

УДК 541.61

## НОВОЕ В ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ МЕТОДАХ СИНТЕЗА ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ

*С. В. Виноградова и В. В. 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 десятилетие в связи с возросшими требованиями к полимерным материалам со стороны ряда отраслей новой техники большое внимание привлекают полимеры, обладающие повышенной тепло- и термостойкостью. Под термостойкостью 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 термостойких 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.

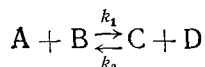
До недавнего времени поликонденсационные процессы, в противоположность полимеризации, не подразделяли на различные типы. Когда накопился и был обобщен достаточно большой экспериментальный материал по различным полимеризационным процессам, четко выявились такие его типы, как радикальная, катионная, анионная, ионно-координационная полимеризации, 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 равно-

весной и неравновесной поликонденсации, различающиеся по характеру своих реакций<sup>1, 2</sup>.

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 происходить 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 термостойких полимеров. Детально рассмотреть их все в данной статье не представляется возможным.

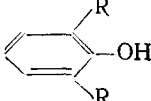
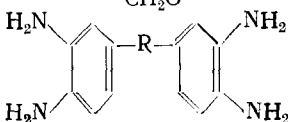
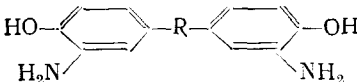
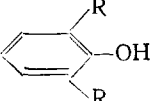
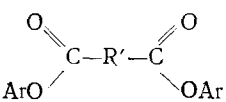
Рассмотрим некоторые из реакций, указанных в табл. 1.

Одними из тепло- и термостойких классов полимеров, на который в последнее десятилетие обращено большое внимание, являются гетероцепные сложные полиэфиры двухатомных фенолов — полиарилаты. Наиболее интересным комплексом свойств обладают полиарилаты ароматических дикарбоновых кислот<sup>3</sup>. В табл. 2 приведены данные по температурам размягчения и термостойкости некоторых из этих полимеров, которые показывают, что это весьма тепло- и термостойкие высокомолекулярные соединения<sup>4-7</sup>.

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 кислот<sup>3</sup>. Применение такого активного кислотного агента открыло возможность успешного

ТАБЛИЦА 1

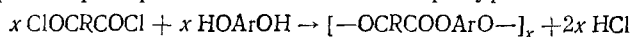
Примеры исходных веществ, используемых в неравновесной поликонденсации и тип получаемых при этом полимеров

Первый компонент	Второй компонент	Тип образующегося соединения
$\text{ClOOCR'COCl}$ $\text{ClO}_2\text{SR'SO}_2\text{Cl}$ $\text{RPOCl}_2$ $\text{ClOOCR'COCl}$ $\text{ClO}_2\text{SR'SO}_2\text{Cl}$ $\text{ClOCOR'OCOC}$ $\text{ClOOCR'COCl}$ $\text{ClO}_2\text{SR'SO}_2\text{Cl}$ $\text{NaOArONa}$  $\text{NaOArONa}$ $\text{HArH}$ $\text{C}_6\text{H}_6$ $\text{HOOCR'COOH}$ $\text{HC}\equiv\text{CH}$ $\text{CH}_2\text{O}$  	$\text{HOArOH}$ $\text{HOArOH}$ $\text{HOArOH}$ $\text{H}_2\text{NR'NH}_2$ $\text{H}_2\text{NR'NH}_2$ $\text{H}_2\text{NR'NH}_2$ $\text{HOOCR'COOH}$ $\text{HArH}$ $\text{XArX}$  $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$ $\text{ClRCl}$ $\text{C}_6\text{H}_6$ $\text{H}_2\text{NNH}_2$ $\text{HC}\equiv\text{CH}$ $\text{HArOH}$  $\text{ClOOCR'COCl}$	Полиарилат Полисульфонат Полифосфонат Полиамид Полисульфонамид Полиуретан Полиангидрид Полиариленсульфон Полиэфир (простой) Полиэфир (простой) Полиэфиросульфон Полиариленалкил Полифенилен Полиаминотриазол Полиин (карбин) 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 термостойких высокоплавленных полимеров, поскольку позволяет осуществлять поликонденсацию до высокой степени завершенности процесса без разложения образующегося полимера: ведь для многих термостойких 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 термостойких 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:

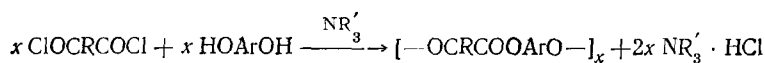
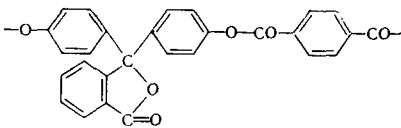
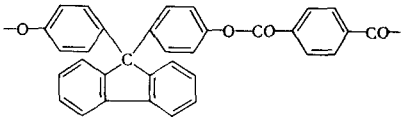
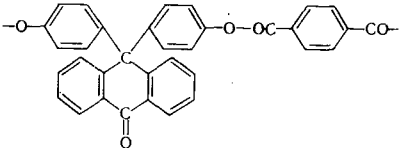
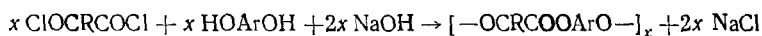


ТАБЛИЦА 2

## Полиарилаты

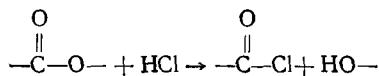
Повторяющееся звено	Температура размягчения, °С (из термо-механической кривой)	Температура начала разложения, °С (инертная среда)
	340	350—360
	350	350—360
	360	350—360

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



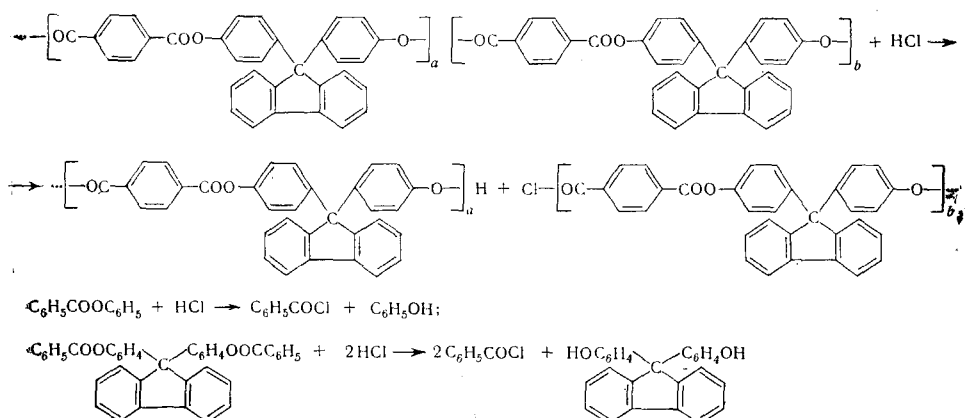
До недавнего времени поликонденсацию хлорангидридов дикарбоновых кислот с *бис*-фенолами, проводимую при повышенной температуре, автоматически относили к равновесным поликонденсационным процессам. Однако исследование, проведенное в последние годы в ИНЭОС АН СССР совместно с лабораторией кинетики полимеризационных 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 дибензоат 9,9-*бис*-(4-оксифенил)флуорена и фенилбензоат<sup>8</sup>. Реакции проводили при 220° в среде дитолілметана в токе сухого хлористого водорода, а также под давлением, обеспечивающим наличие в реакционной смеси определенного количества хлористого водорода.

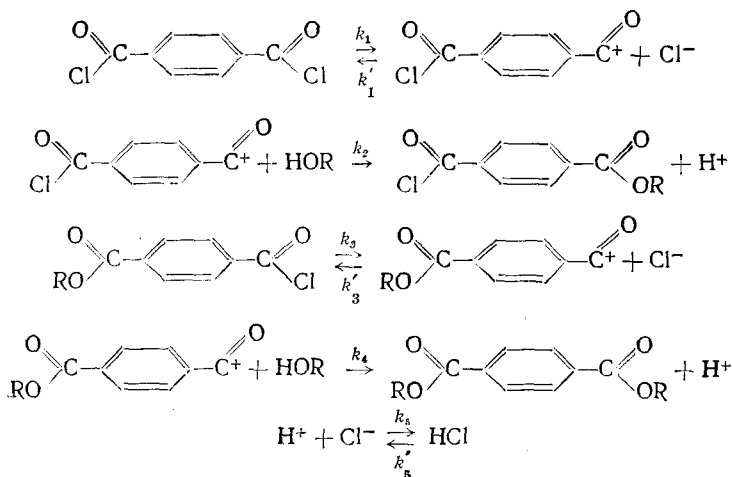
Оказалось, что при нагревании 1 М растворов полимера в незамкнутой системе в токе сухого хлористого водорода в течение 5 часов при 220° молекулярный вес полимера остается неизменным. При нагревании в тех же условиях фенилбензоата и дибензоата дифенилфлуорена в реакционной смеси не было обнаружено ни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



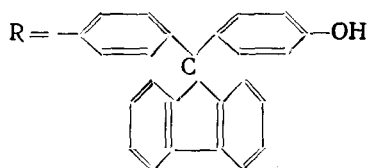
Определение же константы равновесия фенолбензоата с хлористым водородом в замкнутой системе показало, что при 40° она составляет  $2,35 \cdot 10^{-4}$ , а при 220°  $4,48 \cdot 10^{-3}$ . Величины примерно того же порядка были найдены и польскими исследователями при изучении равновесия реакции 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана с его бис-хлорформиатом в нитробензоле при 60, 80 и 100°<sup>9</sup>.

Известно, что для процессов равновесной поликонденсации константа равновесия составляет обычно несколько единиц. Таким образом, вышеприведенные данные показывают, что при взаимодействии хлорангидридов дикарбоновых кислот с бис-фенолами равновесие сильно сминуто 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 дитоллиметана, динила и нитробензола<sup>10</sup>. 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



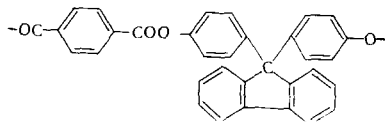
или остаток макромолекулы.

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

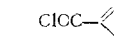
Несмотря на то, что поликонденсация хлорангидридов дикарбоновых кислот с *бис*-фенолами, как было отмечено выше, является в отношении низкомолекулярного продукта поликонденсации — хлористого водорода необратимым процессом, в этом процессе, вследствие того, что он проводится при повышенной температуре, 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		ClCC—  —COCI		изофталевая к-та	
	аргон	HCl	аргон	HCl	аргон	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 дитоллиметане при 220°.

зультаты деструкции *поли-9,9-бис-(4-оксифенил)флуорентерефталата* различными химическими агентами, из которых видно, что полиарилаты подвержены обменным реакциям<sup>11</sup>. 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-

весагового распределения полиарилатов (см. табл. 4) в результате обменных, деструктивных реакций, протекающих при проведении поликонденсации при нагревании<sup>12</sup>.

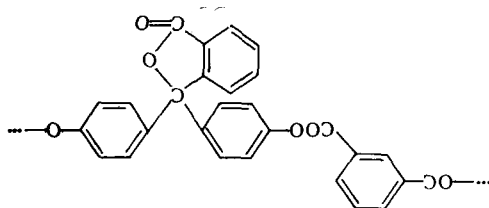
ТАБЛИЦА 4

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
<chem>ClOC-C6H4-COCl</chem>	20	Ar	1,45

Весьма интересные результаты были получены в ИНЭОС АН СССР при исследовании влияния на синтез термостойких полиарилатов природы реакционной среды. В частности, было установлено, что физико-механические свойства полиарилата изофталевой кислоты и фенолфтаleineна, так называемого полиарилата Ф-1, заметно изменяются в зависимости от растворителя, в котором проводили поликонденсацию<sup>13</sup>.

Химическое строение полиарилатов фенолфтаleineна и ароматических дикарбоновых кислот:



обуславливает высокую жесткость макромолекул. Поэтому при синтезе полиарилатов фенолфтаleineна в дитоллиметане, 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 фенолфтаleineна, синтезированного в дитоллиметане глобулярный тип надмолекулярной структуры. При синтезе же полиарилатов фенолфтаleineна в хороших растворителях, например,  $\alpha$ -хлорнафталина или нитробензола преимущественно синтезируются развернутые (вытянутые) макромолекулы. В результате этого возникают соответствующие пачки макромолекул и другие фибриллярные 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. 5<sup>13</sup>.

Таким образом, при синтезе полимеров с жесткими цепями макромолекул, которые, кстати, свойственны многим термостойким 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	
	дитолилметан	$\alpha$ -хлорнафталин
Надмолекулярная структура	глобулярная	фибриллярная
Молекулярный вес	28 000	28 000
Температура размягчения, °C	270	290
Прочность на разрыв, кг/см <sup>2</sup>	640	740
Удлинение при разрыве, %	10—20	80
Удельная ударная вязкость, кгсм/см <sup>2</sup>	2—3	10

самого синтеза. При синтезе терmostойких 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 кристаллизации<sup>14</sup>. Из табл. 6 видно, что варьирова-

ТАБЛИЦА 6

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

Условия поликонденсации			$\eta_{пр}$ , дл/г (Ф-ТХЭ)*	Температура размягчения, °C (в капилляре)	Органические в-ва, растворяю- щие полимер	Структура
°C	Продол- житель- ность, часы	Среда				
220	11—12	Совол	0,42	не плавится, темнея при 450°	смесь фенола с ТХЭ	кристалличес- кая
220	10	$\alpha$ -Хлор- нафталин	0,90	То же	То же	То же
250	5	То же	1,70	380—400	трикрезол, ТХЭ, дихлор- этан, CCl <sub>3</sub> H, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , дио- ксан, 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, сказывается на его свойствах<sup>14</sup>. 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.

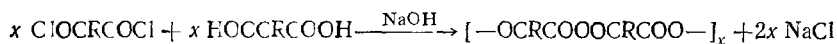
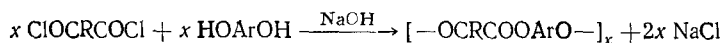
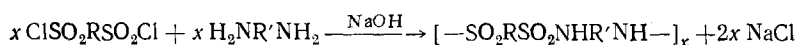
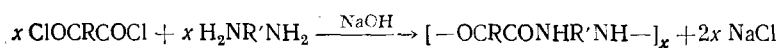
На примере полиарилатов мы рассмотрели один из случаев неравновесной поликонденсации, приводящей к получению тепло- и терmostойких полимеров, когда процесс осуществляется при нагревании в среде органического растворителя. Ниже мы еще вернемся к некоторым случаям синтеза терmostойких полимеров в среде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

В последнее десятилетие при синтезе терmostойких 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<sup>15, 16</sup>. 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 термостойких полимеров, синтезируемых этим методом, довольно широк. Это — термостойкие полиамиды, полиарилаты, полиангидриды, полисульфонамиды, полиамидоарилаты и др., главным образом на основе соединений с ароматическими ядрами в молекулах:



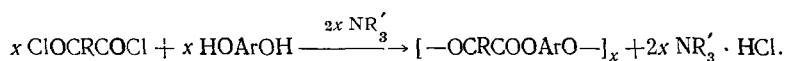
Весьма интересен так называемый метод низкотемпературной поликонденсации в растворе. Следует сразу же оговориться, что когда неравновесную поликонденсацию, в том числе и низкотемпературную, осуществляют в среде органического растворителя могут быть различные варианты: а) и исходные вещества и образующийся 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 термостойких 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.

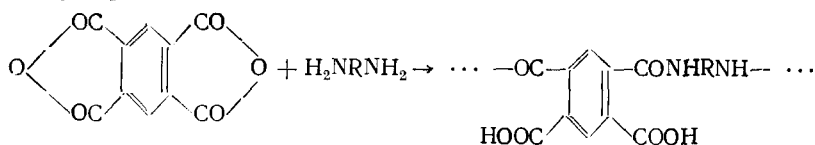
Проведение поликонденсации в растворе при низкой температуре, комнатной или при весьма незначительной, порядка 50°, оказалось возможным, благодаря применению активных исходных веществ — типа хлорангидридов, ангидридов кислот и благодаря использованию специальных реакционных сред или активаторов.

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

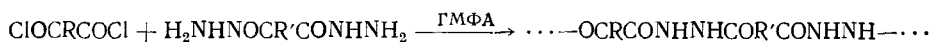
с бис-фенолом при комнатной температуре или при незначительном нагревании до  $\sim 50^\circ$  за счет проведения реакции в присутствии третичного амина: 15, 17–49



Полиамидирование хлорангидридов дикарбоновых кислот с диаминами успешно протекает в среде амидного растворителя, например диметилацетамида<sup>20–22</sup>. При двухстадийном методе синтеза таких тепло- и термостойких полимеров, как полиимиды первую стадию реакции образования высокомолекулярной полиамидокислоты успешно осуществляли в таких растворителях, как диметилацетамид, диметилформамид, диметилсульфоксид<sup>23, 24</sup>:

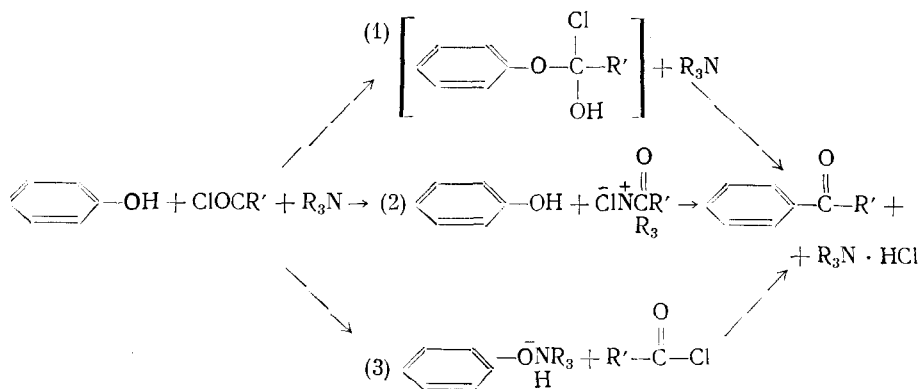


При двухстадийном методе синтеза полиоксадиазолов хорошие результаты получаются проведением первой стадии реакции, сопровождающейся образованием полигидразида, в условиях низкотемпературной поликонденсации в среде гексаметилфосфорамида<sup>25</sup>:



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<sup>15</sup>: 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)<sup>17</sup>. 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 полимер<sup>18</sup>. В этом случае после первой минуты поликонденсации выход полиарилата (по мере образования полимер 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 факторы<sup>26</sup>. Полимеры наибольшего молекулярного веса получают, 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 термостой-

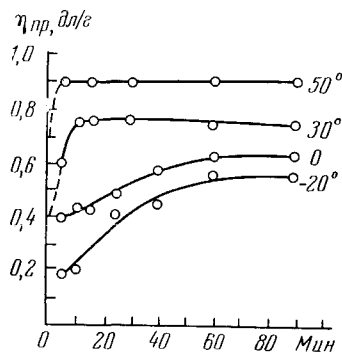
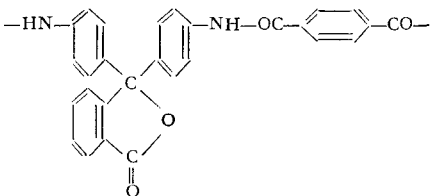
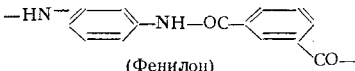
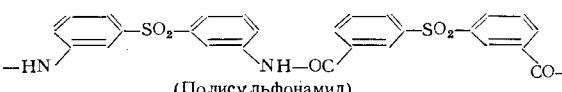


Рис. 1. Изменение приведенной вязкости раствора полиарилата Ф-2 в тетрагидрофуране во времени при разных температурах поликонденсации

ких ароматических полиамидов, таких например, как полифениленизофталамида<sup>21, 22</sup>, полиамидов на основе анилинфталейна, анилинфлуорена и др.<sup>27</sup> В табл. 7 в виде примера приведены некоторые из этих полиамидов, полученные в ИНЭОС АН СССР и Соколовым с сотр.<sup>28</sup>

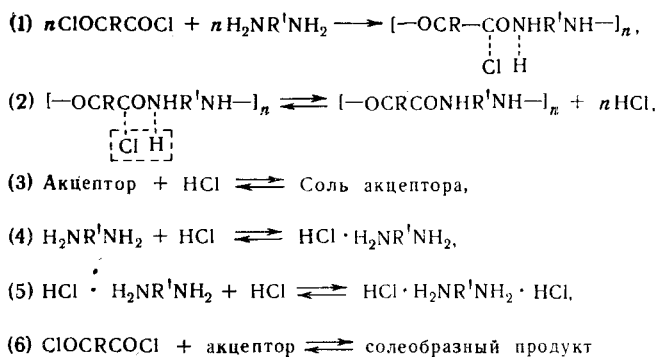
ТАБЛИЦА 7

## Ароматические полиамиды

Полимер	Температура размягчения,* °С	Температура начала потери веса на воздухе, °С
	390	450
 (Фенилон)	280	—
 (Полисульфонамид)	278	—

\* Определена из термомеханических кривых.

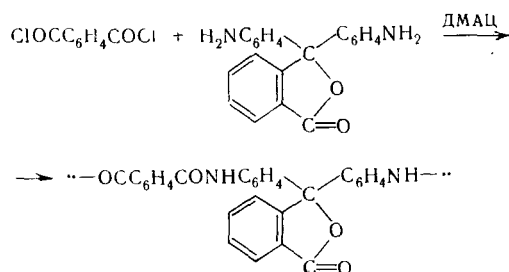
При поликонденсации хлорангидридов дикарбоновых кислот с диаминами в растворе возможно протекание нескольких конкурирующих реакций, выражаемых уравнениями<sup>15, 20</sup>:



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 анилинфталейном<sup>20</sup> при  $-30^\circ$  заканчивается за несколько минут:



Конечно, скорость реакции при низкотемпературной поликонденсации определяется во многом химической природой исходных веществ. Так, например, согласно данным Соколова с сотр.<sup>28</sup>, для образования полиамида из изофталевой кислоты и диаминодифенилсульфона низкотемпературной конденсацией требуется  $\sim 30$  мин., а в случае поли-*m*-фенилизофталамида  $\sim 1$  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	$\eta_{\text{пр}}$ , дл/г	Примечание
хлорангидрид кислоты	диамин			
Изофталевой	Анилинфталейн	ДМАЦ *	1,14	В реакцию введен твердый хлорангидрид
То же	То же	ДМФА **	Полимер не образуется	То же
» »	» »	ДМАЦ	0,22	Хлорангидрид введен в реакцию в <i>p</i> -ре ДМАЦ
Терефталевой	» »	ДМАЦ	1,45	В реакцию введен твердый хлорангидрид
Изофталевой	<i>m</i> -Фенилендиамин	То же	1,52	То же
То же	<i>p</i> -Фенилендиамин	» »	1,60	» »
» »	<i>m</i> -Фенилендиамин	» »	0,40	Хлорангидрид введен в реакцию в <i>p</i> -ре ДМАЦ
» »	То же	ДМФА	0,08	В реакцию введен твердый хлорангидрид

\* ДМАЦ — диметилацетамид.

\*\* ДМФА — диметилформамид.

к раствору диамина в диметилацетамиде, так как при этом, по-видимому, удастся избежать или ослабить ряд нежелательных побочных процессов, которые стимулируются амидным растворителем<sup>20, 22, 24</sup>.

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 преобладают над основным процессом<sup>29</sup>.

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

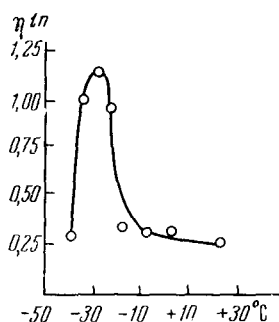
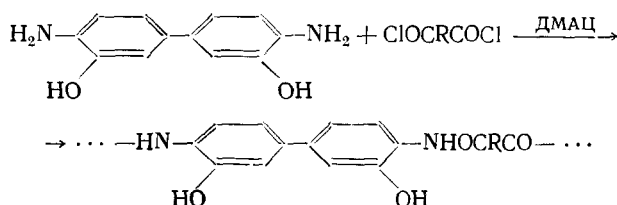


Рис. 2. Изменение вязкости полиамида из хлорангидрида изофталевой кислоты и анилинфталена от температуры поликонденсации

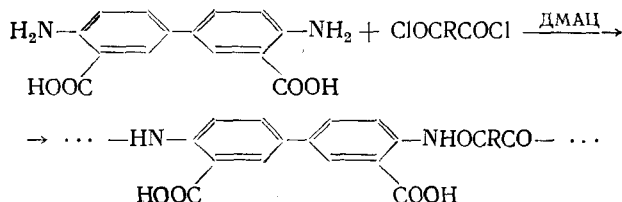
хлорангидрида изофталевой кислоты с анилинфталеном в среде диметилацетамида образование наиболее высокомолекулярного полимера происходит при  $-30^{\circ}$ <sup>20</sup>. Согласно данным Савинова и Соколова<sup>22</sup> поли-*m*-фениленизофталамид наиболее высокого молекулярного веса при проведении реакции в диметилацетамиде образуется при  $0^{\circ}$ . Наиболее высокомолекулярные полиамиды из хлорангидрида терефталевой кислоты и транс-2,5-диметилпиперазина при проведении поликонденсации в хлороформе, по данным Моргана<sup>15</sup>, получают при комнатной или более низкой температуре.

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

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



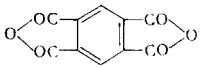
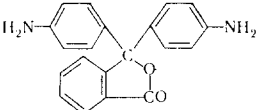
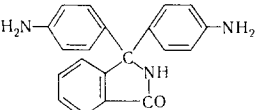
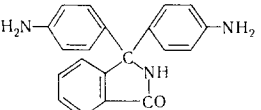
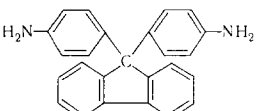
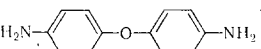
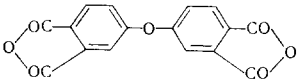
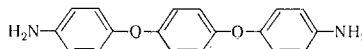
а также из 4,4'-диамино-3,3'-дифенилдикарбоновой кислоты и хлорангидрида:



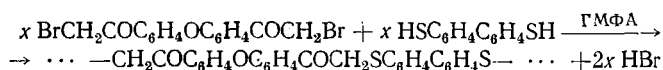
По-видимому, повышение температуры реакции, приводящее к увеличению скорости основной реакции, целесообразно в случае таких менее реакционноспособных диаминов, как диокси- и дикарбоксидиамины. При осуществлении же поликонденсации еще менее реакционноспособ-

ТАБЛИЦА 9

## Синтез полиимидов методом одностадийной поликонденсации в растворе

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

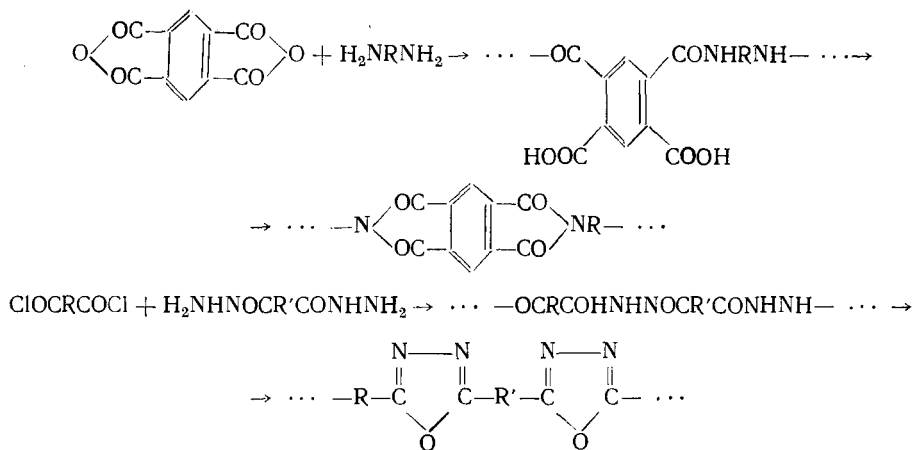
ных 4,4'-дибромдиацетилдифенилоксида с 4,4'-димеркаптодифенилом в гексаметилфосфорамиде



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

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 единственно 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 полиимидов; полигидразидов — в случае полиоксадиазолов, которые затем уже в изделиях путем циклодегидратации превращаются в полимеры циклоцепного строения:



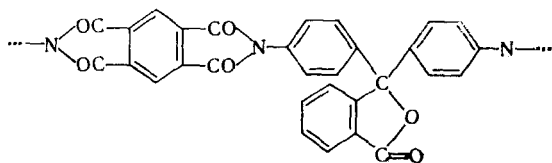
Наряду с очевидным достоинством этого метода, например в случае полиимидов, позволяющего получать изделия из неплавких и нерастворимых, в большинстве случаев на конечной стадии полимеров, ему присущи и определенные недостатки, а именно: 1) трудность получения высокомолекулярных полиимидов в блоке или 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 ИНЭОС АН СССР путем использования для синтеза полиимида исходных соединений, содержащих центральный углеродный



атом в составе объемистой циклической группировки, были найдены пути получения термостойких растворимых полиимидов<sup>32-35</sup>.

Растворимость таких полиимидов, в частности полиимидов анилин-фталена:



и устойчивость их при высоких температурах в ряде растворителей позволили найти иной метод их синтеза — одностадийной, высокотемпературной поликонденсации в растворе<sup>31, 34</sup>.

При синтезе такого полиимиды высокотемпературной полициклизацией в нитробензоле вначале образуется амидокислота, которая будучи нерастворимой в реакционной среде, выпадает из нее. Последующая же реакция полимерообразования (полициклизация) идет при 160—210°, сопровождающаяся количественным переходом нерастворимой амидокислоты в растворимый полиимид. При таком способе синтеза полиимидов отпадают трудности, связанные с деградацией полиамидокислот и полиимидов и становится ненужной обработка в вакууме полиимидных изделий при высоких температурах.

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

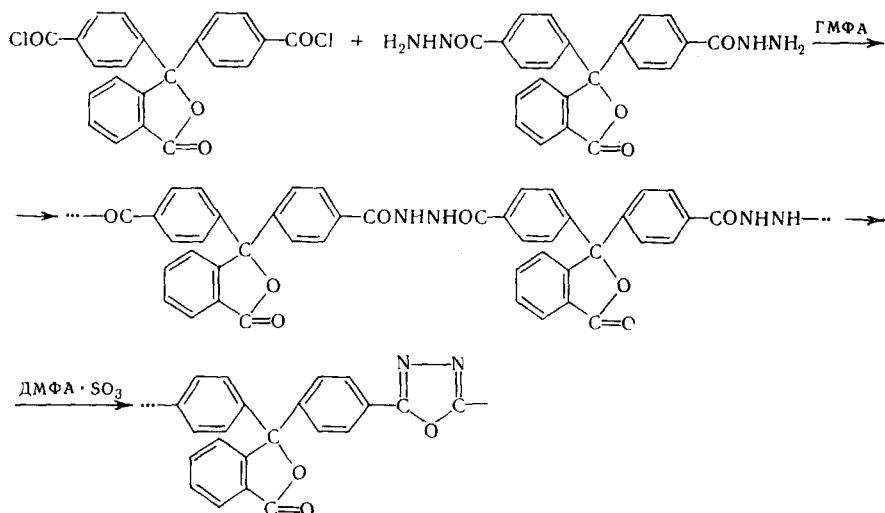
Остановимся кратко еще на одном классе тепло- и термостойких полимеров циклопентного строения — полиоксадиазолах. В табл. 10 для иллюстрации приведены температуры размягчения и начала разложения некоторых полиоксадиазолов<sup>36, 37</sup>. Синтез полиоксадиазолов можно осу-

ТАБЛИЦА 10

Поли-1,3,4-оксадиазолы

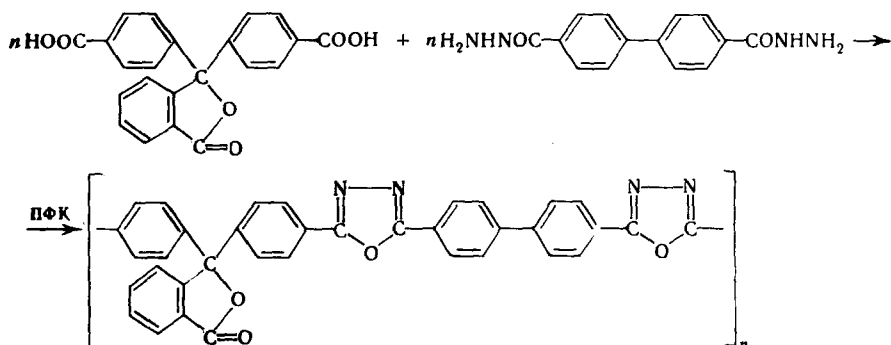
Структура элементарного звена	Температура размягчения, °С	Температура начала разложения на воздухе, °С
	390	400 (3°/мин.)
	390	450 (3°/мин.)
	370	420 (10°/мин.)
	не размягч. до разлож.	450 (10°/мин.)

ществлять двухстадийным способом и в одну стадию. При двухстадийном методе синтеза полиоксадиазола, в частности на основе 4,4'-дикарбоксидифенилоксида, Коршак, Кронгауз и Русанов получали<sup>25</sup> хорошие результаты, проводя первую стадию поликонденсации хлорангидрида 4,4'-дикарбоксидифенилоксида 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'-дифенилфталиддикарбоновой кислоты:



было показано, что циклодегидратацию полигидразидов можно успешно осуществить при атмосферном давлении в значительно более мягких условиях, а именно в течение 5 часов при  $100^\circ$ , если в качестве циклодегидратирующего агента применить комплекс растворителя амидного типа, например диметилформамида или диметилацетамида с серным ангидридом<sup>36, 38</sup>.

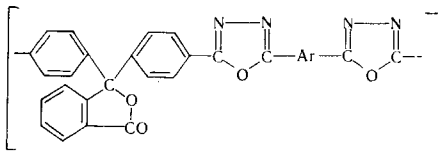
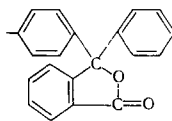
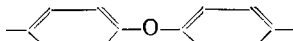

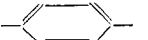
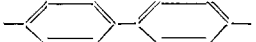
Было отмечено, что синтез полиоксадиазолов можно осуществлять и одностадийно. Для этого проводят процесс в полифосфорной кислоте. Проведенное таким путем исследование синтеза растворимых полиоксадиазолов на основе 4,4'-дифенилфталиддикарбоновой кислоты показало, что при этом получают очень хорошие результаты. 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.

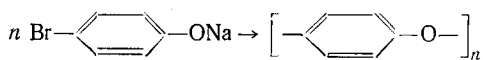
В табл. 11 приведены результаты синтеза полиоксадиазолов на основе 4,4'-дифенилфталиддикарбоновой кислоты различными методами. Из них видно, что при проведении поликонденсации в полифосфорной кислоте получают высокомолекулярные полимеры<sup>36</sup>.

ТАБЛИЦА 11  
Приведенные вязкости полиоксадиазолов, полученных различными методами

<div style="text-align: center;">  </div>	η <sub>пр</sub> 0,5% раствора полимера в смеси ТХЭ:Ф-3:1, дл/г		
	термическая циклодегидра- тация поли- гидразидов	химическая цикло- дегидратация по- лигидразидов в присутствии ДМФА·О <sub>3</sub>	Поликон- денсация в ПФК
	0,67	0,55	3,00
	1,10	0,90	3,50
	0,70	0,60	1,00
	0,58	0,70	1,90
	0,89	0,80	4,75

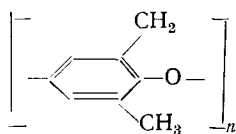
В последние годы большой прогресс был достигнут и в области синтеза ароматических простых полиэфиров и полисульфонов. Несмотря на то, что по сравнению с ароматическими полиамидами, полиэфирами и, тем более полимерами циклоцепного строения, это, конечно, значительно менее термостойкие материалы, тем не менее они имеют ценный комплекс свойств и являются довольно термостойкими полимерами в ряду гетероцепных 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:



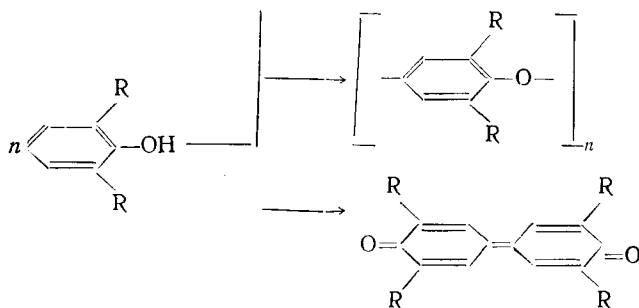
В качестве катализатора используется хлористая медь в сочетании с различными органическими основаниями (пиридин, N,N-диметилформамид, N,N-диметилацетамид). Реакцию проводят при 200° тщательно исключая кислород и влагу в диметоксибензоле, нитробензоле или бензофеноне. Судя по тому, что полученный полимер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

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



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

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

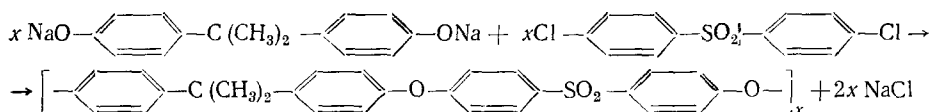


В случае 2,6-диметилфенола процесс протекает легко с образованием полимера высокого молекулярного веса, выход же побочного продукта очень невелик. Вообще, образование полимеров такого типа окислительной дегидрополиконденсацией протекает успешно, если заместители в *o*-положении малы.

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 температура<sup>39</sup>.

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 электроотрицательных заместителей<sup>40-42</sup>. 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. Теплостойкость 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 апротонных растворителях, среди которых наиболее эффективными оказались диметилсульфоксид и сульфолан (1,1-диоксидтетрагидротиофен). По-видимому, 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 реакции<sup>40</sup>.

ТАБЛИЦА 12

Синтез полисульфона на основе 4,4'-дихлордифенилсульфона

Соль диана	Растворитель	Продолж. реакции, часы	Т-ра реакции, °С	$\eta_{\text{пр}}$ 0,2 г/100 мл $\text{CCl}_3\text{H}$	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 *бис*-фенолов с дигалоидопроизводными, как отметили Джонсон с сотр.<sup>40</sup>, 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 *бис*-фенола и силы электроотрицательной группы в дигалоидопроизводном. Реакционная способность *бис*-фенолов, очевидно, изменяется обратно пропорционально их кислотности.

Так, феноляты щелочных металлов диоксидифенилсульфона — сравнительно кислого *бис*-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			$\eta_{\text{пр}}^{\#}$ дл/г
		конц. р-ра, %	про- долж. реакции, часы	т-ра реакции, °С	
$\text{NaO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{ONa}$	$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	20	4	135	0,71
То же	То же	40	1	160	1,35
$\text{KO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OK}$	$\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F}$	20	0,5	25—145	0,94
То же	$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	10	18	135	0,16
> >	$\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F}$	20	0,5	135	1,0
$\text{NaO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{ONa}$	$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	40	6	160	0,26
То же	$\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F}$	40	<1	25—160	1,5
$\text{KO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OK}$	$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	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 дихлориды<sup>40</sup>. В реакции можно использовать феноляты натрия и калия. Феноляты диана других металлов (Li, Ca, Mg) не пригодны из-за их не растворимости в диметилсульфоксиде<sup>40</sup>.

Из вышесказанного видно, что многие типы тепло- и термостойких полимеров успешно получают 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

- В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии, «Наука», М., 1967.
- В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Равновесная поликонденсация, «Наука», М., 1968.
- В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Полиарилаты, «Наука», М., 1964.
- В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомол. соед., 4, 339 (1962). Авт. свид. СССР 140990 (1961); Бюлл. изобр., 1961, № 17.
- В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Пласт. массы, 1967, № 5, 21; ДАН, 181, 1393 (1968).
- С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе, А. И. Мжельский, В. В. Коршак, Высокомол. соед., 11А, 27 (1969).
- В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. Г. Данилов, Л. А. Беридзе, С. Н. Салазкин, Высокомол. соед., 12Б, 129 (1970).
- Р. С. Величкова, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев, С. Н. Ениколопан, ДАН, 174, 1091 (1967).
- A. Doms, J. Pieniazek, E. Turska, Bull. Acad. Polonaise Sci., 13, 177 (1965).
- Р. С. Величкова, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. И. Иванов, А. Р. Пономаренко, Н. С. Ениколопан, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 858.
- С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Р. С. Величкова, Л. Л. Решетникова, Там же, 1968, 1494.
- 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., **Б9**, 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. Bower, 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. Дубова, 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. Кузнецов, 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. Merriam, 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