

УДК 547.914.3

СОВМЕСТНАЯ НЕРАВНОВЕСНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ В ГОМОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

B. A. Васнецов и С. И. Кучанов

Рассмотрены теоретические и экспериментальные данные о составе и строении (микрогетерогенности) сополимеров, получаемых неравновесной сополиконденсацией в гомогенных системах. На примере интербиполиконденсации показано влияние на состав и микрогетерогенность сополимеров относительных активностей сомономеров, реакционных способностей первой и второй групп интермономера, последовательности и продолжительности введения исходных соединений в зону реакции и других факторов. Проведено сравнение имеющихся в литературе экспериментальных данных с результатами расчетов, выполненных на основе количественной теории совместной гомогенной поликонденсации.

Библиография — 57 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2194
II. Классификация процессов гомогенной неравновесной сополиконденсации и способы количественного описания сополимеров	2196
III. Исходные соединения	2197
IV. Теория неравновесной сополиконденсации в гомогенных системах	2201
V. Применение ЯМР-спектроскопии высокого разрешения для анализа поликонденсационных сополимеров	2206
VI. Экспериментальные данные о составе и строении сополимеров, получаемых неравновесной сополиконденсацией в гомогенных системах	2209
VII. Сопоставление теории с экспериментом	2217

I. ВВЕДЕНИЕ

К совместной поликонденсации относят поликонденсацию трех и более мономеров, если каждый из них в условиях данного процесса не способен конденсироваться самостоятельно. Когда такая конденсация возможна, например, если в качестве мономеров взяты окси- или аминокислоты, к сополиконденсации будут относиться также процессы с участием двух мономеров. Так как цепи поликонденсационных сополимеров содержат два или более типа элементарных звеньев, то они будут различаться друг от друга помимо степени полимеризации, также составом и строением (микрогетерогенностью). Важной задачей исследования сополиконденсации (так же, как, впрочем и сополимеризации) является установление количественных соотношений между активностями мономеров и условиями проведения процесса, с одной стороны, и характеристиками получаемого в ходе этого процесса сополимера, с другой. Однако, если для радикальной полимеризации указанная задача в основном была решена еще двадцать лет назад^{1,2}, то для сополиконденсации систематические исследования в этом направлении начались только в самые последние годы.

Возможно, это связано с тем, что на ранних этапах изучения поликонденсации в основном исследовались равновесные процессы. Известно^{3,4}, что для получения высокомолекулярных продуктов таким методом, не-

обходимо, во-первых, брать эквимолярную смесь мономеров и, во-вторых, проводить реакцию до конверсий, близких к 100 %. При этом способе проведения сополиконденсации весь исходный мономер после окончания реакции будет находиться в полимерных цепях и, следовательно, вопрос о составе здесь не возникает. Что касается композиционной неоднородности сopolимера, то распределение по составу продуктов равновесной сополиконденсации должно быть очень узким. Это обстоятельство, позволяющее с большой степенью точности считать все макромолекулы имеющими одинаковый химический состав, является специфическим для равновесной сополиконденсации и не имеет, вообще говоря, места при сополимеризации. В последнем процессе возможность возникновения большой композиционной неоднородности связана с тем, что на ранних стадиях может образовываться сополимер значительно обогащенный одним из мономеров, а на более поздних — другим. При равновесной сополиконденсации интенсивное протекание обменных реакций «перемешивает» составы отдельных макромолекул, устранивая таким образом указанную причину возникновения композиционной неоднородности, и приводит к хаотическому (статистическому) распределению звеньев в цепях сopolимеров. Следовательно, в результате равновесной сополиконденсации образуются макромолекулы со статистическим распределением звеньев, практически идентичные по составу, отвечающему составу исходной мономерной смеси. Отсюда ясно, что для равновесной сополиконденсации не возникает задачи определения зависимости статистических характеристик сopolимера от условий проведения процесса. Такая задача, однако, становится весьма актуальной для неравновесной сополиконденсации, характеризующейся отсутствием обменных и деструктивных реакций⁵. В этом случае весьма отчетливо проявляется разница между гомофазными и гетерофазными способами проведения процесса, химические реакции которых могут осложняться влиянием диффузии и адсорбции реагентов на поверхности раздела фаз. В соответствии с заглавием обзора нами будут рассматриваться только процессы гомогенной сополиконденсации как самые простые и наиболее систематически исследованные в теоретическом и экспериментальном отношении. Естественно, что всякое количественное описание макрокинетики гетерофазной сополиконденсации невозможно без предварительного установления общих закономерностей гомогенных процессов.

В данном обзоре не будут затронуты вопросы, связанные с молекулярно-весовым распределением и с молекулярными весами поликонденсационных сopolимеров. Это вызвано, с одной стороны, тем, что к настоящему времени отсутствуют надежные экспериментальные данные, позволяющие установить их однозначную количественную связь с активностями и условиями дозировки исходных соединений. С другой стороны, вследствие того, что неизвестны значения констант скоростей реакций обрыва цепи, невозможно сопоставить теоретически рассчитанные молекулярно-весовые распределения и молекулярные веса с наблюдаемыми экспериментально. Круг вопросов, рассматриваемых в данном обзоре (химический состав и строение цепей в макромолекулах сopolимеров) не зависит от побочных реакций, приводящих к обрыву цепи, а указанные характеристики сopolимеров будут определяться только соотношениями между константами скоростей реакций роста цепи.

В связи с развитием новых методов исследования высокомолекулярных соединений и, в частности, большим прогрессом, достигнутым в области применения метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР) высокого разрешения, появились возможности получения надежных количественных данных о составе и строении продуктов сополиконденсации.

Большая точность этого метода дает возможность, при наличии соответствующей теории, выявлять тонкие особенности кинетики формирования цепей сополимеров. Плодотворное применение метода ЯМР высокого разрешения к исследованию продуктов гомогенной сополиконденсации позволило, несмотря на относительно небольшое число работ в этой области, установить общие закономерности указанного процесса и в значительной степени стимулировало развитие его количественной теории.

II. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ГОМОГЕННОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ СОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ И СПОСОБЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПИСАНИЯ СОПОЛИМЕРОВ

Теоретически и экспериментально наиболее изучена линейная сополиконденсация соединений, содержащих не более двух функциональных групп. Простейшими, но в то же время обладающими всеми характерными особенностями, случаями линейной сополиконденсации, являются биполиконденсация и интербиполиконденсация. Первый случай, когда хотя бы одно из двух взятых для реакции исходных соединений способно в условиях данного процесса к самоконденсации, может реализовываться, например, при участии мономеров типа амино- или оксикислот. Более распространенным на практике является второй случай, когда в реакции участвуют три мономера A—R—A, B—S—B и C—I—C. Первые два из них, называемые сомономерами, между собой непосредственно не реагируют, но каждый конденсируется с третьим компонентом (интермономером).

Продукты интербиполиконденсации можно разделить на сополимеры одного или разных классов. Первые образуются из сомономеров с одинаковыми функциональными группами. Примером таких сополимеров являются смешанные полиамиды, синтезированные из двух диаминов и одного хлорангидрида дикарбоновой кислоты или из одного диамина и двух хлорангидридов дикарбоновых кислот. Для получения сополимеров второй группы необходимо брать сомономеры с разными функциональными группами. В качестве примера таких сополимеров можно назвать полиамидоэфиры, которые получаются при совместной поликонденсации диамина и гликоля с дикарбоновой кислотой.

Образующиеся в ходе интербиполиконденсации цепи будут иметь строение следующего типа ...—IRIRISIRI—..., при котором сомономерные звенья чередуются со звеньями интермономера. Для характеристики состава сополимера достаточно указать в нем долю звеньев одного из сомономеров P_R или P_S , тогда доля второго определится из очевидного равенства $P_R + P_S = 1$.

Для описания композиционной неоднородности продуктов совместной поликонденсации можно ввести функцию распределения макромолекул по размеру (числу полимерных звеньев) и составу. Эта функция по аналогии с молекулярно-весовыми распределениями (МВР) носит название размер — состав распределения (РСР).

Простейшей элементарной единицей, пригодной для описания строения цепей (микротерогенности) сополимеров служит триада. Различают гомотриады RIR, SIS и гетеротриады RIS. Для наиболее простого описания характера распределения звеньев R и S в цепи сополимера можно указать доли триад P_{RR} , P_{SS} и P_{RS} различных типов. Количественно неоднородность продуктов интербиполиконденсации оценивают коэффициентом микротерогенности K_m , который выражается через доли различных триад при помощи соотношения

$$K_m = \frac{P_{RS}}{P_{RS} + 2P_{RR}} + \frac{P_{RS}}{P_{RS} + 2P_{SS}} \quad (1)$$

Для смеси двух гомополимеров $P_{RS}=0$ и соответственно $K_m=0$, в то время как для регулярно чередующегося сополимера $P_{RR}=P_{RS}=0$, чему отвечает значение $K_m=2$. Между этими двумя крайними случаями, соответствующими полностью упорядоченному расположению звеньев в макромолекулах, лежат все возможные значения коэффициента микротерогенности, причем статистическому (то есть наиболее разупорядоченному) распределению отвечает $K_m=1$. Следовательно, по абсолютной величине отклонения K_m от единицы можно количественно судить о степени упорядоченности распределения звеньев в сополимере, а по тому в какую сторону наблюдается это отклонение — о склонности остатков мономеров либо к регулярному чередованию в цепях ($K_m>1$), либо (когда $K_m<1$) к образованию длинных блоков обоих сомономеров. Показано⁶, что для достаточно высокомолекулярного сополимера, большая часть молекул которого состоит из многих блоков, с помощью соотношений

$$P_R = P_{RR} + \frac{P_{RS}}{2}, \quad P_S = P_{SS} + \frac{P_{RS}}{2}, \quad L_R = \frac{2P_R}{P_{RS}}, \quad L_S = \frac{2P_S}{P_{RS}} \quad (2)$$

через доли различных триад определяются состав сополимера и средние значения длин блоков L_R и L_S . В этом случае формула (1) принимает особенно наглядный вид

$$K_m = \frac{1}{L_R} + \frac{1}{L_S} \quad (3)$$

Другой, более детальный, но в то же время более сложный для экспериментальной проверки способ описания микротерогенности продуктов сополиконденсации, заключается в нахождении функции распределения блоков различных сомономерных звеньев по их длинам.

III. ИСХОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Реакционная способность бифункциональных мономеров

В настоящее время распространена точка зрения, согласно которой одним из основных факторов, влияющих на состав и строение сополимеров, получаемых неравновесной поликонденсацией, является относительная реакционная способность сомономеров^{7, 8}. Очевидно, что этот вопрос тесно связан с проблемой постоянства реакционной способности функциональных групп полифункциональных мономеров. Такого рода постоянство, как правило, постулируется при теоретическом рассмотрении различных аспектов поликонденсационных процессов⁹. Однако в настоящее время не вызывает сомнения, что реакционная способность функциональных групп многих мономеров меняется в ходе процесса^{4, 5}.

Сравнительно недавно появился ряд работ, в которых реакционная способность некоторых ароматических исходных соединений, широко используемых в неравновесной поликонденсации, оценивается по величине плотности p -электронов на соответствующем атоме функциональной группы: у ди- и тетрааминов на атоме азота NH_2 -группы^{10, 11}, у бисфенолов на атоме кислорода OH -группы¹² и у хлорангидридов дикарбоновых кислот на атоме углерода $COCl$ -группы¹³.

Предварительное заключение об активности хлорангидридов дикарбоновых кислот получают с помощью спектров ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР). Было установлено, что частота атома хлора в $COCl$ зависит от изменения электронной плотности в карбонильной группе¹⁴. Удобным критерием способности бисфенольного и диаминного компонента участвовать в поликонденсационном процессе являются

кислотно-основные свойства их функциональных групп: фенольных^{15, 16} или аминных^{17, 18}. Соколова и Соколов¹⁹ предлагают использовать термохимический метод для быстрой оценки активности хлорангидрида дикарбоновой кислоты, принцип которого заключается в определении теплового эффекта взаимодействия данного мономера с растворителями.

Не требует особого доказательства, что с помощью способов, рассмотренных выше, можно получить лишь предварительное, достаточно качественное, представление о реакционной способности мономера. Так, с одной стороны, изменение какой-нибудь характеристики, например, показателя кислотности бисфенолов, в одних случаях может сопровождаться увеличением активности мономеров, в других — ее уменьшением¹⁵. С другой стороны, известно, что большее или меньшее влияние полярных эффектов на реакционную способность одной и той же функциональной группы существенно зависит от различных факторов: типа реакции, ее механизма, природы растворителя, температуры и др.²⁰.

Более совершенным методом решения указанных проблем являются кинетические исследования реакций бифункциональных мономеров сmonoфункциональными соединениями, которые проводят в условиях, близких к условиям поликонденсации. Примером такой реакции является ацилирование фенолов хлорангидридом терефталевой кислоты в присутствии триэтиламина (см. табл. 1):

ТАБЛИЦА 1

Результаты кинетического исследования реакции хлорангидрида терефталевой кислоты с фенолами в присутствии триэтиламина в диоксане при 30°²¹

№ № пп	Y—  —OH где Y	$2k^1$ $\frac{k^2}{\alpha^2 \cdot M^2 \text{ сек.}}$	k^2	$\frac{k^1}{k^2}$			№ № пп	Y—  —OH где Y	$2k^1$ $\frac{k^2}{\alpha^2 \cdot M^2 \text{ сек.}}$	k^2	$\frac{k^1}{k^2}$	
1	CH ₃	23 ± 2	$4,7 \pm 0,3$	2,46		3	Cl	34 ± 2	15 ± 1	1,12		
2	H	20 ± 1	$6,8 \pm 0,8$	1,49		4	NO ₂	96 ± 5	62 ± 3	0,78		
$\text{CICO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCl} + \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}+(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \xrightarrow{k_1}$ $\rightarrow \text{CICO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y} + \text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$ $\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCl} + \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y} + \text{Et}_3\text{N} \xrightarrow{k_2}$ $\rightarrow \text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y} + \text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$												

которое моделирует акцепторно-катализитическую полиэтерификацию:



Как видно из данных, приведенных в табл. 1, отношение констант скоростей первой и второй COCl-групп не остается постоянным и зависит от строения фенола. Важно отметить то, что как было недавно показано²¹, у бифункционального мономера реакционная способность второй группы относительно первой может не только уменьшаться (табл. 1, № 1—3), но и увеличиваться (табл. 1, № 4).

Курицын и Курицына²², Соколов и Курицын²³, Воробьев и др.²⁴ сообщили о результатах кинетических исследований реакции хлорангидридов дикарбоновых кислот с анилином и его производными (см. табл. 2). Было обнаружено, что отношение активностей первой и второй хлорангидридных групп существенно зависит от природы ароматического амина. При этом (табл. 2) реакционная способность первых COCl-групп у хлорангидрида терефталевой кислоты при взаимодействии с анилином

(бензол, 25°) выше, чем у первых COCl-групп хлорангидридов изофтальевой и мета-карборандикарбоновой кислот, соответственно в 1,6 и 2,7 раза.

В результате кинетического исследования реакции бисфенолов с хлорангидридами замещенных бензойных кислот в присутствии триэтиламина было установлено, что для 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана и 4,4'-диоксидифенилоксида активности первой и второй фенольных групп одинаковы (см. табл. 3)²⁵.

Безусловно представляет самостоятельный интерес вопрос о

ТАБЛИЦА 3

Константы скоростей реакций хлорангидридов дикарбоновых кислот с ароматическими аминами в бензole при 25°

Ароматический амин	$k^1 \cdot 10^2$	$k^2 \cdot 10^2$	k^1/k^2
	л/моль·сек	л/моль·сек	

Хлорангидрид изофтальевой кислоты^{22,23}

<i>m</i> -Хлоранилин	3,9	2,5	1,5
<i>p</i> -Хлоранилин	14,6	9,4	1,5
Анилин	49,6	2,9	1,7
<i>m</i> -Толуидин	98,0	4,9	2,0

Хлорангидрид терефталевой кислоты^{22,23}

<i>m</i> -Хлоранилин	4,51	1,6	2,7
<i>p</i> -Хлоранилин	18,6	5,0	3,7
Анилин	80,9	19	4,2
<i>m</i> -Толуидин	138	30	4,6
<i>p</i> -Толуидин	220	45	4,9

Хлорангидрид *m*-карборандикарбоновой кислоты²⁴

Анилин	29,9	16,2	1,8
--------	------	------	-----

Хлорангидрид 4,4'-бензофенондикарбоновой кислоты^{22,23}

<i>m</i> -Хлоранилин	8,56*	51*	1,7
----------------------	-------	-----	-----

Хлорангидрид 2,6-нафталиндикарбоновой

кислоты^{22,23}

<i>m</i> -Хлоранилин	2,45	1,5	1,6
----------------------	------	-----	-----

* При 45°.

влиянии длины макромолекулы на активность ее концевых групп. Исследования в этом направлении до последнего времени практически не проводились. Недавно Турска с сотр.²⁶ установили, что на константу скорости неравновесной полиэтерификации в растворе влияет растворяющая способность органической среды. Это объясняется тем, что активность концевых групп макромолекулы зависит от длины цепи.

В последнее время появился ряд работ, в которых относительная реакционная способность сомономеров (диолов) при взаимодействии с интермономером (хлорангидридом терефталевой кислоты) оценивается по содержанию остатков сомономеров в полимерном продукте (табл. 4)²⁷⁻²⁹.

2. Последовательность введения исходных соединений в зону реакции

При синтезе сополимеров неравновесной сополиконденсацией применяют несколько способов введения исходных соединений в зону реакции. Часто одностадийную сополиконденсацию проводят таким образом,

 где Y	$2k^1$	k^2	$\frac{k^1}{k^2}$
	л ² /моль ² ·сек.	л ² /моль ² ·сек.	

Гидрохинон

H	$0,80 \pm 0,08$	$0,34 \pm 0,04$	1,18
NO ₂	48 ± 5	21 ± 1	1,13
4,4'-Ди(оксифенил)-2,2-пропан			
H	$0,52 \pm 0,06$	$0,26 \pm 0,04$	1,00
NO ₂	38 ± 2	18 ± 1	1,04
4,4'-Ди(оксифенил)оксид			
Me	$0,44 \pm 0,04$	$0,21 \pm 0,02$	1,03
H	$0,86 \pm 0,09$	$0,40 \pm 0,03$	1,07
Cl	$3,1 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,1$	1,01
NO ₂	73 ± 5	37 ± 2	0,99

ТАБЛИЦА 4

Результаты определения относительной реакционной способности диолов в поликонденсации с хлорангидридом терефталевой кислоты в присутствии третичного амина в дихлорэтане при 40°^{27,28 *}

Сравнительный диол	pK_{A_1} в диметилсульфоксиде при 25° ¹³	Константы сополиконденсации, r'	
		пиридин	триэтиламин
	12,5	(1,00)	(1,00)
	13,0	0,64	0,40
	13,0	0,50	0,40
	13,1	0,59	0,30
	13,1	0,19	0,16
HO(CH ₂) ₆ OH H ₂ O	15,1** 15,7**	1,20 —	0,03 0,02

* Мольное соотношение диолов, хлорангидрида терефталевой кислоты и триэтиламина 1:1:1,2, мольное соотношение диолов, хлорангидрида терефталевой кислоты и пиридина — 1:1:1,6.

** pK_{A_1} в воде.

когда все исходные соединения находятся в зоне реакции с самого начала процесса. Указанная последовательность введения мономеров является наиболее часто употребляемой при получении сополимеров как неравновесной, так и равновесной сополиконденсацией³⁻⁵. При двухстадийной сополиконденсации исходные соединения (обычно это сомономеры) вводят в реакционную систему последовательно, через определенные промежутки времени.

Одним из методов проведения процесса является трехстадийная сополиконденсация, которую некоторые авторы используют для получения блок-сополимеров^{30,31}. По этому методу вначале проводят отдельно поликонденсацию каждого сомономера с интермономером в различных реакционных объемах. В одной системе интермономера в избытке, в другой — в недостатке, однако суммарные мольные количества взаимодействующих функциональных групп в обоих объемах, как правило, равны. После окончания поликонденсации системы объединяют, в результате чего протекает сополиконденсация между образовавшимися промежуточными продуктами.

В последнее время при синтезе сополимеров неравновесной поликонденсацией начали применять постепенное введение какого-либо одного исходного соединения, обычно интермономера, в зону реакции^{29, 32}. Часто такая последовательность загрузки исходных соединений приводит к образованию блок-сополимеров.

IV. ТЕОРИЯ НЕРАВНОВЕСНОЙ СОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ В ГОМОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

1. Состав и композиционная неоднородность сополимеров

Задачей теории сополиконденсации служит установление количественных зависимостей среднего состава, композиционной неоднородности сополимера по составу и строению его цепей от пропорций и активностей исходных соединений, а также способа их введения в зону реакции. Как указывалось выше, эта задача для равновесной сополиконденсации является тривиальной, однако для рассматриваемых в данном обзоре неравновесных процессов она приобретает важное значение.

Следует отметить, что аналогичная задача возникает и при радикальной сополимеризации, где в ее решении достигнуты значительные успехи^{1, 2}. Однако рассматриваемые в данном обзоре процессы имеют ряд существенных особенностей, отличающих их от сополимеризации и поэтому требуют отдельного анализа. Первым из таких отличий является качественно иной механизм роста полимерных цепей, что не позволяет, вообще говоря, рассматривать рост цепи при сополиконденсации как обычный марковский процесс^{1, 2}. Другим существенным отличием служит разница в масштабах времени формирования полимерных цепей в обоих процессах. В случае радикальной сополимеризации это время, сравнимое со временем жизни радикала, составляет обычно ничтожную часть от времени самого процесса. Последнее обстоятельство, позволяющее считать неизменными условия формирования каждой отдельной цепи, не будет иметь места при сополиконденсации, где время образования высокомолекулярных продуктов сравнимо со временем процесса. Третьей характерной особенностью кинетики сополиконденсации является возможность взаимной зависимости активностей функциональных групп исходных мономеров. Как будет видно из дальнейшего, это явление играет первостепенную роль при формировании микроструктуры цепей сополимеров.

К настоящему времени число имеющихся в литературе расчетно-теоретических работ, посвященных гомогенной сополиконденсации, весьма незначительно. Первая классификация этих процессов была сделана Штрайхманом³³, который вывел также уравнение состава продуктов интербиполиконденсации при условии одновременного введения в зону реакции всех исходных соединений. В этом случае состав сополимеров определяется как

$$P_R = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0 - [A] + [B]_0 - [B]} ; \quad P_S = \frac{[B]_0 - [B]}{[A]_0 - [A] + [B]_0 - [B]} \quad (4)$$

где зависимость концентраций функциональных групп сомономеров $[A]$ и $[B]$ от их начальных значений $[A]_0$ и $[B]_0$, активностей и степени завершенности реакции находится решением дифференциальных уравнений, описывающих кинетику процесса. Исходя из этих уравнений, для случая неизменной активности всех функциональных групп A, B, и C, Штрайхман³³ и, независимо от него, Бест³⁴ получили соотношения

$$\frac{[A]}{[A]_0} = \left(\frac{[B]}{[B]_0} \right)^r, \quad [A] + [B] = [A]_0 + [B]_0 - [C]_0 \rho \quad (5)$$

где $p = ([C]_0[C]) / [C]_0$ — конверсия, $[C]$ и $[C]_0$ — текущая и начальная концентрации функциональных групп интермономера $C-I-C$, а r — его относительная активность в реакциях конденсации с сомономерами $A-R-A$, $B-S-B$. В работе³⁵ исследована зависимость состава продуктов от конверсии исходя из (4) — (5) при различных значениях параметра r и соотношений мономеров. В случае исходных соединений с зависимыми функциональными группами получить аналитические формулы аналогичные соотношениям (5) не удается и в этом случае состав сополимера рассчитывался для отдельных частных случаев на вычислительной машине³⁶. Следует отметить, однако, что задача определения состава продуктов неравновесной гомогенной интербиполиконденсации при одновременной дозировке всех исходных соединений возникает только в случае их неэквимолярного соотношения, когда конечными продуктами реакции являются олигомеры с небольшим числом звеньев. Для получения в этом процессе высокомолекулярных продуктов необходимо (как и в равновесной сополиконденсации) проводить реакцию между строго эквимолярными количествами мономеров до глубоких конверсий, близких к ста процентам. При таком способе одновременной дозировки состав сополимера всегда равен составу исходной мономерной смеси и задачи его расчета не возникает.

Иная ситуация имеет место при постепенном введении какого-либо из исходных соединений в зону реакции, когда возможно образование высокомолекулярных продуктов даже при значительном отклонении соотношений исходных мономеров от эквимолярного^{37, 38}. Для этого необходимо вводить в зону реакции взятый в избытке мономер со скоростью на много меньшей скорости его химического взаимодействия. Характерным примером подобного процесса может служить интербиполиконденсация с постепенным введением в зону реакции интермономера. Для этого процесса при условии независимости всех функциональных групп мономеров по-прежнему справедливо уравнение состава Штрайхмана — Беста (5). Однако при достаточно медленной дозировке интермономера, высокомолекулярные продукты могут образоваться гораздо раньше, чем прореагируют оба мономера. Так будет, если активность одного из сомономеров значительно превышает активность другого. В этом случае процесс можно условно разбить на две стадии. Уже к концу первой стадии, которая аналогична поликонденсации более активного сомономера с избытком интермономера, образуются высокомолекулярные продукты, хотя второй сомономер еще практически не успел вступить в реакцию. Следовательно, при таком способе проведения процесса возможно получение высокомолекулярного полимера, состав которого будет отличаться от состава исходных соединений. Вначале полимер будет обогащен более реакционноспособным сомономером, а затем с увеличением конверсии по мере исчерпания этого мономера, состав сополимера будет приближаться к составу мономерной смеси. Чем слабее различаются активности сомономеров, тем менее четко будет проявляться двухстадийность процесса и тем меньший молекулярный вес будут иметь продукты при промежуточных конверсиях. В предельном случае равных реакционных способностей сомономеров высокомолекулярные продукты образуются только при полной конверсии обоих сомономеров.

Следует отметить, что теоретически возможен один случай получения высокомолекулярных продуктов при гомогенной необратимой поликонденсации при одновременной дозировке нестехиометрической смеси исходных соединений³⁹. Для этого необходимо, чтобы при вступлении в реакцию первой функциональной группы мономера, взятого в избытке, активность его второй группы резко возрасала. Если бы можно было

подобрать такой интермономер, то в ходе гомогенной необратимой интербиполиконденсации его со смесью двух сильно различающихся активностями сомономеров состав полученного сополимера отличался бы от состава исходных соединений даже при условии их одновременной дозировки. Однако указанный случай является гипотетическим, так как к настоящему времени не обнаружены мономеры, у которых активность второй группы значительно превосходит активность первой.

Известно⁴⁰, что при одинаковом среднем составе полимеризационных сополимеров их свойства могут значительно различаться в зависимости от характера распределения по составу индивидуальных макромолекул, то есть от композиционной неоднородности продуктов. Несмотря на большую практическую важность, до последнего времени вопрос о подобной неоднородности поликонденсационных сополимеров не исследовался. Развитый в работах^{41, 42} метод расчета кинетики процессов гомогенной необратимой поликонденсации позволяет вычислить распределение макромолекул по размеру и составу (PCP) при совместной поликонденсации⁶. Следует отметить, что указанный метод является весьма общим, так как при расчете он не накладывает никаких ограничений ни на число исходных соединений, ни на соотношения между активностями их функциональных групп (они могут быть взаимозависимыми), ни на число этих групп в молекулах мономеров. Последнее обстоятельство позволяет рассчитывать PCP не только линейных, но и разветвленных продуктов. Другой общий подход к вычислению PCP, основанный на использовании методов теории случайных процессов, предложен в работе⁴³. Однако полученные авторами соотношения не могут быть применены к описанию сополиконденсации мономеров с зависимыми функциональными группами. Результаты работы⁴³ включают, как частный случай, формулы, выведенные Сито⁴⁴ для продуктов интербиполиконденсации стехиометрической смеси мономеров постоянной активности.

Исходя из результатов работы⁶, можно показать, что кинетический расчет распределения продуктов гомогенной необратимой сополиконденсации по размеру и составу приводит к важному выводу о практическом отсутствии композиционной неоднородности поликонденсационных сополимеров. Последнее справедливо при условии, что их средняя степень полимеризации достаточно высока. Этот вывод не относится к олигомерным продуктам, длина которых сравнима с длиной отдельного блока. Если же большая часть макромолекул состоит из многих блоков, то в этом случае, как показывает расчет, можно с высокой точностью считать все эти молекулы имеющими одинаковый состав. Последний вывод диаметрально противоположен точке зрения Турской⁷, согласно которой указанные сополимеры не должны обладать композиционной однородностью. К такого рода заключению можно прийти, если перенести закономерности формирования цепей в радикальной сополимеризации на сополиконденсационные процессы. При этом, однако, не учитывается, что время формирования каждой отдельной цепи в первом случае составляет ничтожную часть от времени самого процесса, в то время как во втором случае оно сравнимо с ним.

2. Расчет строения цепей сополимеров

При построении количественной теории гомогенной сополиконденсации наиболее сложной является задача расчета величин, характеризующих микрогетерогенность продуктов. Попытка количественно описать строение цепей поликонденсационных сополимеров была сделана в работах Савады^{45, 46}, который с помощью статистического метода связывал

микрогетерогенность сополимера с изменением термодинамических потенциалов в ходе химической реакции. В силу того, что приведенные в^{45, 46} соотношения не содержат явно кинетических констант, они не позволяют выявить влияние активностей мономеров на строение цепей.

Простой и удобной для теоретического и экспериментального определения характеристикой строения цепей сополимеров является коэффициент микрогетерогенности K_m , определенный формулой (1). Выполненный в работе⁶ расчет K_m для продуктов интербиполиконденсации с одновременной загрузкой всех мономеров показывает, что характер распределения звеньев в цепях определяется главным образом взаимной зависимостью реакционной способности функциональных групп в интермономере. Если эти группы независимы, то согласно теории $K_m=1$ и распределение звеньев при любой конверсии, соотношении мономеров и их активностей всегда будет статистическим. Этот вывод опровергает высказанные некоторыми авторами^{7, 35} утверждения о блочном строении продуктов неравновесной гомогенной сополиконденсации. В отличие от сополимеризации статистический характер в распределении звеньев цепей поликонденсационных сополимеров может иметь место при сколь угодно большом различии активностей сомономеров. Между характером изменения реакционной способности функциональных групп в интермономере и характером распределения звеньев в сополимере установлено общее соответствие⁶. Если при вступлении первых групп интермономера в реакцию активность вторых групп уменьшается, то в этом случае должна наблюдаться склонность мономерных звеньев к чередованию ($K_m > 1$); в обратном случае, при увеличении активности вторых групп должна проявляться тенденция к образованию блоков ($K_m < 1$). Для одного и того же интермономера с зависимыми реакционными центрами упорядоченность в распределении звеньев в сополимере возрастает с увеличением различия в активностях сомономеров.

Теоретическое исследование зависимости K_m от способа дозировки мономеров⁴⁷, показывает, что имеется возможность получения блок-сополимеров в процессах гомогенной неравновесной сополиконденсации даже при участии интермономера с независимыми функциональными группами. Такой случай будет реализовываться при достаточно медленной дозировке интермономера в зону реакции. Для скорости дозировки много меньшей скорости реакции конденсации расчет приводит к следующим выражениям для средних значений длин блоков и K_m

$$\frac{1}{L_R} = \alpha_S \mathcal{Y}, \quad \frac{1}{L_S} = \alpha_R \mathcal{Y}, \quad K_m = (\alpha_R + \alpha_S) \mathcal{Y} \quad (6)$$

$$\mathcal{Y} = \int_0^1 \frac{rx^{r-1} dx}{\alpha_S + \alpha_R rx^{r-1}} \quad (7)$$

зависящих только от мольных долей сомономеров α_R , α_S и их относительной активности r , но не зависящих от скорости подачи интермономера в зону реакции. Из зависимости K_m от r при $\alpha_R = \alpha_S$ (см. рис. 1) видно, что увеличение различия в активностях сомономеров приводит в рассматриваемом случае к образованию более длинных блоков.

Результаты, полученные в работе⁴⁷, могут быть использованы для расчета K_m продуктов двухстадийной интербиполиконденсации. В этом случае помимо α_R и α_S величина K_m зависит только от параметра χ , равного отношению активностей первой и второй групп интермономера в его реакциях с тем мономером, который вводится первым. График зависимости K_m от χ для случая эквимолярного соотношения сомономеров с

независимыми функциональными группами представлен на рис. 2. Этот же график описывает, очевидно, одностадийную сополиконденсацию с одновременной загрузкой всех исходных соединений в предельном случае сильно отличающихся активностями сомономеров. При этом величина κ относится к реакции интегратора с более активным сомономером.

Второй способ описания микрогетерогенности сополимеров заключается в задании функции распределения по длинам блоков различных мономерных звеньев. Впервые такую функцию распределения вычислил

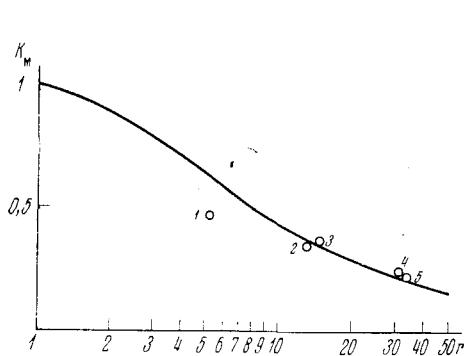


Рис. 1. Теоретическая зависимость коэффициента микрогетерогенности от относительной активности сомономеров при медленном введении интеркомпонента (экспериментальные точки, см. табл. 9)

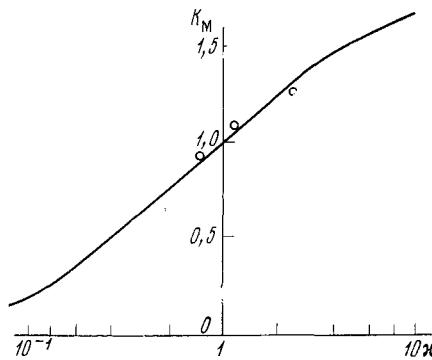


Рис. 2. Теоретическая зависимость коэффициента микрогетерогенности от изменения активности функциональных групп интегратора при постадийной интербиполиконденсации (экспериментальные точки, см. табл. 6)

Бест³⁴ для продуктов интербиполиконденсации стехиометрической смеси мономеров с независимыми функциональными группами. С помощью статистического метода он получил следующее выражение для долей звеньев сомономеров, входящих в блок длиной n единиц:

$$W_R(n) = (1 - v_{RR})^2 n v_{RR}^{n-1}, \quad W_S(n) = (1 - v_{SS})^2 n v_{SS}^{n-1} \quad (8)$$

Параметры распределений (8) выражаются через начальные мольные доли сомономеров α_R , α_S и их конверсии p_A , p_B .

$$v_{RR} = \alpha_R p_A^2, \quad v_{SS} = \alpha_S p_B^2 \quad (9)$$

Как указывалось выше в случае, рассмотренном Бестом, образуется только статистический сополимер. Расчет распределения блоков по длинам в цепях произвольных сополимеров, выполненный непосредственно на основе кинетических уравнений процесса, приводит в точности к формулам (8)⁴⁷. Существенно, однако, что параметры распределений (8) не определяются в общем случае соотношениями (9), а выражаются через концентрации триад T_{RR} , T_{SS} и начальные концентрации сомономеров

$$v_{RR} = \frac{2T_{RR}}{[A]_0}, \quad v_{SS} = \frac{2T_{SS}}{[B]_0} \quad (10)$$

При условии независимости функциональных групп исходных соединений формулы (10) переходят в (9).

В случае длинных макроцепей можно связать коэффициент микрогетерогенности с параметрами распределений (8).

$$K_m = 2 - v_{RR} - v_{SS} \quad (11)$$

Для статистического сополимера $K_m = 1$, поэтому согласно (11) должно выполняться соотношение $v_{RR} + v_{SS} = 1$. В общем случае цепей произвольной длины величина K_m не может быть выражена через параметры v_{RR} и v_{SS} .

Для описания структуры сополимеров, полученных в результате интербиполиконденсации, с помощью функций (8) необходимо задать два параметра v_{RR} и v_{SS} . В случае статистического сополимера достаточно, вследствие условия $v_{RR} + v_{SS} = 1$, указать только один независимый параметр. Как видно из формул (1), (2), (8), (11) и (10) для количественной характеристики микрогетерогенности поликонденсационных сополимеров достаточно определить соотношение между триадами различных типов. Расчет концентраций триад непосредственно из кинетической схемы процесса^{6, 47}, позволяет связать характер распределения звеньев в цепях с условиями проведения процесса и активностями мономеров. С другой стороны, соотношения между долями триад различных типов в сополимере может быть измерено экспериментально с высокой степенью точности методом ЯМР-¹H.

Качественно отличные от рассмотренных выше закономерности присущи процессам сополиконденсации с участием исходных соединений, типа ARC, способных к самоконденсации. Отмечено⁶, что при биполиконденсации мономеров, функциональные группы которых независимы, статистический сополимер не образуется. Последнее обстоятельство существенно отличает указанный процесс от интербиполиконденсации, где одного условия независимости функциональных групп интермономера было достаточно для получения продуктов со статистическим распределением звеньев. С количественной стороны рассматривался только упрощенный случай сомономеров типа A—R—C и B—S—C, когда оба они содержат одну и ту же функциональную группу C и все группы независимы. Для этого частного случая Лавалу⁴⁸ привел уравнения для расчета состава, впоследствии⁶ была вычислена величина коэффициента микрогетерогенности сополимера

$$K_m = \frac{2(\alpha_R p_B + \alpha_S p_A)(p_A + p_B)}{[p_A + \alpha_R(p_A + p_B)][p_B + \alpha_S(p_A + p_B)]} \quad (12)$$

Значение K_m , определяемое формулой (8), всегда больше единицы и приближается к ней по мере увеличения степени завершенности реакции. Следовательно, несмотря на то, что промежуточные продукты рассмотренной биполиконденсации имеют склонность к чередованию звеньев, распределение последних в высокомолекулярном сополимере будет статистическим. В случае, когда активности всех четырех функциональных групп сомономеров будут различными, статистические сополимеры вообще не образуются.

V. ПРИМЕНЕНИЕ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ СОПОЛИМЕРОВ

В настоящее время метод ЯМР-спектроскопии является основным физическим методом исследования, с помощью которого можно количественно охарактеризовать распределение элементарных звеньев в макромолекулах сополимеров. Суть этого метода, который позволяет определять содержание гомо- и гетеротриад в сополимерах, заключается

в том, что химические сдвиги протонов остатка интермономера в некоторых случаях зависят от того, остатки каких смономеров являются соседями данного соединения в полимерной цепи. Как видно из рис. 3, в спектре ЯМР сложных полиэфиров химические сдвиги сигналов, отвечающих фениленовым протоном остатка терефталевой кислоты, меняются в зависимости от его окружения. Интегральные интенсивности сигналов пропорциональны относительному содержанию триад в сополимере.

В настоящее время опубликовано всего лишь несколько работ, в которых метод ЯМР высокого разрешения использован для определения строения поликонденсационных сополимеров, причем исключительно сложных полиэфиров.

Первая работа, в которой ЯМР высокого разрешения был применен для изучения строения поликонденсационных сополимеров, появилась в 1965 г., когда Харада и Веда⁴⁹ методом ЯМР исследовали состав и строение сложных сополиэфиров этиленгликоля, диэтиленгликоля и терефталевой кислоты (см. табл. 5, № 4).

Для определения строения ряда сложных полиэфиров, синтезированных равновесной поликонденсацией в расплаве ЯМР-спектроскопия использовали также Ямадеро и Мурано⁵⁰ и Слоним с сотр.⁵¹ (см. табл. 5). Хамб⁵² применил этот метод для исследования строения сложных полиэфиров, синтезированных реакцией полиэтилентерефталата с терефталевой кислотой и диацетатом бис(4-оксифенил)-2,2-пропана (см. табл. 5, № 3). В 1972 г. метод ЯМР удалось использовать для оценки строения сополиэфиров на основе этиленгликоля и тере- и изофталевой кислоты⁵³. Введение в исследуемый раствор внутрикомплексных соединений европия позволило авторам увеличить разницу в химических сдвигах сигналов от остатков этиленгликоля, входящих в различные триады.

В 1972 г. Коршак, Виноградова, Васнев, Перфилов и др.⁵⁴ впервые опубликовали данные о строении сополимеров, полученных неравновесной поликонденсацией. В качестве интермономера был использован хлорангидрид терефталевой кислоты, смономерами служили различные бис-фенолы и гексаметиленгликоль. Такой выбор исходных соединений позволил авторам с помощью ЯМР-спектроскопии количественно с точностью до 5% определять содержание гомо- и гетеротриад в сложных сополиэфирах (см. табл. 5, № 1).

Из табл. 5 видно, что сложные сополиэфиры, полученные на основе таких интермономеров, как этиленгликоль или терефталевая кислота, являются удачными объектами для количественного определения триад методом ЯМР высокого разрешения.

Несмотря на определенные ограничения применимости метода ЯМР для исследования поликонденсационных сополимеров значение ЯМР-спектроскопии для указанной цели очень велико. Этот метод открывает широкие перспективы для выявления общей зависимости состава и строения поликонденсационных сополимеров от активности исходных соединений и условий проведения реакции.

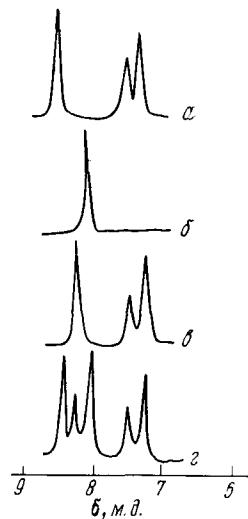


Рис. 3. Спектр ЯМР тетрахлорэтановых растворов политефталатов (см. табл. 5, № 1):
а — бис-(3-хлор-4-оксифенил)-2,2-пропана (дихлордиана); б — гексаметиленгликоля; в — регуляторночеледующихся остатков дихлордиана и гексаметиленгликоля; г — статистически расположенных остатков дихлордиана и гексаметиленгликоля

ТАБЛИЦА 5

Поликонденсационные сополимеры, для исследования строения которых был использован метод ЯМР-спектроскопии высокого разрешения

№№ пп	Элементарное звено сополимера		Величины химических сдвигов протонов группы «I» в триадах (δ-шкала), м. д.			Условия снятия спектров ЯМР*			Ссылки на ли- терату- ру
	R-I	S-I	R-I-R	R-I-S	S-I-S	темпер- атура, °C	Растворитель для сополимеров	Концентра- ция раство- ра	
1			8,4	8,3	8,1	130 34	сим-Тетрахлорэтан То же	16% 10%	54 32
2			7,95	(7,85)**	7,77	70	Трифторуксусная кислота	0,05 г/мл	50
3			8,35	8,25	8,15	—	То же	—	52
4			(8,06)**	(8,03)**	8,0	80	o-Хлорфенол	0,1 г/мл	49
5			4,47	4,27	4,07	70	Трифторуксусная кислота	0,05 г/мл	50
6	То же	То же	4,70	4,47	4,27	125	сим-Тетрахлорэтан	15—20%	51

* Все спектры ЯМР сняты на частоте 60 МГц.

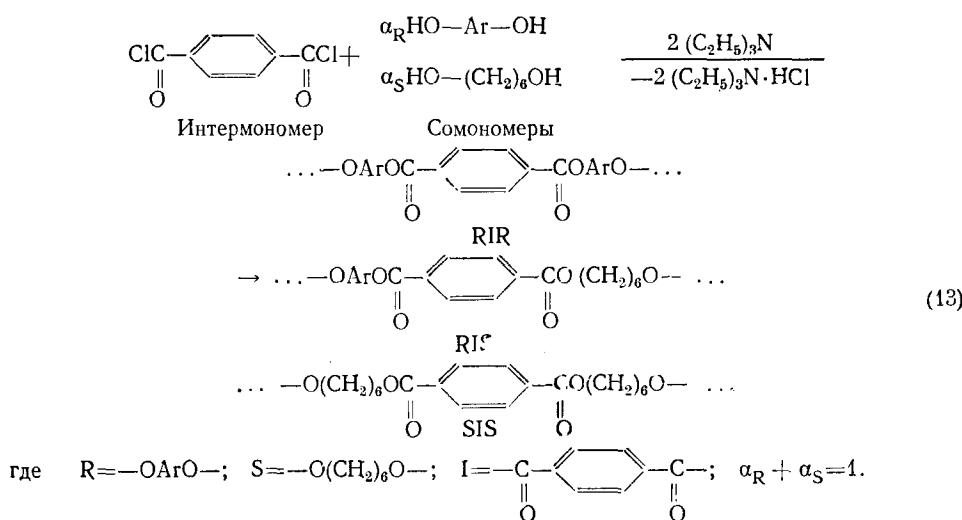
** Найдено из спектров ЯМР, которые авторы приводят для сополимеров с мольным соотношением остатков сомономеров 1:1.

VI. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ О СОСТАВЕ И СТРОЕНИИ СОПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ НЕРАВНОВЕСНОЙ СОПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ В ГОМОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Экспериментальные данные о влиянии различных факторов, в том числе и продолжительности реакции на состав и строение сополимеров, получаемых неравновесной сополиконденсацией в гомогенных системах до 1972 г. отсутствовали. Постулировалось, однако, что в условиях неравновесной конденсации трудно получить сополимеры, со статистическим распределением элементарных звеньев^{7, 8, 30, 35}.

В докладе Турской⁷, сделанном на II микросимпозиуме по поликонденсационным процессам, подчеркивалось, что в продуктах совместной поликонденсации, проводимой в неравновесных условиях, «при наличии разницы в активности исходных сомономеров вообще нет оснований ожидать статистического распределения мономерных остатков».

В 1972 г. Коршак, Виноградова, Васнев, Перфилов и др.^{29, 54} впервые сообщили экспериментальные данные о составе и строении сополимеров, получаемых неравновесной поликонденсацией в растворе. В качестве объекта исследования были выбраны сложные полиэфиры, получаемые акцепторно-катализитической сополиконденсацией в присутствии третичных аминов:



Известно, что акцепторно-катализитическая полиэтерификация является типичным неравновесным процессом, в котором практически не протекают обменные реакции⁵⁵.

Относительное содержание триад RIR, SIS и RIS в полученных авторами сложных сополиэфирах было определено методом ЯМР-спектроскопии (см. табл. 6, № 1 и рис. 3). Вычисляемая по схеме Ямадера и Мурано⁵⁰ степень неупорядоченности сополимера (B) идентична по своему смыслу коэффициенту микрогетерогенности K_m .

1. Одностадийная сополиконденсация

Исследование зависимости состава сополимеров, получаемых одностадийной неравновесной поликонденсацией в гомогенных системах, привели к результатам, которые вполне согласовались с ранее выдвинутыми предположениями (см., например,⁷⁾). Так, оказалось, что состав

ТАБЛИЦА 6

Строение сополиэфиров, получаемых неравновесной акцепторно-катализитической поликонденсацией в растворе в одну (№№ 1—2) и две (№№ 3—6) стадии^{29,32}

№№ пп	Исходные диолы		<i>r</i>	Содержание триад, м. д. ^в			Содержание зиеньев м. д. ^в		Средняя длина блоков	Коэффициент микрогетерогенности, <i>K_M</i>	
	Формула			R—I—R	R—I—S	S—I—S	<i>P_R</i>	<i>P_S</i>	<i>L_R</i>		
1		a	5,3	0,19	0,62	0,19	0,50	0,50	1,6	1,6	1,24
2		a	33	0,22	0,56	0,22	0,50	0,50	1,8	1,8	1,12
3	(I) (II) HO(CH2)6OH	б	∞	0,25	0,54	0,21	0,53	0,47	1,9	1,8	1,09
4	(I) HO(CH2)6OH (II) (I) HO(CH2)6OH	б	∞	0,16	0,64	0,20	0,48	0,52	1,5	1,6	1,28
5	(I) (II) HO(CH2)6OH (I) HO(CH2)6OH	б	∞	0,19	0,64	0,17	0,51	0,49	1,6	1,5	1,28
6	(II) HO(CH2)6OH	б	∞	0,16	0,66	0,18	0,49	0,51	1,5	1,5	1,32

^а Триэтиламин (0,01 моля) добавляют к дихлорэтановому раствору (25 мл) хлорангидрида терефталевой кислоты (0,005 моля), бисфенола (0,0025 моля) и гексаметиленгликоля (0,0025 моля) при 40° и полимерификацию продолжают 1 час.

^б Триэтиламин (0,01 моля) добавляют к дихлорэтановому раствору (25 мл) хлорангидрида терефталевой кислоты (0,005 моля) и бисфенола (0,0025 моля) при 40°. Через 30 мин. вводят гексаметиленгликоль (0,0025 моля) и реакцию продолжают еще 1 час.

в м. д — мольные доли.

линейных сополимеров, образующихся в процессе проведения неравновесной сополиконденсации в растворе при невысоких степенях завершенности реакции по интегратору, обогащен более реакционноспособным сомономером³². В дальнейшем, доля менее реакционноспособного сомономера в сополимере возрастает, и при полной завершенности реакции состав полученного высокомолекулярного соединения равен начальному составу смеси исходных соединений. Примером такого процесса является акцепторно-катализитическая сополиконденсация хлорангидрида тере-

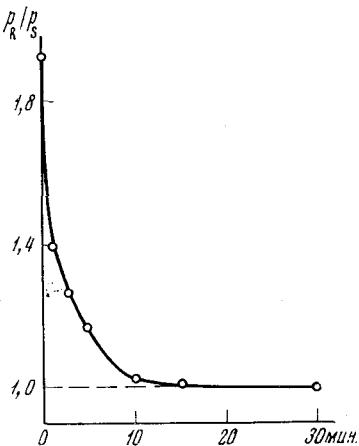


Рис. 4

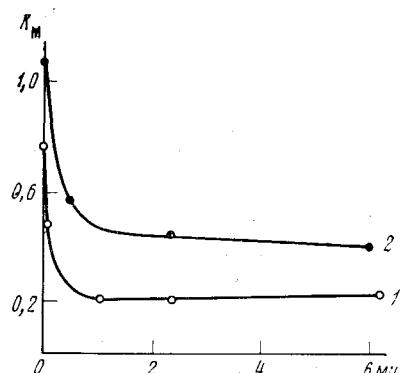


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость состава сополитерефталата дихлордиана и гексаметиленгликоля от продолжительности реакции (см. примеч. к табл. 6)

Рис. 5. Зависимость коэффициента микрогетерогенности сополиэфира от продолжительности введения раствора хлорангидрида терефталевой кислоты в растворах: 1 — дихлордиана, гексаметиленгликоля и триэтиламина; 2 — диметилдиана, гексаметиленгликоля и триэтиламина (дихлорэтан, 30°).

фталевой кислоты с дихлордианом и гексаметиленгликолем в присутствии триэтиламина (бисфенол в указанных условиях более, чем в 30 раз реакционноспособнее гликоля²⁷). Как видно из рис. 4, по мере протекания процесса, содержание сомономеров (бисфенола и гликоля) в сополиэфире становится равным их исходному количеству, то есть $P_R = P_S = 0,5$.

Турска⁷ сообщила о результатах фракционирования двух сополимеров, синтезированных одностадийной неравновесной сополиконденсацией, которые указывают на композиционную неоднородность получаемых продуктов.

Интересные экспериментальные данные были установлены при исследовании строения сополимеров, образующихся при проведении неравновесной сополиконденсации в растворе одностадийным методом^{29, 32}. Так, при одностадийной неравновесной совместной поликонденсации (см. схему 13) в гомогенных системах было установлено, что строение образующихся макромолекул мало зависит от различия в реакционной способности сомономеров (см. табл. 6, № 1, 2). Более того, было показано, что распределение звеньев в полимерных цепях сополиэфиров, полученных в указанных условиях, близко к статистическому. Причем коэффициент микрогетерогенности равен ~ 1 и не зависит от мольного соотношения сомономеров в исходной смеси.

Исследование влияния продолжительности совместной поликонденсации на строение сополимеров, получаемых взаимодействием хлоран-

ТАБЛИЦА 7

Зависимость состава и строения сополиэфиров дихлордиана, гексаметиленгликоля и терефталевой кислоты от продолжительности сополиэтерификации*.

Продолжительность реакции, мин.	Выход сополизифира, %	$\eta_{\text{пр}}^{\circ}$, дL/g 0,5% раствор в симметатрахлорэтане при 25°	Содержание элементарных звеньев, м. д.**		Коэффициент микрогетероген., K_m
			P_R	P_S	
0,5	59	0,08	0,66	0,34	1,09
1	60	0,09	0,58	0,42	1,19
3	76	0,11	0,56	0,44	1,10
5	81	0,14	0,54	0,46	1,17
10	89	0,19	0,51	0,49	1,12
15	91	0,25	0,51	0,49	1,12
60	93	0,52	0,50	0,50	1,12

* См. примечание^a к табл. 6.

** м. д. — мольные доли.

гидрида терефталевой кислоты с некоторыми парами сомономеров, обладающих различными константами сополиконденсации, показало³², что в начале реакции сополимер обогащен звеньями RI, содержащими более реакционноспособный сомономер, однако в дальнейшем относительное содержание звеньев, образованных различными сомономерами выравнивается (см. табл. 7). Важно подчеркнуть, что значение коэффициента микрогетерогенности сополиэфиров остается постоянным на протяжении реакции, причем величина K_m указывает на распределение элементарных звеньев в макромолекулах, близкое к статистическому.

Таким образом, различие ($r=5,3-33$) в реакционной способности сомономеров приводит к тому, что по мере протекания неравновесной поликонденсации происходит изменение состава сополимера, тогда как характер распределения элементарных звеньев остается постоянным и близким к статистическому.

2. Двухстадийная сополиконденсация

Ранее в качестве одного из способов синтеза блок-сополимеров ряд авторов предлагали постадийное введение сомономеров в сферу реакции^{8, 30}. Однако до недавнего времени отсутствовали какие-либо экспериментальные данные, подтверждающие блочное строение сополимеров, полученных этим методом.

Интересно отметить, что постадийный метод введения исходных сомономеров в зону реакции, как бы моделирует случай одновременной совместной поликонденсации, когда константа сополиконденсации сомономеров велика ($r \rightarrow \infty$). Вначале будет происходить образование фрагментов из интегрона и более реакционноспособного сомономера, а уже только затем менее реакционноспособный сомономер начнет реагировать с этими фрагментами, что приведет к образованию сополимера.

В 1972 г. появилась первая работа, в которой исследовалось строение сополиэфира, получаемого двухстадийной неравновесной сополиконденсацией в растворе²⁹. Некоторые результаты таких исследований приведены в табл. 6 (№ 3—6). Оказалось, что в сополиэфирах, полученных постадийной поликонденсацией, распределение звеньев по цепям близко к статистическому. Таким образом, даже моделирование бесконечно большого различия в реакционной способности сомономеров не привело к образованию блок-сополимеров. При проведении постадийной поликон-

денсации дихлорангидрида терефталевой кислоты с дихлордианом и гексаметиленгликолем при их различном мольном соотношении также не были получены блок-сополимеры.

3. Постепенное введение интермономера в зону реакции

Блок-сополиэфиры удалось получить при постепенном введении интермономера (хлорангидрида терефталевой кислоты) в зону реакции^{29, 32, 56} как в твердом виде, так и в виде его раствора. В первом случае скорость поступления интермономера в зону реакции определялась скоростью его растворения, во втором случае — скоростью дозировки.

При постадийном синтезе сополимеров в присутствии триэтиламина при введении хлорангидрида терефталевой кислоты на первой стадии в твердом виде в зависимости от реакционной способности диола удалось получить статистическую или блочную последовательность чередования элементарных звеньев по макромолекулам (см. табл. 8 № 1, 3, 4). Использование на первой стадии малоактивного гексаметиленгликоля приводит к статистическому распределению элементарных звеньев в сополиэфире. Увеличение реакционной способности сомономера, применяемого на первой стадии, вызывает уменьшение коэффициента микрогетерогенности сополиэфира и, соответственно, возрастание длины блоков. Так, наименьшее значение коэффициента микрогетерогенности сополимеров было получено при использовании на первой стадии дихлордиана ($r \sim 33$), т. е. наиболее реакционноспособного из исследованных сомономеров.

Добавление твердого хлорангидрида терефталевой кислоты к раствору диолов с $r \neq 1$ в присутствии триэтиламина также приводит к образованию блок-сополимеров (см. табл. 9). Было установлено, что размер блоков в сополиэфирах⁵⁴ существенно зависит от большего или меньшего различия в реакционной способности сомономеров или, что то же самое, от их константы сополиконденсации. Увеличение константы сополиконденсации способствует увеличению блоков и уменьшению коэффициента микрогетерогенности сополимеров (см. табл. 9).

Формирование блок-сополимеров, у которых $K_m = 0,2 - 0,4$, при введении интермономера в твердом виде в раствор сомономеров с $r \gg 1$ было отмечено для различного мольного соотношения исходных диолов³². Однако образование блок-сополимеров при введении терефталевой кислоты в твердом виде не происходило в том случае, когда в качестве акцептора-катализатора применяли пиридин³², который по сравнению с триэтиламином является значительно менее эффективным катализатором. Действительно, на примере бензоилирования *p*-нитрофенола в диоксане при 30° было показано, что константа скорости реакции при переходе от триэтиламина к пиридину уменьшается с 6,48 до 5,92 · 10⁻² л²/моль²·сек.⁵⁷ В результате того, что ацилирование в присутствии пиридина протекает со значительно меньшей скоростью интермономер, загружаемый в реакционный объем в твердом виде, успевает полностью перейти в раствор, прежде чем большая его часть вступит в реакцию и, таким образом, реализуется условие одностадийной неравновесной сополиконденсации в растворе. Как следствие этого в присутствии пиридина в указанных условиях, независимо от различия в реакционной способности сомономеров, были получены сополимеры со статистическим распределением звеньев³². Блок-сополимеры в случае пиридина удалось получить только при медленном введении раствора интермономера в раствор сомономеров и акцептора-катализатора. Подробнее такой способ введения интермономера был исследован на примере взаимодействия

ТАБЛИЦА 8

Строение сополиэфиров получаемых двухстадийной неравновесной акцепторно-катализитической полиэтерификацией в присутствии триэтиламина при постепенном введении интегратора на I стадии (дихлорэтан, 40°)^{29, 32, 56}

№ № пп	Последовательн. введение исходных соединений		Содержание звеньев, м. д. ^в		Длина блоков		Коэффициент микрогетерогенности, K_m
	I стадия	II стадия	P_R	P_S	L_R	L_S	
1	HO(CH ₂) ₆ OH ^a						
2	To же	б					
		а					
3	Me HO——C——OH						
4	Cl HO——C——OH	а					
5	To же	б					

^a На первой стадии хлорангидрид терефталевой кислоты добавляют в твердом виде в течение 1 сек.

^б Хлорангидрид терефталевой кислоты вводят в дихлорэтановом растворе в течение 15 мин.

^в м. д. — мольные доли.

ТАБЛИЦА 9

Строение сополиэфиров, получаемых одностадийной неравновесной акцепторно-катализитической полимерификацией в присутствии триэтиламина при введении хлорангидрида терефталевой кислоты в твердом виде в реакционный объем (дихлорэтан, 40°)⁵⁴

№№ пп	Исходные диолы (мольн. соотношение 1:1)	<i>r</i>	Содержание звеньев, м. д.*		Длина блоков		Коэффициент микрогетерогенности, <i>K_M</i>
			<i>P_R</i>	<i>P_S</i>	<i>L_R</i>	<i>L_S</i>	
1		5,3	0,50	0,50	4,4	4,4	0,46
2		12,6	0,50	0,50	5,6	5,6	0,36
3		13,3	0,51	0,49	5,4	5,1	0,38
4		31	0,49	0,51	8,2	8,5	0,24
5		33	0,50	0,50	9,2	9,2	0,22

* м. д. — мольные доли.

хлорангидрида терефталевой кислоты с двумя парами сомономеров в присутствии триэтиламина в растворе дихлорэтана при 40° (см. табл. 8, № 2, 5 и рис. 5)^{29, 32, 56}. Обнаружено, что если сразу весь раствор хлорангидрида терефталевой кислоты добавить к раствору бисфенола, гексаметиленгликоля и триэтиламина, то величина коэффициента микрогетерогенности полученного сополимера приближается к значению, соответствующему статистическому распределению звеньев. При достаточно продолжительном введении интермономера в зону реакции, значение коэффициента микрогетерогенности сополиэфира уменьшается, стремясь к предельному значению, величина которого зависит от константы сополиконденсации сомономеров (рис. 5).

4. Трехстадийная сополиконденсация

Как уже отмечалось выше, при трехстадийной сополиконденсации проводят поликонденсацию каждого сомономера с интермономером в различных реакционных объемах. Интермономер в одном случае вводят в избытке по отношению к сомономеру, в другом — в недостатке с таким

расчетом, чтобы суммарные мольные количества функциональных групп интермономера и сомономеров в обоих реакционных объемах были равными. После окончания поликонденсации в каждой из систем их объединяют и реакция начинает протекать между образовавшимися на первых стадиях промежуточными продуктами.

Трехстадийную сополиконденсацию ряд авторов^{30, 31} применяют в качестве способа получения блок-сополимеров, хотя экспериментальные доказательства строения получаемых сополимеров до последнего времени отсутствовали. Можно было только предполагать, что длина блоков в таких сополимерах будет зависеть от молекулярного веса продуктов, полученных на первых стадиях.

Таким образом, естественно было сделать вывод, что с увеличением или уменьшением избытка интермономера по отношению к сомономерам в сополимерах будет меняться длина блоков.

Действительно, совсем недавно установлено, что степень неупорядоченности и длина блоков в сополимере в значительной степени определяется величиной отклонения от эквивалентности функциональных групп (см. табл. 10)³². Так, наименьшее значение коэффициента микрогетерогенности сополимера получено при наибольшем приближении к эквивалентности групп интермономера и сомономера на каждой из первых стадий (см. табл. 10, № 3).

ТАБЛИЦА 10

Строение сополиэфиров, получаемых трехстадийной неравновесной акцепторно-катализитической поликонденсацией в присутствии триэтиламина (дихлорэтан, 40°)

№ № пп	Мольное соотношение		Содержание звеньев, м.д.*		Длина блоков,		Коэффициент микрогетерогенности, K _m
	хлорангидрид терфталевой кислоты : ди-хлордиан	хлорангидрид терфталевой кислоты : гексаметиленгликоль	P _R	P _S	L _R	L _S	
1	0,5:1	1,5:1	0,48	0,52	2,4	2,6	0,81
2	0,7:1	1,3:1	0,45	0,55	3,2	3,8	0,57
3	0,9:1	1,1:1	0,44	0,56	5,9	7,7	0,30

* м. д.— мольные доли.

Таким образом, в результате экспериментального исследования строения сополимеров, полученных неравновесной сополиконденсацией в гомогенной системе были найдены следующие закономерности: 1. Введение в начале совместной неравновесной поликонденсации всего количества интермономера в зону реакции, независимо от различия в реакционной способности используемых сомономеров, приводит к образованию сополимеров с распределением звеньев по полимерным цепям, близким к статистическому. 2. Постадийное введение сомономеров в сферу реакции не является достаточным условием получения блок-сополимеров. 3. Для синтеза сополимеров блочного строения одностадийной неравновесной поликонденсацией в растворе необходимо, чтобы исходные сомономеры отличались своей реакционной способностью и скорость введения интермономера была меньше скорости его взаимодействия с более реакционноспособным мономером. Изменяя указанные факторы, можно получать блок-сополимеры с различной длиной блочных фрагментов.

VII. СОПОСТАВЛЕНИЕ ТЕОРИИ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Приведенные выше экспериментальные данные не только качественно согласуются с теорией гомогенной неравновесной сополиконденсации, развитой в работах^{6, 47}, но и количественно подтверждают выведенные расчетным путем закономерности. Найденное методом ЯМР-¹Н значение коэффициента микрогетерогенности сополиэфиров удобно сравнивать с теоретическим значением K_m , величина которого определяется, в частности, относительными активностями функциональных групп исходных соединений. Так как взятые в работах^{29, 32, 54, 56} сомономеры содержат независимые функциональные группы, а интермономер зависимые, то процессы интербиполиконденсации с их участием характеризуются, вообще говоря, четырьмя кинетическими константами реакций роста цепей. Величина коэффициента микрогетерогенности сополимеров, полученных в таких процессах, будет определяться тремя независимыми параметрами α_A , α_B и r_1 . Первые два из них равны отношению активностей первых и вторых групп интермономера в его реакциях с каждым из сомономеров, а параметр r_1 характеризует относительную активность последних в их реакциях с первыми группами интеркомпонента. Активность сомономеров по отношению ко вторым группам интеркомпонента r_2 простым образом выражается через указанные параметры $r_2 = r_1 \alpha_A / \alpha_B$. При выполнении условия $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$, очевидно, что $r_1 = r_2 = r$, и тогда K_m определяется двумя параметрами α и r . В случае $\alpha_A \neq \alpha_B$ понятие относительной активности сомономеров r становится чисто качественным, так как определенный количественный смысл имеют только величины r_1 и r_2 .

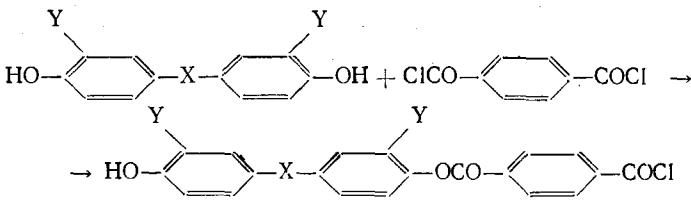
Наиболее простым для сравнения теории с экспериментом является случай двухстадийной интербиполиконденсации, когда второй сомономер вводится в зону реакции после того, как первый уже прореагировал. При заданном соотношении сомономеров значение K_m , согласно теории, определяется только величиной α сомономера, вводимого первым и не зависит от параметров r_1 и r_2 . Теоретическая кривая зависимости K_m от α при равных количествах сомономеров приведена на рис. 2. На этом же рисунке приведены экспериментальные значения K_m , взятые из табл. 6, с учетом данных по α из табл. 1. Ясно видно хорошее количественное согласие теоретических и опытных данных, различие между которыми лежит в пределах погрешностей эксперимента. Из рис. 2 следует, что значения параметра α , найденные, с одной стороны, в результате анализа строения сополимеров и, с другой стороны, в результате кинетических измерений, практически совпадают. В первом случае синтез сополиэфиров проводят в растворе дихлорэтана, а во втором — константы скорости ацилирования определяют в диоксане. Небольшие различия в величинах α , полученных двумя независимыми способами, позволяют сделать вывод о слабом влиянии природы растворителя на отношение констант скоростей первой и второй групп интермономера. Следует подчеркнуть, что на абсолютные значения констант скоростей ацилирования природа растворителя оказывает очень сильное влияние. Так, например, константа скорости взаимодействия *n*-нитрофенола с хлористым бензоилом в присутствии триэтиламина при переходе от диоксана к дихлорэтану увеличивается почти на четыре порядка²⁵.

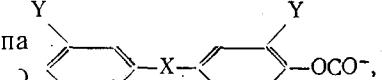
Рис. 1 иллюстрирует влияние относительной активности сомономеров r на строение сополимеров, полученных при медленной дозировке интермономера. Из рис. 1 видно, что все экспериментальные точки, взятые из табл. 9 за исключением одной, хорошо ложатся на теоретическую кривую зависимости K_m от r , определяемую формулами (6—7) при $\alpha_R = \alpha_S = 0,5$. Такое согласие следует считать удовлетворительным, если принять во

внимание, что, как при выводе формул (6—7), так и при экспериментальном определении r по формуле (5) не учитывалось различие между κ_A и κ_B . Последнее обстоятельство означает, что значения r приведенные в табл. 4, дают в общем случае лишь предварительную оценку относительной активности сомономеров. Так как величина r заключена между r_1 и $r_2 = r_1 \kappa_A / \kappa_B$, то эта оценка будет тем точнее, чем меньше различаются κ_A и κ_B , а следовательно, r_1 и r_2 . Отсюда понятно, что для диметилдиана и дихлордиана, заметно отличающихся значениями параметра κ , приведенная в табл. 4 величина r в количественном отношении лишь условно характеризует относительную активность указанных сомономеров. Это объясняет тот факт, почему экспериментальное значение K_m для диметилдиана не попадает на теоретическую кривую на рис. 1.

Сравнение величин r для пары сомономеров бисфенол-гликоль и величин κ для хлорангидрида терефталевой кислоты (по фенольному компоненту), найденных любым способом, указывает на определенную взаимосвязь этих параметров. Сопоставляя результаты, представленные в табл. 1 и 4, можно заметить, что с увеличением r значение κ уменьшается. Рост активности бисфенола, то есть увеличение r , в рассматриваемом случае неравновесной поликонденсации происходит при введении в его молекулу более электронноакцепторных заместителей Y^{15} .

При взаимодействии такого бисфенола с интермономером вместо



первой COCl-группы образуется новая группа 

электроноакцепторные свойства которой в значительной степени определяются природой Y . С ростом электроноакцепторного характера Y активность второй хлорангидридной группы интермономера может не только сравняться с активностью его первой группы, но даже превзойти ее, что и наблюдается при взаимодействии ряда замещенных фенолов с дихлорангидридом терефталевой кислоты. Экспериментальные значения коэффициента микрогетерогенности продуктов, полученных при одновременной загрузке всех исходных соединений, представлены в табл. 6. Можно заметить, что эти значения близки к величинам K_m сополимеров, которые образуются в процессе двухстадийной интербиполиконденсации (см. ту же таблицу). Этот результат, вытекающий также и из теории, является вполне естественным для пар сомономеров с большим значением параметра r . Вследствие значительного различия в активностях, в начале процесса будет реагировать в основном более реакционноспособный сомономер (бисфенол) и только спустя некоторое время по мере исчерпания бисфенола в реакцию будет вступать гексаметиленгликоль. Таким образом, распределение звеньев в сополимере будет близким к тому, которое получается при двухстадийном процессе, когда первым загружается бисфенол. Так как указанное правило будет выполняться тем лучше, чем сильнее различаются реакционные способности сомономеров, то наибольшее отклонение от него следует ожидать для бисфенола с наименьшим значением r по отношению к гексаметиленгликолю. Этот вывод подтверждается экспериментальными данными, приведенными в табл. 6.

* * *

Таким образом, исходя из изложенного в обзоре материала следует, что к настоящему времени создана количественная теория неравновесной сополиконденсации в гомогенных системах. Выводы этой теории достаточно убедительно подтверждены результатами экспериментов. Дальнейшее исследование в области совместной поликонденсации, по-видимому, целесообразно проводить по следующим двум направлениям. Во-первых, возникает потребность в аналогичной теоретической и экспериментальной разработке процессов совместной неравновесной поликонденсации, происходящих в гетерофазных системах. Во-вторых, необходимо проведение систематических исследований по изучению влияния состава и строения поликонденсационных сополимеров на их свойства. Решение этой проблемы позволит успешно использовать приведенные в обзоре данные для получения сополимеров с заданными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Алфей, Д. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, ИЛ, М., 1953.
2. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», М., 1972.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Равновесная поликонденсация, «Наука», М., 1968.
4. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», М., 1966.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Неравновесная поликонденсация, «Наука», М., 1972.
6. С. И. Кучанов, Высокомол. соед., **A15**, 2140 (1973).
7. Э. Турская, Там же, **A15**, 393 (1973).
8. П. Морган, Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, «Химия», М., 1970.
9. Р. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., Cornell University Press, 1953.
10. В. В. Коршак, А. Л. Рusanov, Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич, ДАН, **181**, 885 (1968).
11. Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич, В. В. Коршак, А. Л. Рusanov, Там же, **184**, 95 (1969).
12. Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, В. А. Васнецов, Там же, **194**, 119 (1970).
13. В. В. Коршак, Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич, В. А. Васнецов, С. В. Виноградова, А. Л. Рusanov, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 2844.
14. Е. В. Брюхова, В. В. Коршак, В. А. Васнецов, С. В. Виноградова, Там же, **1972**, 599.
15. В. В. Коршак, А. П. Кречков, С. В. Виноградова, Н. Ш. Алдарова, В. А. Васнецов, Е. Л. Баранов, М. В. Славгородская, А. И. Тарасов, Т. И. Митайшили, Реакц. способн. органич. соед., **7**, 286 (1970).
16. Ю. И. Мусаев, Кандид. диссерт., МХТИ им. Менделеева, М., 1973.
17. Б. А. Королев, З. В. Геращенко, Я. С. Выгодский. Реакц. способн. органич. соед., **8**, 681 (1971).
18. Л. Н. Швецова, Т. П. Свищунова, В. М. Савинов, Е. А. Емелин, Л. Б. Соколов, ЖВХО им. Менделеева, **17**, 476 (1972).
19. Д. Ф. Соколова, Л. Б. Соколов, Высокомол. соед., **A14**, 894 (1972).
20. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, РГУ, Ростов-на-Дону, 1966.
21. А. И. Тарасов, В. А. Васнецов, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Вопросы физико-химии полимеров, Нальчик, 1972, стр. 52.
22. Л. В. Курицын, В. М. Курицына, ЖОРХ, **8**, 1469 (1972).
23. М. В. Курицын, Л. Б. Соколов, Высокомол. соед., **A14**, 2028 (1972).
24. Н. К. Воробьев, Л. И. Смирнова, Е. А. Чижова, Изв. вузов СССР, Химия и химич. техн., **14**, 955 (1971).
25. А. И. Тарасов, Кандидат. диссерт., МХТИ им. Менделеева, М., 1973.
26. Е. Турска, J. Prakt. Chemie, **313**, 387 (1971).
27. С. В. Виноградова, В. А. Васнецов, Ю. И. Перфилов, В. В. Коршак, Высокомол. соед., **B14**, 457 (1972).

28. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Ю. И. Перфилов, В. А. Васnev, А. И. Тарасов, Труды МХТИ им. Менделеева, **70**, 150 (1972).
29. В. В. Коршак, В. А. Васнев, С. В. Виноградова, П. О. Окулевич, Ю. И. Перфилов, ДАН, **204**, 1129 (1972).
30. Г. Шнелл, Химия и физика поликарбонатов, «Химия», М., 1967.
31. P. W. Morgan, S. L. Kwolek, J. Polymer Sci., **A2**, 181 (1964).
32. Ю. И. Перфилов, Кандид. диссерт. ИНЭОС АН СССР, М., 1972.
33. Г. А. Штрайхман, Ж. прикл. химии, **32**, 673 (1959).
34. L. Beste, J. Polymer Sci., **36**, 313 (1959).
35. К. Туизуо, Там же, **A-1**, 3, 3654 (1965).
36. В. З. Никонов, Л. Б. Соколов, Г. В. Бабур, Ю. В. Шариков, Е. А. Емелин, Высокомол. соед., **A11**, 739 (1969).
37. Н. И. Широкова, Е. В. Русакова, А. Б. Алишоева, Р. М. Гитина, И. И. Левкович, П. В. Козлов, Там же, **3**, 642 (1961).
38. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Химич. волокна, **1965**, № 4, 22.
39. Л. Б. Соколов, В. З. Никонов, М. Н. Федотова, Высокомол. соед., **B13**, 459 (1971).
40. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, Там же, **A14**, 2503 (1972).
41. С. И. Кучанов, Л. М. Письмен, Там же, **A14**, 131 (1972).
42. С. И. Кучанов, Л. М. Письмен, Там же, **A14**, 886 (1972).
43. С. Е. Конштейн, Л. М. Письмен, ДАН, **196**, 858 (1971).
44. H. Cito, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **82**, 1441 (1961).
45. H. Sawada, J. Polymer Sci., **B1**, 659 (1963).
46. H. Sawada, Там же, **B2**, 507 (1964).
47. С. И. Кучанов, Высокомол. соед., (в печати).
48. M. Lavalou, Ann. Chim. (France), **6**, 835 (1961).
49. T. Nagada, N. Veda, Chem. High Polymer (Japan), **22**, 685 (1965).
50. R. Yamadeo, M. Migalo, J. Polymer Sci., **5**, A-1, 2259 (1967).
51. Т. С. Храмова, Я. Г. Урман, О. А. Мочалова, Ф. М. Медведева, И. Я. Слоним, Высокомол. соед., **A11**, 739 (1969).
52. F. Z. Hambl, J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed., **10**, 3217 (1972).
53. R. Chijo, K. Koizuma, J. Ando, J. Ipoie, Polymer J., **3**, 394 (1972).
54. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. О. Окулевич, Ю. И. Перфилов, В. А. Васнев, Э. И. Федин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1972**, 1629.
55. Л. В. Дубровина, С. А. Павлова, В. А. Васнев, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., **A12**, 1308 (1970).
56. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, П. О. Окулевич, Ю. И. Перфилов, В. А. Васнев, Там же, **B15**, 470 (1973).
57. В. А. Васнев, С. В. Виноградова, А. И. Тарасов, В. В. Коршак, ЖВХО им. Менделеева, **17**, 472 (1972).

Институт элементоорганических
соединений АН СССР, Москва