиамидировании можно использовать также N,N-диэтилацетамид, гексаметилфосфорамид, N-метилпирролидон. Проведение же процесса в диметилформ-

амиде, как правило, не приводит к получению высокомолекулярных полиамидов. Соколов с сотр. объясняют это тем, что в диметилформамиде побочные реакции превалируют над основным процессом²⁹.

На молекулярный вес полиамидов, синтезированных низкотемпературной поликонденсацией, существенное влияние оказывает температура проведения процесса. Как видно из рис. 2, при поликонденсации

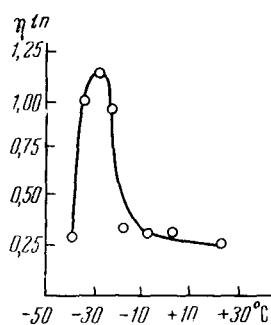
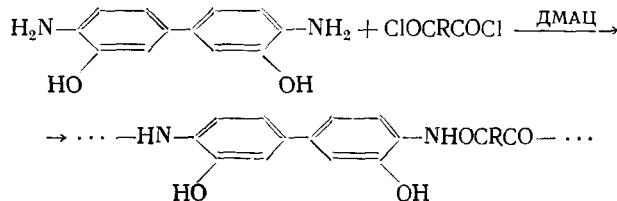
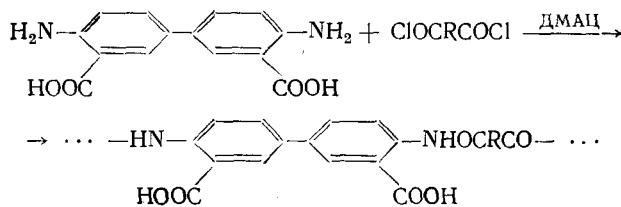


Рис. 2. Изменение вязкости полиамида из хлорангидрида изофталевой кислоты и анилинфталеина от температуры поликонденсации

ется температура 0—5°²⁵. При несколько более высоких температурах, примерно от 17 до 40°^{30, 31}, проводили синтез полиоксиамидов из 3,3'-диоксибензидина и хлорангидридов различных дикарбоновых кислот в среде диметилацетамида:



а также из 4,4'-диамино-3,3'-дифенилдикарбоновой кислоты и хлорангидрида:



По-видимому, повышение температуры реакции, приводящее к увеличению скорости основной реакции, целесообразно в случае таких менее реакционноспособных диаминов, как диокси- и дикарбоксиамины. При осуществлении же поликонденсации еще менее реакционноспособ-

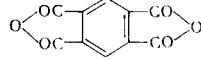
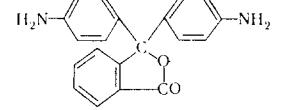
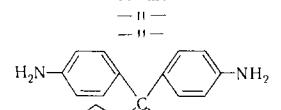
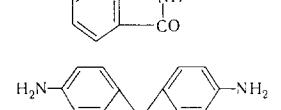
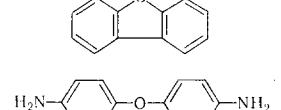
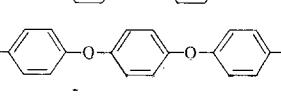
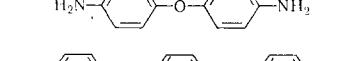
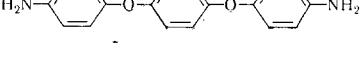
хлорангидрида изофталевой кислоты с анилинфталеином в среде диметилацетамида образование наиболее высокомолекулярного полимера происходит при —30°²⁰. Согласно данным Савинова и Соколова²² поли-*m*-фениленизофталамид наиболее высокого молекулярного веса при проведении реакции в диметилацетамиде образуется при 0°. Наиболее высокомолекулярные полиамиды из хлорангидрида терефталевой кислоты и *транс*-2,5-диметилпиперазина при проведении поликонденсации в хлороформе, по данным Моргана¹⁵, получаются при комнатной или более низкой температуре.

Не безразличны к температуре и другие реакции низкотемпературной поликонденсации в растворе. Так, оптимальной температурой поликонденсации хлорангидрида 4,4'-дикарбоксидафенилоксида с дигидразидом 4,4'-дикарбоксидафенилоксида в среде гексаметилфосфорамида является

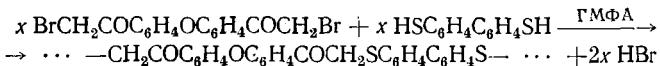
при несолько более высоких температурах, примерно от 17 до 40°^{30, 31},

ТАБЛИЦА 9

Синтез полиимидов методом одностадийной поликонденсации в растворе

исходные вещества		Условия реакции				η_{In} 0,5%-ного р-ра при 25° , дL/g
диангидрид	диамин	растворитель	концентр. раствора, моль/л	температура реакции, $^\circ\text{C}$	продолжи- тельность реакции, часы	
		Нитробензол	0,40	210	7	1,65
то же — II — — II — — II —		Бензонитрил	0,40	195	8	1,14
— II —		α -Хлорнафталин	0,40	200	8	0,63
— II —		Сульфолан	0,40	200	4	0,68
— II —		Нитробензол	0,30	210	7	1,18
то же		То же	0,12	200	7	0,65
то же		» »	0,40	210	10	0,98
то же		» »	0,40	210	17	0,58

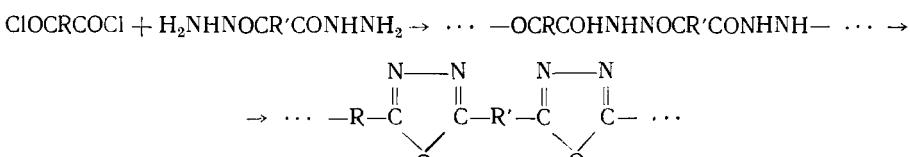
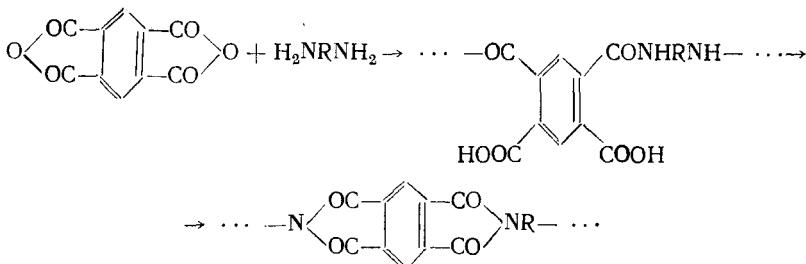
ных 4,4'-дигидрофенилдиоксида с 4,4'-димеркаптодифенилом в гексаметилфосфорамиде



для получения более высокомолекулярного полимера на определенном этапе реакции целесообразно увеличить температуру реакции с 20 даже до 100°³².

В большинстве случаев низкотемпературной поликонденсации в растворе действует правило эквивалентности функциональных групп, заключающееся в том, что полимеры большего молекулярного веса получаются тогда, когда исходные вещества берут в реакцию в эквимолекулярном соотношении.

Известно, что в последнее время большое внимание среди тепло- и термостойких полимеров привлекают к себе полимеры циклоцепного строения. Для многих из них, вследствие их неплавкости и нерастворимости, до недавнего времени единственным разумным и целесообразным методом синтеза являлась двухстадийная полициклизация с образованием на первой стадии реакции растворимого и вследствие этого перерабатываемого высокомолекулярного промежуточного продукта, например полиамидокислоты в случае полииimidов; полигидразидов — в случае полиоксацидазолов, которые затем уже в изделиях путем циклодегидратации превращаются в полимеры циклоцепного строения:

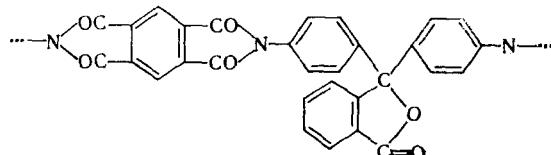


Наряду с очевидным достоинством этого метода, например в случае полиимидов, позволяющего получать изделия из неплавких и нерастворимых, в большинстве случаев на конечной стадии полимеров, ему присущи и определенные недостатки, а именно: 1) трудность получения высокомолекулярных полиимидов в блоке или толстой пленке ввиду интенсивного гидролиза полиамидокислоты за счет воды, выделяющейся при ее циклизации; 2) деструкция полиимидов за счет растворителей, остающихся в полимере, даже после прогрева их при повышенных температурах; 3) необходимость применения высоких температур (часто порядка 300°) и хорошего вакуума для получения полиимидных изделий с хорошими физическими свойствами.

Недавно в ИИЭОС АН СССР путем использования для синтеза полимида исходных соединений, содержащих центральный углеродный

атом в составе объемистой циклической группировки, были найдены пути получения теплостойких растворимых полиимидов³²⁻³⁵.

Растворимость таких полиимидов, в частности полиимидов анилинфталеина:



и устойчивость их при высоких температурах в ряде растворителей позволили найти иной метод их синтеза — одностадийной, высокотемпературной поликонденсации в растворе^{31, 34}.

При синтезе такого полиимида высокотемпературной поликликацией в нитробензоле вначале образуется амидокислота, которая будучи нерастворимой в реакционной среде, выпадает из нее. Последующая же реакция полимерообразования (поликликация) идет при 160—210°, сопровождаясь количественным переходом нерастворимой амидокислоты в растворимый полиимид. При таком способе синтеза полиимидов отпадают трудности, связанные с деструкцией полiamидокислот и полиимидов и становятся ненужной обработка в вакууме полиимидных изделий при высоких температурах.

Одностадийный метод получения растворимых полиимидов на основе анилинфталеина оказалось можно с успехом распространять и для синтеза высокомолекулярных полиимидов на основе различных тетракарбоновых кислот и диаминов (см. табл. 9).

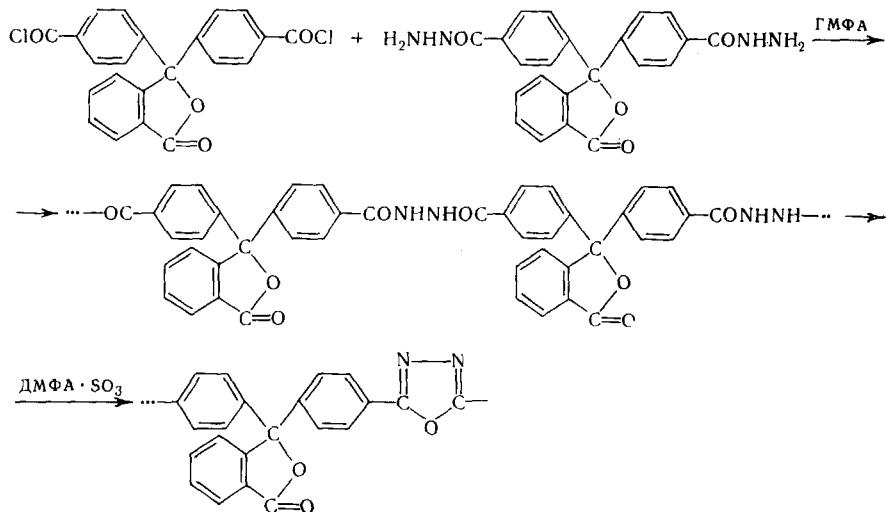
Остановимся кратко еще на одном классе тепло- и термостойких полимеров циклоцепного строения — полиоксадиазолах. В табл. 10 для иллюстрации приведены температуры размягчения и начала разложения некоторых полиоксадиазолов^{36, 37}. Синтез полиоксадиазолов можно осу-

ТАБЛИЦА 10

Поли-1,3,4-оксадиазолы

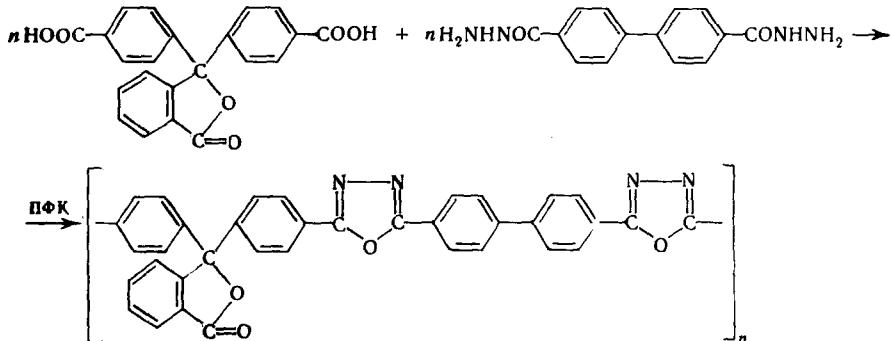
Структура элементарного звена	Температура размягчения, °C	Температура начала разложения на воздухе, °C
	390	400 (3°/мин.)
	390	450 (3°/мин.)
	370	420 (10°/мин.)
	не размягч. до разлож.	450 (10°/мин.)

ществлять двухстадийным способом и в одну стадию. При двухстадийном методе синтеза полиоксадиазола, в частности на основе 4,4'-дикарбоксилифенилоксида, Коршак, Кронгауз и Русанов получали²⁵ хорошие результаты, проводя первую стадию поликонденсации холорангидрида 4,4'-дикарбоксилифенилоксида с дигидразидом этой кислоты в гексаметилфосфорамиде. Вторую стадию превращения полигидразидов в полиоксадиазолы обычно проводят, нагревая полимер в вакууме в весьма жестких условиях ($\sim 300^\circ$, 25–30 часов). Однако, недавно на примере полиоксадиазолов 4,4'-дифенилфталидкарбоновой кислоты:



было показано, что циклодегидратацию полигидразидов можно успешно осуществить при атмосферном давлении в значительно более мягких условиях, а именно в течение 5 часов при 100° , если в качестве циклодегидратирующего агента применить комплекс растворителя амидного типа, например диметилформамида или диметилацетамида с серным ангидрилом^{36, 38}.

Было отмечено, что синтез полиоксадиазолов можно осуществлять и одностадийно. Для этого проводят процесс в полифосфорной кислоте. Проведенное таким путем исследование синтеза растворимых полиоксадиазолов на основе 4,4'-дифенилфталидкарбоновой кислоты показало, что при этом получаются очень хорошие результаты. В этом случае реакцию проводят между кислотой и гидразидом, которые берут в реакцию в эквимолекулярном соотношении, например:



Реакцию проводят постепенно, нагревая реакционную смесь до 140° и выдерживая ее при этой температуре несколько часов.

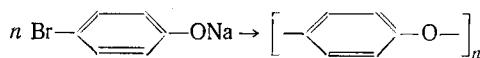
В табл. 11 приведены результаты синтеза полиоксадиазолов на основе 4,4'-дифенилфталидкарбоновой кислоты различными методами. Из них видно, что при проведении поликонденсации в полифосфорной кислоте получаются высокомолекулярные полимеры³⁶.

ТАБЛИЦА 11
Приведенные вязкости полиоксадиазолов, полученных различными методами

Ar	$\eta_{\text{пр}} \text{ 0,5% раствора полимера в смеси ТХЭ:Ф-3:1, дL/g}$		
	термическая циклодегидратация полигидразидов	химическая циклодегидратация полигидразидов в присутствии ДМФА·О ₃	Поликонденсация в ПФК
	0,67	0,55	3,00
	1,40	0,90	3,50
	0,70	0,60	1,00
	0,58	0,70	1,90
	0,89	0,80	4,75

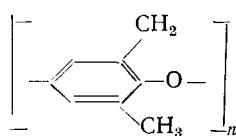
В последние годы большой прогресс был достигнут и в области синтеза ароматических простых полиэфиров и полисульфонов. Несмотря на то, что по сравнению с ароматическими полиамидами, полиэфирами и, тем более полимерами циклоцепного строения, это, конечно, значительно менее теплостойкие материалы, тем не менее они имеют ценный комплекс свойств и являются довольно теплостойкими полимерами в ряду гетероцепенных полимеров. Поэтому кратко остановимся на методе синтеза этих полимеров.

Долгое время на пути синтеза ароматических простых полиэфиров встречались большие трудности. Не удавалось получить полимеры высокого молекулярного веса. В последнее время для синтеза ароматических полиэфиров применяли различные методы. Так, описан метод получения поли-1,4-фенилового эфира из *p*-бромфенолята натрия по видоизмененной конденсации Ульмана:



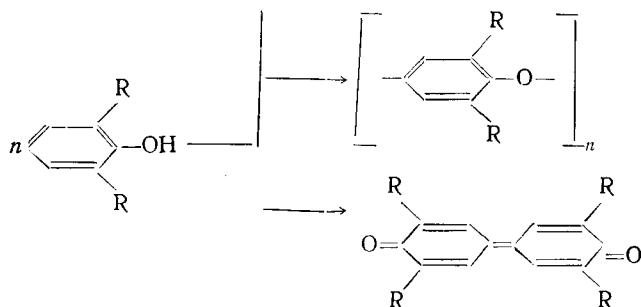
В качестве катализатора используется хлористая медь в сочетании с различными органическими основаниями (пиридин, N,N-диметилформамид, N,N-диметилацетамид). Реакцию проводят при 200° тщательно исключая кислород и влагу в диметоксибензоле, нитробензоле или бензофеноне. Судя по тому, что полученный полимер обладает волокнообразующими свойствами, он довольно высокомолекулярен. Полимер довольно теплостоек: он прессуется при 300—350°³⁹.

Очень интересным способом получения ароматических полиэфиров оказался такой сравнительно новый вид неравновесной поликонденсации, как окислительная дегидрополиконденсация. Именно этим способом фирма Дженирал Электрик в промышленном масштабе и получает полиэфир строения:



Температура стеклования этого полимера 205°, т. пл. кристаллов 267°. В инертной атмосфере по данным термогравиметрии заметная деструкция начинается около 400°.

Синтез полимера стал возможным, когда было установлено, что некоторые 2,6-дизамещенные фенолы в присутствии кислорода и амидного комплекса меди в качестве катализатора реагируют по схеме:

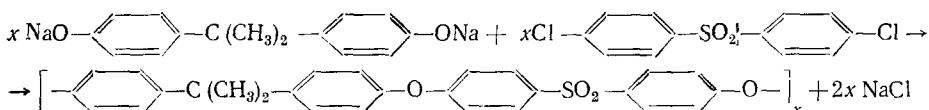


В случае 2,6-диметилфенола процесс протекает легко с образованием полимера высокого молекулярного веса, выход же побочного продукта очень невелик. Вообще, образование полимеров такого типа окислительной дегидрополиконденсацией протекает успешно, если заместители в *o*-положении малы.

Если же, например, одним из заместителей является *трет*.-бутильная группа или оба заместителя — изопропильные группы, — то предпочтительнее образуется соответствующий дифенохинон, а не полимер. Заместители, увеличивающие окислительный потенциал фенола, замедляют поликонденсацию. Так, если 2,6-диметилфенол легко вступает в поликонденсацию при комнатной температуре, то для поликонденсации 2-хлор-6-метилфенола требуется температура 60°, а для достижения сравнимых скоростей процесса с 2,6-дихлорфенолом необходима еще более высокая температура³⁹.

В качестве катализаторов окислительной дегидрополиконденсации 2,6-дизамещенных фенолов обычно используют хлорид меди в пиридине; вместо пиридина можно использовать и другие первичные, вторичные или третичные амины.

Интересным случаем неравновесной поликонденсации, разрабатываемым в последние годы, является также поликонденсация фенолятов двухатомных фенолов с ароматическими дигалоидопроизводными, подвижность галоида в которых обусловлена наличием в молекуле электроноотрицательных заместителей⁴⁰⁻⁴². Примером такой реакции является взаимодействие фенолята диана с 4,4'-дихлордифенилсульфоном в диметилсульфоксиде, приводящее к образованию так называемого «полисульфона» (этот продукт разработан и выпускается фирмой Юнион Карбайд).



Температура стеклования данного полимера 195°. Он довольно термостоек. Будучи нагретым в инертной атмосфере в течение 30 мин. при 400° он не изменяется. Термостойкость полимеров этого типа можно варьировать изменением их химического строения. Так, например, температура стеклования соответствующего полимера из 4,4'-диоксидифенилсульфона 245°. Вообще, поликонденсация такого типа осуществляется при повышенных температурах в безводных диполярных аprotонных растворителях, среди которых наиболее эффективными оказались диметилсульфоксид и сульфолан (1,1-диоксидтетрагидротиофен). Повидимому, сильно полярные растворители такого типа не только обеспечивают растворимость образующегося полимера, но и способствуют протеканию реакции с высокой скоростью, как бы катализируя процесс.

Менее же полярные органические растворители, как видно из табл. 12, не способствуют протеканию реакции⁴⁰.

ТАБЛИЦА 12
Синтез полисульфона на основе 4,4'-дихлордифенилсульфона

Соль диана	Растворитель	Продолж. реакции, часы	Т-ра реакции, °C	$\eta_{\text{пр}}$, 0,2 г/100 мл CCl_3N	Выход, %
Na	Диметилсульфоксид	1	160—165	1,0	>99
K	Диметилсульфоксид	4	195—200	0,65	>99
Na	Сульфолан	3	200—210	0,75	>99
Na	Дифенилсульфон	11	230—250	0,40	—
Na	Ди- <i>n</i> -пропилсульфоксид	3,5	200—210	0,08	98
Na	Бензофенон	8,5	220—230	—	53

Взаимодействие фенолятов *bis*-фенолов с дигалоидопроизводными, как отметили Джонсон с сотр.⁴⁰, подробно ее исследовавшие, чувствительна к примесям воды и других веществ нуклеофильного характера, ибо они мешают получению полимера с высоким молекулярным весом. Полимеры наибольшего молекулярного веса получаются, когда исходные вещества вводят в реакцию в эквимолекулярном соотношении. Скорость рассматриваемой реакции зависит от основности фенолята *bis*-фенола и силы электроотрицательной группы в дигалоидопроизводном. Реакционная способность *bis*-фенолов, очевидно, изменяется обратно пропорционально их кислотности.

Так, феноляты щелочных металлов диоксидифенилсульфона — сравнительно кислого *bis*-фенола — значительно медленнее реагируют с 4,4'-дихлордифенилсульфоном, чем соответствующие феноляты диана.

ТАБЛИЦА 13

Реакционная способность исходных веществ при синтезе полисульфонов в диметилсульфоксиде

Фенолят бисфенола	Дигалоид-производное	Условия реакции			$\eta_{\text{пр}} \cdot d/g$
		конц. р-ра, %	про- долж. реакции, часы	т-ра реакции, °C	
<chem>NaOc1ccc(cc1)C(C)(C)c2ccc(cc2)ONa</chem>	<chem>Clc1ccc(cc1)SO2c2ccc(cc2)Cl</chem>	20	4	135	0,71
То же	То же	40	1	160	1,35
<chem>KOc1ccc(cc1)C(C)(C)c2ccc(cc2)OK</chem>	<chem>Fc1ccc(cc1)SO2c2ccc(cc2)F</chem>	20	0,5	25—145	0,94
То же	<chem>Clc1ccc(cc1)COc2ccc(cc2)Cl</chem>	10	18	135	0,16
» »	<chem>Fc1ccc(cc1)COc2ccc(cc2)F</chem>	20	0,5	135	1,0
<chem>NaOc1ccc(cc1)C(C)(C)c2ccc(cc2)ONa</chem>	<chem>Clc1ccc(cc1)-N=N-c2ccc(cc2)Cl</chem>	40	6	160	0,26
То же	<chem>Fc1ccc(cc1)-N=N-c2ccc(cc2)F</chem>	40	<1	25—160	1,5
<chem>KOc1ccc(cc1)SO2c2ccc(cc2)OK</chem>	<chem>Clc1ccc(cc1)SO2c2ccc(cc2)Cl</chem>	20	29	150	0,2

Реакционная способность ароматических дигалоидопроизводных (см. табл. 13) определяется как характером активирующей группы, так и природой галоида: дифториды более реакционноспособны, чем дихлориды⁴⁰. В реакции можно использовать феноляты натрия и калия. Феноляты диана других металлов (Li, Ca, Mg) не пригодны из-за их нерастворимости в диметилсульфоксиде⁴⁰.

Из вышеизложенного видно, что многие типы тепло- и термостойких полимеров успешно получаются методом поликонденсации. При этом наибольшее значение имеют процессы неравновесной поликонденсации. Большинство из них — это реакции открытые и исследующиеся в последние годы. Несомненно углубленное изучение закономерностей таких реакций и вскрытие их механизма — задача ближайшего будущего.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии, «Наука», М., 1967.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Равновесная поликонденсация, «Наука», М., 1968.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Полиарилаты, «Наука», М., 1964.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомол. соед., 4, 339 (1962). Авт. свид. СССР 140990 (1961); Бюлл. изобр., 1961, № 17.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Пласт. массы, 1967, № 5, 21; ДАН, 181, 1393 (1968).
6. С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе, А. И. Мжельский, В. В. Коршак, Высокомол. соед., 11А, 27 (1969).
7. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. Г. Данилов, Л. А. Беридзе, С. Н. Салазкин, Высокомол. соед., 12Б, 129 (1970).
8. Р. С. Величкова, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев, С. Н. Ениколопян, ДАН, 174, 1091 (1967).
9. A. Dem's, J. Riepiel, E. Turska, Bull. Acad. Polonaise Sci., 13, 177 (1965).
10. Р. С. Величкова, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. И. Иванов, А. Р. Пономаренко, Н. С. Ениколопян, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 858.
11. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Р. С. Величкова, Л. Л. Решетникова, Там же, 1968, 1494.
12. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. А. Павлова, Л. В. Дубровина, Р. С. Величкова, Высокомол. соед., 11А, 16 (1969).

13. Г. С. Слонимский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Китайгородский, А. А. Аскадский, С. Н. Салазкин, Е. М. Белавцева, ДАН, **156**, 924 (1964); Высокомол. соед., **9A**, 402 (1967).
14. С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе, А. И. Мжельский, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, Серия хим., **1969**, 931.
15. P. W. Morgan, Condensation polymers: By interfacial and solution methods Inter. Publ. N.—Y., 1965.
16. Т. В. Фрунзе, В. В. Курашев, В. В. Козлов, Усп. химии, **30**, 593 (1961).
17. С. В. Виноградова, А. А. Васнев, В. В. Коршак, Высокомол. соед., **B9**, 522 (1967).
18. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев, Там же, **10A**, 1329 (1968).
19. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев, Т. И. Митайшвили, Там же, **11A**, 81 (1969).
20. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, В. И. Зайцев, Там же, **9A**, 653 (1967).
21. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Там же, **7**, 601 (1965).
22. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Химич. волокна, **1965**, № 4, 22.
23. G. M. Bowes, L. W. Frost, J. Polymer Sci., **1A**, 3135 (1963).
24. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Высокомол. соед., **8**, 809 (1966).
25. Е. С. Кронгауз, А. П. Супрун, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Е. С. Тамбовцева, Т. А. Дуброва, Там же, **9A**, 1369 (1967).
26. С. В. Виноградова, В. А. Васнев, В. В. Коршак, Т. И. Митайшвили, Там же, **11A**, 73 (1969).
27. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, В. И. Зайцев, Там же, **9A**, 658 (1967).
28. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, А. В. Иванов, С. С. Петис, Е. П. Краснов, Г. А. Кузнецова, А. Г. Ушакова, Пласт. массы, **1967**, № 6, 25.
29. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомол. соед., **7**, 772 (1965).
30. В. С. Якубович, Н. Н. Вознесенская, Г. И. Брая, И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, А. Н. Праведников, А. Я. Якубович. Там же, **9A**, 1973 (1967).
31. П. М. Валецкий, А. С. Лебедева, Хим. и технол. полимеров, **1967**, № 3, 52.
32. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Л. М. Гильман, Высокомол. соед., **10A**, 1389 (1968).
33. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. С. Выгодский, Л. В. Бойко, Изв. АН СССР, серия хим., **1967**, 2267.
34. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Б. Н. Юдин, Там же, **1968**, 1405.
35. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Авт. свид. СССР 171552 (1964), Бюлл. изобр., **1965**, № 11; Авт. свид. 215493 (1966), Бюлл. изобр. **1968**, № 13; авт. свид. 198644 (1966), Бюлл. изобр. **1967**, № 14.
36. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Изв. АН СССР, серия хим., **1969**, 439.
37. Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Б. В. Локшин, Высокомол. соед., **9A**, 87 (1967).
38. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Д. Р. Тур, Там же, **10B**, 396 (1968).
39. A. S. Hey, Adv. Polymer Sci., **4**, 496 (1967).
40. R. N. Johnson, A. G., Farnham, R. A. Clendinning, W. F. Hale, C. N. Meggitt, J. Polymer. Sci., **A1**, 5, 2375 (1967).
41. W. F. Hall, A. G. Farnham, R. N. Johnson, R. A. Clendinning, Там же, **A1**, 5, 2399 (1967).
42. R. N. Johnson, A. G. Farnham, Там же, **A1**, 5, 2415 (1967).

Институт элементоорганических
соединений АН СССР, Москва