

УДК 541.64 : 542.954

УСПЕХИ В ОБЛАСТИ АКЦЕПТОРНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ

B. A. Васнеv, C. V. Виноградова

Рассмотрены успехи в области синтеза полимеров и сополимеров акцепторно-катализитической полиэтерификации из дихлорангидридов дикарбоновых кислот и диолов в присутствии третичных аминов. Показаны большие возможности этого метода, который позволяет получать полимеры и сополимеры различного состава и строения, в том числе стереорегулярные поликонденсационные полимеры нового типа — конформационно-регулярные полиарилаты. Исследование акцепторно-катализитической полиэтерификации позволило экспериментально установить основные закономерности образования полимеров, содержащих фрагменты «голова — хвост», и сополимеров в условиях неравновесной поликонденсации и сополиконденсации в гомогенной системе. Библиография — 128 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	30
II. Синтез полиэфиров акцепторно-катализитической полиэтерификацией	31
III. Кинетика, механизм и закономерности акцепторно-катализитической полиэтерификации	32
IV. Закономерности синтеза сополимеров в гомогенной системе	39
V. Закономерности синтеза полиэфиров на основе диолов с несимметричным расположением гидроксильных групп	41
VI. Синтез конформационно-регулярных полиарилатов	43

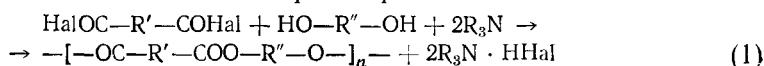
I. ВВЕДЕНИЕ

Поликонденсация как метод синтеза полимеров была открыта еще в прошлом столетии. В настоящее время известно большое число различных поликонденсационных процессов, в основе которых лежат те или иные реакции замещения. Все эти процессы могут быть разделены на два типа: на равновесную (обратимую) и неравновесную (необратимую) поликонденсации¹.

Анализ и обобщение большого числа экспериментальных данных позволили выявить основные особенности и общие закономерности равновесной поликонденсации². В отличие от хорошо изученной равновесной поликонденсации неравновесная поликонденсация к 60-м годам нашего столетия практически не была исследована³. Однако к этому времени было уже установлено, что неравновесная поликонденсация характеризуется рядом положительных черт, которые способствовали в последующем ее быстрому и широкому распространению в лабораторной и промышленной практике. К таким особенностям неравновесной поликонденсации относятся отсутствие обменных, деструктивных реакций, высокие значения констант скоростей реакции роста полимерной цепи и ряд других. Тем не менее многие проблемы неравновесной поликонденсации, главным образом проблемы основополагающего характера, до недавнего времени или совсем не рассматривались, или были лишь слегка затронуты в немногочисленных работах. К таким исключительно

важным вопросам относятся вопросы кинетики, механизма и основных закономерностей формирования макромолекул однородных и смешанных полимеров, в том числе полимеров с различной пространственной микроструктурой и содержащих в макромолекулах фрагменты типа «голова-хвост»³.

Решению указанных проблем были посвящены исследования в области неравновесной полимерификации дигалогенангидридов дикарбоновых кислот с диолами, проводимой в присутствии третичных аминов (см. уравнение (1)), известной ранее в литературе под названием «низкотемпературная поликонденсация в растворе»³:



В результате исследования механизма этой реакции было установлено, что третичный амин играет в данном процессе роль не только акцептора галогенводорода, но и катализатора реакции. Это дало основание назвать данный тип полимерификации акцепторно-катализитической полимерификацией^{3, 4}.

Уже в первых работах по синтезу полиэфиров акцепторно-катализитической полимерификацией было показано, что данная разновидность неравновесной поликонденсации представляет собой очень удобный способ получения полимеров, образование которых происходит в растворе при невысоких температурах, обычно близких к 20°, и завершается в течение небольшого промежутка времени, как правило в пределах 30 мин. Это же обстоятельство делает акцепторно-катализитическую полимерификацию удобной моделью для исследования многих принципиальных вопросов, связанных с закономерностями формирования макромолекул в условиях неравновесной поликонденсации.

II. СИНТЕЗ ПОЛИЭФИРОВ АКЦЕПТОРНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИФИКАЦИЕЙ

Впервые акцепторно-катализитическую полимерификацию как метод синтеза полиэфиров (в данном случае поликарбонатов) использовал Эйнхорн еще в 1898 г.⁵. Однако вследствие интереса к этому методу надолго пропал. Только через пятьдесят с лишним лет химики возвратились к акцепторно-катализитической полимерификации⁶. В пятидесятые годы началось интенсивное развитие акцепторно-катализитической полимерификации в аспекте использования этого метода для получения поликарбонатов из фосгена и бифенолов в среде пиридина или в смесях пиридина с органическими растворителями^{7, 8}. К настоящему времени акцепторно-катализитической полимерификацией синтезировано большое число поликарбонатов на основе бисфенолов различного строения^{3, 8-10}.

В 1961 г. Соколов с сотр.¹¹ из оксалилхлорида и дифенилолпропана в присутствии пиридина синтезировали полиарилаты. Морган с сотр.^{12, 13} акцепторно-катализитической полимерификацией в присутствии триэтиламина получили полиарилаты на основе различных дихлорангидридов дикарбоновых кислот и бисфенолов. Всего к 1965 г. было опубликовано около десяти работ по синтезу полиэфиров из дигалогенангидридов дикарбоновых кислот и диолов в присутствии третичных аминов¹¹⁻¹⁸. Это дало возможность Моргану (см.¹⁰, стр. 329) в 1965 г. написать, что за исключением поликарбонатов низкотемпературная полимерификация «для синтеза... полимеров практически не применяется».

В последующие годы акцепторно-катализитическую полимерификацию для синтеза полиэфиров, и в первую очередь полиарилатов, стали ис-

пользовать значительно чаще. Большой вклад в развитие синтетических возможностей этого метода внесли работы В. В. Коршака с сотр.

Акцепторно-катализитической полиэтерификацией в присутствии триэтиламина Коршаком и сотр.^{19, 24} синтезировано большое число кардовых полиарилатов на основе 9,9-бис-(4-оксифенил)антрона-10 и других бисфенолов с кардовыми группировками. Этим же методом Коршак и сотр.²⁵ осуществили синтез кардовых полиарилатов на основе полициклических бисфенолов, таких, например, как *bis*-(4-оксифенил)-2-норборнилiden. Морган²⁶ сообщил о свойствах большого числа кардовых полиарилатов, некоторые из которых были получены акцепторно-катализитической полиэтерификацией в присутствии триэтиламина.

За последнее десятилетие появились многочисленные сообщения о синтезе большого числа полиэфиров разнообразного строения из дихлорангидридов дикарбоновых кислот и диолов, проводимого в присутствии третичных аминов²⁷⁻³⁶. Среди этих работ следует отметить работы Едлинского с сотр.^{30, 31} по синтезу интересных в практическом отношении полиэфиров с нафталиновыми ядрами в цепи. Коршак и сотр.³³ акцепторно-катализитической полиэтерификацией впервые получили полиэфиры на основе *bis*- β -дикарбонильных соединений, вступающих в реакцию в енольной форме.

Большое значение приобрела акцепторно-катализитическая полиэтерификация как метод синтеза элементоорганических полимеров, особенно карбрансодержащих полиэфиров³⁷. Так, полиарилаты с *o*- и *m*-карбоновыми группами в цепи Коршак и сотр.³⁷⁻⁴⁶ успешно получили из дихлорангидридов 1,2- или 1,7-*bis*-(4-карбоксифенил)карборана и 1,2-*bis*-(4-оксифенил)карборана в присутствии триэтиламина. Коршак и сотр.^{37, 47-50} использовали акцепторно-катализитическую полиэтерификацию для синтеза карбрансодержащих полиэфиров и сополиэфиров на основе дихлорангидридов *m*- или *n*-карбонатикарбоновых кислот. Акцепторно-катализитической полиэтерификацией удалось также получить растворимые и плавкие полиэфирохелаты⁵¹. С этой целью в реакции с дихлорангидридом 4,4'-дифенилфталидикарбоновой кислоты использованы бисфенолы, содержащие внутриструктурные соединения меди, например *bis*-(ацетоацетатгидрохинон)медь.

Таким образом, к настоящему времени в результате проведенных исследований установлены большие синтетические возможности акцепторно-катализитической полиэтерификации, с помощью которой получены полиэфиры различного строения, обладающие во многих случаях комплексом интересных свойств. Представляется особенно перспективным использование этого метода для синтеза весьма ценных в практическом отношении полимеров — полиарилатов, в том числе и поликарбонатов.

Вопросы синтеза акцепторно-катализитической поликонденсацией смешанных полиэфиров, полиэфиров на основе диолов с несимметричным расположением гидроксильных групп («голова-хвост») и конформационно-регулярных полиарилатов рассмотрены в последующих разделах настоящего обзора.

III. КИНЕТИКА, МЕХАНИЗМ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ АКЦЕПТОРНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ

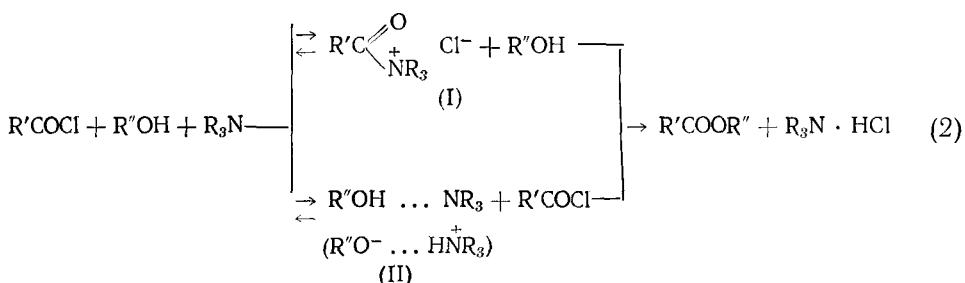
Акцепторно-катализитическая полиэтерификация является одним из первых примеров неравновесной поликонденсации, для которой детально исследованы кинетика, механизм и основные закономерности. Одним из существенных результатов проведенного исследования был вывод о катализитической роли третичного амина в данной реакции. Важность

этого вывода становится понятной, если учесть, что в 1959 г. Коникс¹⁴ отводил третичным аминам лишь функцию акцептора выделяющегося галогеноводорода. Бильмейер и Экард⁵² в 1969 г., т. е. через 10 лет, все еще полагали, что при поликонденсации дихлорангидридов дикарбоновых кислот с диолами третичные амины выполняют функцию акцептора кислоты, «сдвигая равновесие в сторону образования полиэфиров».

кистей, «двигая равновесие в сторону образования полизифиров».

К 1965 г. в литературе практически полностью отсутствовали сведения о кинетике акцепторно-катализитической этерификации и полиэтерификации. Тем не менее в своей монографии Морган¹⁰ допускал возможность протекания в условиях акцепторно-катализитической полиэтерификации трех различных реакций: образования комплекса третичного амина с хлорангидридом (нуклеофильный катализ), образования комплекса третичного амина с фенолом (общий основной катализ) и простого связывания хлористого водорода. Большинство исследователей, занимающихся вопросами ацилирования и полиацилирования в присутствии третичных аминов, отдавали предпочтение первому из указанных путей^{8, 53, 54}.

Начиная с 1969 г. Коршак с сотр.⁵⁵ начали систематическое исследование механизма акцепторно-катализитической этерификации и полиэтерификации. Методами ЯКР³⁵Cl и потенциометрии было установлено, что при взаимодействии третичных аминов с хлорангидридами карбоновых кислот образуются ионные комплексы типа ациламмониевых солей (I) (см. уравнение (2)), причем на константу равновесия комплексообразования заметно влияет стерический и резонансный факторы, а основность третичного амина играет второстепенную роль^{56, 57}.



Вместе с тем методами ПМР- и ИК-спектроскопии было найдено, что в условиях, близких к условиям акцепторно-катализитической полиэтерификации, третичные амины образуют с фенолами Н-комплексы (II) (см. уравнение (2)), прочность которых возрастает с увеличением кислотности донора и с ростом основности акцептора⁵⁸⁻⁶⁰. В ряде случаев удалось выделить и исследовать комплексы бисфенолов с триалкиламиами эквимолярного состава⁶⁰⁻⁶².

Учитывая практическую необратимость реакции хлорангидридов карбоновых кислот с фенолами^{63, 64}, на основании результатов исследования начальных стадий реакции⁵⁵ механизм акцепторно-катализитической полизетерификации может быть представлен в виде двух катализитических потоков: нуклеофильного (образование комплекса (I)) и общего основного (образование комплекса (II)). Исследование кинетики этерификации⁶⁵⁻⁶⁷ и определение относительной активности исходных соединений методом конкурирующего ацилирования^{68, 69} позволили установить, что в отсутствие стерических затруднений у реакционного центра увеличение кислотности гидроксилсодержащего соединения и основности третичного амина создают условия для протекания реакции по механизму общего основного катализа. Так, в случае конкурирующего

бензоилирования фенола и метанола найдено, что в присутствии триэтамина степень превращения более кислого реагента — фенола — значительно превышает конверсию менее кислого — метанола (см. рис. 1). Это свидетельствует о преобладании в указанных условиях общего основного катализа над нуклеофильным. Если же конкурирующее бензоилирование проводить в присутствии менее основного третичного амина — пиридина, то в реакцию вступает главным образом метанол, т. е. в этих условиях преобладает нуклеофильный катализ⁶⁸.

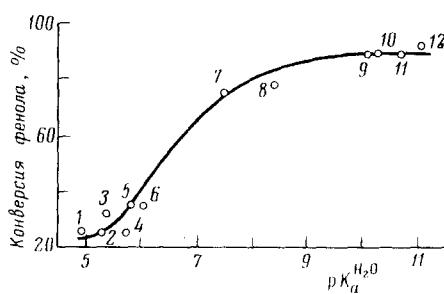


Рис. 1

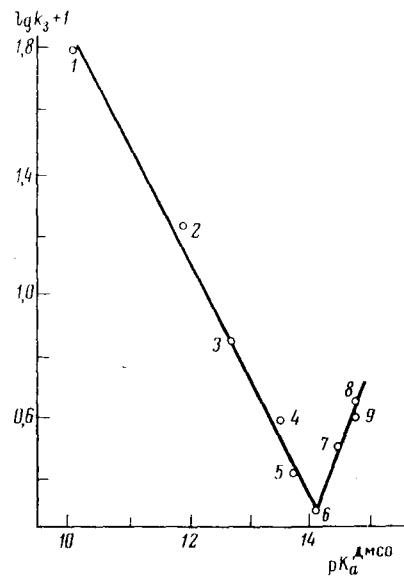


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость конверсии фенола в фенилбензоат от основности третичных аминов. Мольное соотношение фенола, метанола, третичного амина и хлористого бензоила равно 2,5 : 2,5 : 1 : 1 (дихлорэтан, 25°)⁶⁸; третичные амины: 1 — хинолин, 2 — пиридин, 3 — изохинолин, 4 — β-пиколин, 5 — хинальдин, 6 — α-пиколин, 7 — γ-коллидин, 8 — триаллиламин, 9 — диметилэтиламин, 10 — диметилицлкоксиламин, 11 — триэтиламин, 12 — трибутиламин

Рис. 2. Зависимость логарифма константы скорости бензоилирования от кислотности фенолов⁶⁷; фенолы: 1 — *n*-нитрофенол, 2 — *n*-акетофенол, 3 — *n*-хлорфенол, 4 — моно-бензоат гидрохинона; 5 — фенол, 6 — *n*-трет-бутилфенол, 7 — *n*-крезол, 8 — *n*-метоксифенол, 9 — гидрохинон

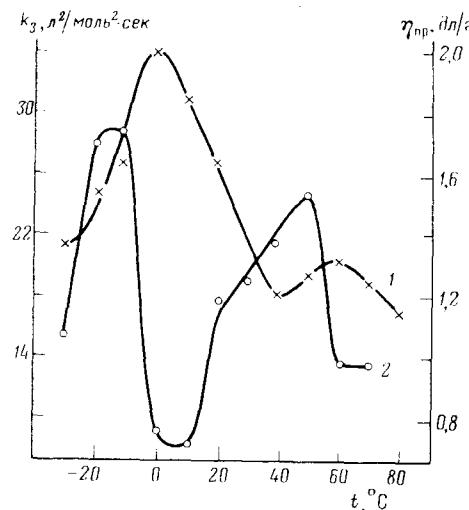
Кинетическое исследование показало, что акцепторно-кatalитическая этерификация имеет суммарный третий порядок (первый по каждому из реагентов), а лимитирующей скорость реакции стадией является взаимодействие комплекса (I) с фенолом или комплекса (II) с хлорангидридом^{65—67}. Оказалось, что на скорость бензоилирования в присутствии триэтиламина (диоксан, 30°) большое влияние оказывает кислотность фенолов, и на графике зависимости логарифма константы скорости реакции от $pK_a^{\text{ДМСО}}$ фенолов (см. рис. 2) имеется два линейных участка с противоположным наклоном: $\lg k_3 = -0,40 pK_a + 4,88$ ($r = 0,996$, $s = 0,05$) для фенолов с $pK_a < 14$ и $\lg k_3 = 0,39 pK_a + 5,99$ ($r = 0,973$, $s = 0,05$) для фенолов с $pK_a > 14$. Это позволило заключить, что нуклеофильный катализ возможен при соблюдении следующих условий: 1) третичный амин более основен, чем уходящая группа в $R'COX$; 2) нуклеофил $R''-OH$, атакующий ациламмониевый комплекс, более основен, чем уходящий аммониевый ион⁶⁷. В изученной системе первое условие выполняется полностью, тогда как второе, по-видимому, соблюдается только для более основных фенолов с $pK_a > 14$. Для более

кислых фенолов ($pK_a < 14$) второе условие не выполняется, и реакция идет по пути общего основного катализа.

Богатков и сотр.⁷⁰ в результате исследования кинетики бензоилирования спиртов в присутствии третичных аминов в неполярной среде пришли к выводу, что в данном случае независимо от образования комплекса (I) или (II) реакция протекает через переходное состояние с пентакоординированным атомом углерода.

Большое влияние на скорость акцепторно-катализитической этерификации оказывает природа растворителя и температура реакции⁷¹. Найдено, что рост полярности растворителя способствует увеличению скорости реакции. В широком интервале температур (от -30 до 80°) установлена сложная, не подчиняющаяся уравнению Аррениуса зависимость константы скорости этерификации от температуры (см. рис. 3, кризая 1). Неподчинение констант скорости аррениусовской зависимости авторы⁷¹ связывают с тем, что в такой сложной реакции, состоящей из ряда последовательных стадий (см. уравнение (2)), температура может по-разному влиять на скорость каждой отдельной стадии. Результирующее действие температуры на эффективную константу скорости будет складываться из этих «парциальных» влияний.

Рис. 3. Зависимость константы скорости реакции о-хлорфенола с *n*-хлорбензоилхлоридом (1) и проведенной вязкости полиарилата из бис-(4-окси-3-хлорфенил)-2,2-пропана и дихлорангидрида терефталевой кислоты (2) от температуры реакции (толуол, триэтиламин)⁷¹



Результаты исследования кинетики и механизма акцепторно-катализитической этерификации позволили Коршаку с сотр. на качественно новом уровне изучить и интерпретировать основные закономерности акцепторно-катализитической полиэтерификации как характерного примера неравновесной поликонденсации^{57, 72}. Ранее были рассмотрены лишь очень немногие аспекты этой проблемы^{11, 13, 73, 74}. При анализе закономерностей акцепторно-катализитической полиэтерификации и сополиэтерификации были широко использованы данные по реакционной способности диолов и дихлорангидридов дикарбоновых кислот, впервые полученные в результате систематического исследования указанных мономеров квантовохимическими^{75, 76}, физическими (потенциометрия^{77, 78}, ПМР^{57, 78}, ЯКР³⁵Cl^{79, 80}) и кинетическими⁸⁰⁻⁸³ методами. Было установлено, что различие в активности первой и второй функциональных групп мономера определяется расстоянием между этими группами, строением мостикового звена и строением атакующего реагента. В зависимости от указанных факторов активность второй функциональной

группы мономера после того как первая вступит в реакцию может уменьшаться, оставаться неизменной или увеличиваться.

Так, результаты кинетического исследования акцепторно-катализитической этерификации дихлорангидрида терефталевой кислоты с фенолами показали, что константы скорости реакции первой и второй COCl-групп заметно зависят от строения фенола (см. табл. 1). Увеличение

ТАБЛИЦА 1
Результаты кинетического исследования реакции дихлорангидрида терефталевой кислоты с фенолами ($R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}$)
в присутствии триэтиламина * 83

R	$k^1, \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{сек}$	$k^2, \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{сек}$	$\alpha = k^1/k^2$
CH ₃	11,5±1,0	4,7±0,3	2,45
H	10,0±1,0	6,8±0,8	1,47
Cl	17±1	15±1	1,13
NO ₂	48±2	62±3	0,77

* Здесь k^1 и k^2 — константы скорости реакции фенолов с первой и второй COCl-группами дихлорангидрида в дioxане при 30°.

электронно-акцепторного характера заместителя в молекуле фенола повышает реакционную способность второй COCl-группы дихлорангидрида, которая при $R=NO_2$ начинает даже превышать активность первой COCl-группы⁸³. В акцепторно-катализитической этерификации 4,4'-диоксидифенилоксида и 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана с хлорангидридами *n*-замещенных бензойных кислот отношения констант скоростей реакций первой и второй OH-групп имеют практически одну и ту же величину, которая не зависит от строения ацилирующего агента⁸³.

Изучение закономерностей акцепторно-катализитической полиэтерификации показало, что полиэфиры с наиболее высокими молекулярной массой и выходом образуются при эквимолярном соотношении дихлорангидридов и диолов^{87, 88}. Оптимальное же количество третичного амина определяется строением исходных реагентов. Так, при переходе от бисфенолов к гликолям и при уменьшении основности третичного амина мольное соотношение акцептора-катализатора и диола увеличивается с 2:1 до 8:1^{4, 87}.

Сопоставление молекулярной массы полимеров со строением исходных соединений позволило установить, что с ростом кислотности (активности) бисфенолов^{55, 85, 86} (рис. 4) и основности третичных аминов⁸⁷ молекулярные массы полиарилатов увеличиваются. Увеличение активности дихлорангидридов также в большинстве случаев приводит к увеличению молекулярной массы образующихся полиарилатов (рис. 5); однако для некоторых дихлорангидридов увеличение их активности сопровождается уменьшением молекулярной массы полимера^{85, 88}.

Исследование побочных реакций, сопутствующих акцепторно-катализитической полиэтерификации, показало, что основными реакциями обрыва цепи в рассмотренных условиях являются реакции гидролиза и аминолиза галогенангидридных групп^{88, 89}, причем вклад этих реакций заметно возрастает при переходе от сильноосновных третичных аминов (общий основной катализ) к слабоосновным (нуклеофильный катализ)⁸⁸. Так, было найдено, что в присутствии триэтиламина реакцион-

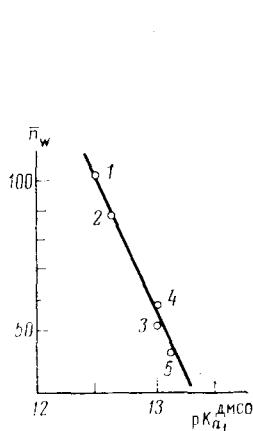


Рис. 4

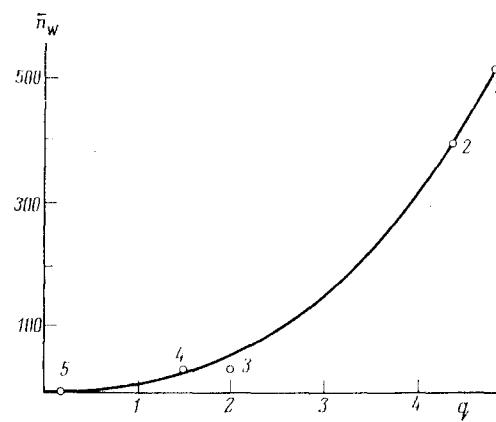


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость коэффициента полимеризации политефлаталов \bar{n}_w от pK_{a_1} бисфенолов⁸⁸; бисфенолы: 1 — бис-(4-окси-3-хлорфенил)-2,2-пропан, 2 — 3,3-бис-(4-оксифенил)фталид, 3 — бис-(4-оксифенил)-метилфенилметан, 4 — бис-(4-оксифенил)фенилметан, 5 — 9,9-бис-(4-оксифенил)флуорен

Рис. 5. Зависимость коэффициента полимеризации полиарилатов *бис*-(4-окси-3-хлорфенил)-2,2-пропана от относительной активности (q) дихлорангидридов⁸⁸; дихлорангидриды: 1 — терефталевой кислоты, 2 — изофталевой кислоты, 3 — 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты, 4 — 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты, 5 — тетрахлортерефталевой кислоты

ная способность диэтиламина в реакции с хлористым бензоилом на несколько порядков выше активности фенола (табл. 2). В то же время в аналогичных условиях активность воды заметно уступает активности фенола. Переход к менее основному третичному амину — пиридину — приводит к тому, что реакционная способность воды возрастает и на-

ТАБЛИЦА 2

Активности HO- и NH₂-содержащих соединений относительно активности фенола в реакции с хлористым бензоилом в дихлорэтане при 25°⁸⁸

RXH	$k_{RXH}/k_{C_6H_5OH}$ **	
	$N(C_2H_5)_3$	NC_6H_5
H_2O^*	<0,1	3,4
CH_3OH	0,17	9,5
$C_6H_4NH_2$	3,0	<100
$(C_2H_5)_2NH$	>100	***

* Ацилирование проводили в дioxсане.

** $k_{RXH}/k_{C_6H_5OH}$ — отношение констант скоростей бензоилирования RXH и фенола.

*** Слишком велико для определения методом конкурирующего ацилирования.

чинает даже превышать реакционную способность фенола (см. табл. 2). В присутствии пиридина возрастает и роль реакций обрыва цепи за счет примеси вторичных аминов⁸⁸.

Полученные результаты позволили Коршаку с сотр.⁸⁸ впервые экспериментально показать, что в неравновесной поликонденсации молеку-

лярная масса полимеров зависит от соотношения скоростей реакций роста и обрыва цепи. Если с увеличением активности мономеров (например, бисфенолов) вклад реакции роста цепи увеличивается, то молекулярная масса полимеров возрастает. Когда же увеличение активности мономеров (например, дихлорангидридов) сопровождается возрастанием вклада реакций обрыва цепи, то молекулярная масса полимеров уменьшается.

На основании развитой Коршаком⁹⁰ теории разнозвенности полимеров следует предположить, что протекание некоторых побочных реакций будет приводить к образованию разнозвенных полиэфиров. Так, проведение акцепторно-катализитической полиэтерификации в присутствии влаги может вызывать появление в макромолекулах ангидридных связей^{33, 89}.

Интересные результаты получены при исследовании влияния температуры реакции на результаты акцепторно-катализитической полиэтерификации^{4, 55, 91–95}. Оказалось, что в случае высокореакционноспособных исходных соединений в гомогенной системе зависимость молекулярной массы полиэфира от температуры реакции имеет вид кривой с двумя максимумами (см. рис. 3, кривая 2). Данные кинетических исследований позволили предположить, что такая зависимость обусловлена поликонстантой зависимости константы скорости роста полимерной цепи от температуры реакции⁷¹.

Исследование влияния концентрации исходных соединений на молекулярную массу полиэфира показало, что при достаточно высокой активности функциональных групп зависимость молекулярной массы полимеров от концентрации мономеров имеет вид кривой с одним максимумом при 0,15–0,2 моль/л^{4, 91–95}. Низкая активность хотя бы одного из исходных соединений повышает величину оптимальной концентрации мономеров до 1–2 моль/л⁴.

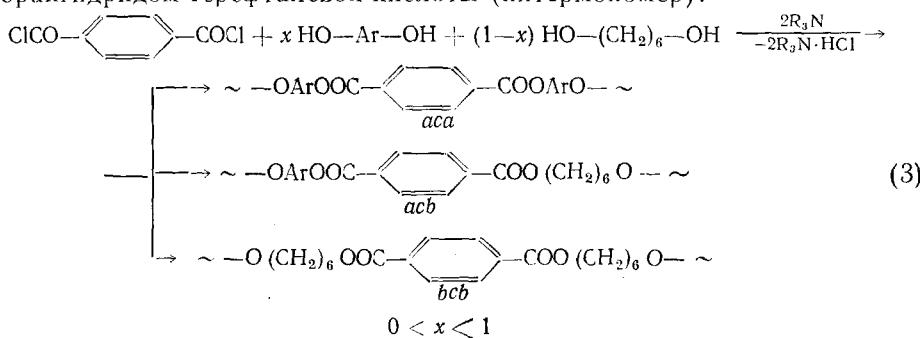
Большое влияние на результаты акцепторно-катализитической полиэтерификации оказывает природа растворителя. Коршак и сотр.⁹⁴ показали, что наблюдается тенденция к уменьшению молекулярной массы полиэфира с ростом диэлектрической проницаемости среды. При проведении акцепторно-катализитической полиэтерификации в метастабильном растворе за счет агрегации макромолекул создаются более благоприятные условия для формирования высокомолекулярных соединений, чем при проведении полиэтерификации в термодинамически устойчивом растворе с близкой величиной диэлектрической проницаемости⁹⁴. По-видимому, такая агрегация макромолекул приводит к локальному увеличению концентрации концевых групп полимерных цепей, что, с одной стороны, вызывает увеличение скорости реакции роста макромолекул, и, с другой стороны, уменьшает вклад побочных реакций.

Выпадение полимера из раствора в условиях акцепторно-катализитической полиэтерификации в принципе не препятствует дальнейшему росту его молекулярной массы, который происходит за счет взаимодействия концевых групп макромолекул друг с другом и с исходными соединениями^{94, 96, 97}. Оптимальными условиями синтеза полиарилатов в гетерогенной системе являются хорошая растворимость исходных соединений в реакционной среде, значительная набухаемость полимера в малополярной среде или высокая полярность среды, когда набухаемость полимера в растворителе незначительна⁹⁷.

Акцепторно-катализитическая полиэтерификация в гетерогенной системе представляет значительный практический интерес, так как при этом существенно упрощается технологическая схема синтеза полиарилатов.

IV. ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА СОПОЛИЭФИРОВ В ГОМОГЕННОЙ СИСТЕМЕ

Успешное познание законов формирования макромолекул в условиях неравновесной поликонденсации во многом зависит от того, в какой мере выявлены основные закономерности, управляющие процессами образования смешанных полимеров. При этом как для поликонденсационных, так и для полимеризационных сополимеров особо важное значение приобретают вопросы их состава и строения. До 1972 г. отсутствовали экспериментальные данные о влиянии различных факторов на состав и строение сополимеров, получаемых неравновесной сополиконденсацией в гомогенной системе. В 1972 г. Коршак с сотр.^{98, 99} впервые опубликовали экспериментальные данные о закономерностях формирования макромолекул смешанных полимеров в условиях неравновесной сополиконденсации в растворе на примере совместной акцепторно-катализитической полимеризации бисфенола и гликоля (сомономеры) с дихлорангидридом терефталевой кислоты (интермономер).



Относительное содержание гомо- (*aca*, *bcb*) и гетеро- (*abc*) триад в сополиэфирах было определено методом ПМР-спектроскопии высокого разрешения^{98–104}. На основе полученных величин был вычислен параметр K_m — коэффициент микрогетерогенности сополимера^{105, 106}. Для смеси двух гомополимеров $K_m=0$, для статистических сополимеров $K_m=1$, для регулярно-чередующихся сополимеров $K_m=2$. Следовательно, по абсолютной величине отклонения K_m от единицы можно количественно судить о степени упорядоченности распределения звеньев, причем область блоксополимеров лежит при $0 < K_m < 1$.

Интересные экспериментальные данные получены при исследовании строения сополимеров, образующихся при проведении сополимеризации в растворе одностадийным методом, когда в начале реакции интермономер и сомономер находятся в растворе^{98, 101–104}. Было установлено, что независимо от различия в активности сомономеров образуются сополимеры с распределением звеньев, близким к статистическому (см. табл. 3, № 1 и 3). При невысоких степенях завершенности реакции состав сополимера обогащен звеньями, содержащими более активный сомономер, однако по мере протекания сополимеризации количество звеньев становится равным исходному мольному соотношению сомономеров¹⁰⁶. Сополимеры со статистическим распределением звеньев получены и при проведении двухстадийной сополиконденсации, когда второй сомономер вводили в сферу реакции только после того, как завершалась поликонденсация интермономера с первым сомономером, т. е. в условиях, которые моделируют бесконечно большое различие в активностях сомономеров (см. табл. 3, № 2 и 4)¹⁰⁰. Было показано, что некоторые отклонения от статистического распределения звеньев в макромолеку-

ТАБЛИЦА 3

Строение сополитефталатов на основе бисфенола и гексаметиленгликоля, получаемых совместной акцепторно-катализитической полизтерификацией в присутствии триэтиламина (дихлорэтан, 40°)

№ № п.п.	Бисфенол	Константа сополиконденсации сомономеров, q^{103}	Содержание триад, мольные доли			K_M
			aca	acb	bcb	
1	бис-(4-Окси-3-метилфенил)-2,2-пропан *	5,3 ¹⁰³	0,19	0,62	0,19	1,24
2	То же **	∞	0,19	0,64	0,17	1,28
3	бис-(4-Окси-3-хлорфенил)-2,2-пропан *	33 ¹⁰³	0,22	0,56	0,22	1,12
4	То же **	∞	0,25	0,54	0,21	1,09

* К раствору хлорангидрида терефталевой кислоты (0,2 моль/л), бисфенола (0,1 моль/л) и гексаметиленгликоля (0,1 моль/л) был добавлен триэтиламин (0,4 моль/л) и сополизтерификацию продолжали 1 час ¹⁰³.

** К раствору хлорангидрида терефталевой кислоты (0,2 моль/л) и бисфенола (0,1 моль/л) был добавлен триэтиламин (0,4 моль/л). Через 30 мин в реакционную смесь был введен гексаметиленгликоль (0,1 моль/л) и реакцию продолжали 1 час ¹⁰⁰.

ТАБЛИЦА 4

Строение сополитефталатов на основе бисфенола и гексаметиленгликоля, получаемых одностадийной сополизтерификацией в присутствии триэтиламина при постепенном введении хлорангидрида терефталевой кислоты в реакционный раствор (дихлорэтан, 40°) ⁹⁹

Бисфенол	q^{103}	Длина блоков		K_M
		n_{ac}	n_{bc}	
бис-(4-Окси-3-метилфенил)-2,2-пропан	5,3	4,4	4,4	0,46
9,9-бис-(4-Оксифенил)-флуорен	12,6	5,6	5,6	0,36
бис-(4-Окси-3-нитрофенил)-2,2-пропан	31	8,2	8,5	0,24
бис-(4-Окси-3-хлорфенил)-2,2-пропан	33	9,2	9,2	0,22

лах вызваны изменением активности второй COCl-группы интермоно-мера после того, как первая COCl-группа вступит в реакцию (см. табл. 1). Эти результаты показали ошибочность точки зрения, согласно которой неравновесной сополиконденсацией сомономеров различной активности трудно получить статистические сополимеры ^{8, 10, 107}.

Оказалось, что блоксополимеры в условиях одно- и двухстадийной акцепторно-катализитической сополизтерификации удается получить при постепенном введении интермономера в зону реакции (см. табл. 4) ⁹⁹⁻¹⁰⁴. В этом случае длина блоков возрастает с увеличением разницы в активностях сомономеров и с уменьшением скорости поступления интермономера в зону реакции. Удобным методом синтеза блоксополимеров является трехстадийная сополиконденсация, когда акцепторно-катализитическую полизтерификацию интермономера с каждым сомономером проводят в различных реакционных объемах. Интермономер в одном реакционном объеме вводят в избытке, в другом в недостатке по отношению к сомономеру, с таким расчетом, чтобы суммарные мольные количества функциональных групп интермономера и сомономеров в обоих реакционных объемах были равны ¹⁰³; после окончания реакции первую и вторую систему объединяют. Было найдено, что чем меньше отклонение от эквивалентности в каждой из систем, тем больше длина блоков у блоксополимеров.

Обобщение экспериментальных данных позволило сформулировать основные закономерности формирования макромолекул смешанных полимеров в условиях неравновесной сополиконденсации в гомогенной системе^{98-104, 106}.

1. Введение в начале неравновесной сополиконденсации сразу всего количества интермономера в зону реакции приводит, независимо от степени различия в активности сомономеров, к образованию статистических сополимеров. Использование в качестве интермономера бифункционального соединения с зависимыми функциональными группами влияет на строение сополимеров: уменьшение активности второй функциональной группы после того как первая группа вступит в реакцию приводит к увеличению в полимерных цепях доли регулярно-чередующихся фрагментов; увеличение активности второй функциональной группы интермономера способствует возрастанию длины блоков.

2. Постадийное введение сомономеров в зону реакции не является достаточным условием для синтеза сополимеров блочного строения.

3. Для синтеза блоксополимеров одностадийной неравновесной сополиконденсацией в гомогенной системе необходимо, чтобы сомономеры отличались по активности, а скорость поступления интермономера в зону реакции была меньше скорости его взаимодействия с более реакционноспособным сомономером.

ТАБЛИЦА 5

Величины K_M сополитефталатов, синтезированных двухстадийной сополиконденсацией (диоксан, 40°) *⁸³

<i>bis</i> -(4-окси-3-Х-фенил)-2,2-пропан, X	χ^{***}	K_M (эксп.)	K_M (теор.)
CH ₃	2,45	1,28	1,33
Cl	1,13	1,09	1,05
NO ₂	0,77	0,93	0,91

* См. примечание ** к табл. 3.

** См. табл. 1.

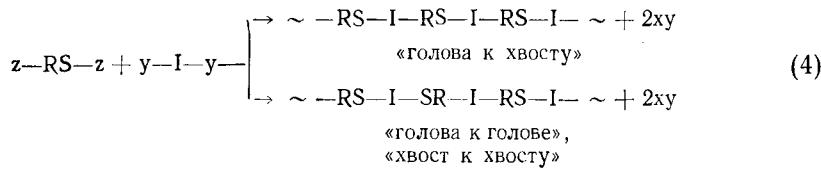
Изменяя указанные факторы, можно получить блоксополимеры с различной длиной блоков, тем самым регулируя строение макромолекул смешанных полимеров в нужном направлении.

Экспериментальные данные о влиянии различных факторов на состав и строение сополимеров были подтверждены основными выводами количественной теории неравновесной сополиконденсации в гомогенной системе, разработанной Кучановым^{105, 106, 108}. Было установлено хорошее количественное соответствие экспериментальных и теоретических данных, различие между которыми лежит в пределах погрешности эксперимента (см., например, табл. 5). Это свидетельствует о том, что выводы, сделанные по результатам исследования совместной акцепторно-катализитической полиэтерификации, носят общий характер и хорошо описывают закономерности формирования макромолекул сополимеров в условиях неравновесной сополиконденсации в гомогенной системе.

V. ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА ПОЛИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ ДИОЛОВ С НЕСИММЕТРИЧНЫМ РАСПОЛОЖЕНИЕМ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП

При неравновесной поликонденсации бифункциональных соединений с несимметричным расположением функциональных групп (z—RS—z) возникает задача определения строения разнозвенных поли-

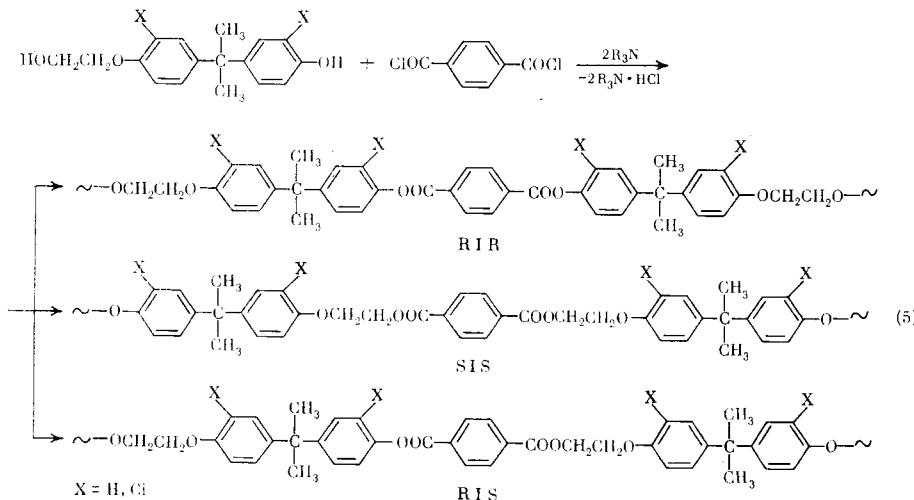
мерных цепей из-за возможности присоединений типа «голова к голове» («хвост к хвосту») или «голова к хвосту»:



Здесь z — RS — z и y — I — y — бифункциональные мономеры с несимметричным и симметричным расположением функциональных групп соответственно. Подобная задача возникает при полимеризации несимметричных винильных мономеров, например монозамещенных этилена, когда также образуются разнозвенные макромолекулы с расположением звеньев «голова к голове» или «голова к хвосту». Эта проблема в полимеризации достаточно хорошо исследована, причем установлено, что чаще реализуется присоединение «голова к хвосту»^{109, 110}.

Имеется ряд работ¹¹¹⁻¹¹⁶, в которых обсуждается вопрос строения поликонденсационных полимеров на основе мономеров, приведенных в уравнении (4), и рассматривается возможность присоединений «голова к голове» или «голова к хвосту». В этих работах высказывается точка зрения, согласно которой различная активность функциональных групп в $z-Rs-z$ является решающим фактором для образования полимеров с преобладанием присоединений «голова к голове».

В 1974 г. Коршак с сотр.¹¹⁷ опубликовали первую работу, в которой было установлено строение полимеров на основе мономеров с несимметричным расположением функциональных групп на примере акцепторно-катализитической полиэтерификации β -оксиэтиловых эфиров бисфенолов и дихлорангидрида терефталевой кислоты и определены основные принципы формирования структуры их макромолекул^{117, 118}:



Для исследования строения полиэфиров авторы использовали метод ПМР высокого разрешения; в основу была положена различная величина химического сдвига фениленовых протонов остатка терефталевой

кислоты в гомо-(RIR, SIS) и гетеро-(RIS) триадах, отвечающий присоединению «голова к голове» («хвост к хвосту») или «голова к хвосту» соответственно^{117, 118}. Качественной характеристикой регулярности строения макромолекул служила величина коэффициента микрогенерогенности K_m . Для регулярно-чередующихся полимеров типа «голова к голове» и «хвост к хвосту» $K_m=0$; для полимеров, содержащих присоединения «голова к хвосту», $K_m=2$. Статистическому расположению звеньев в макромолекулах соответствует $K_m=1$.

Было установлено, что в том случае, когда в начале поликонденсации оба исходных мономера находятся в растворе, независимо от различия в активностях гидроксильных групп, образуется полимер с распределением звеньев, близким к статистическому ($K_m=1,01-1,11$)^{117, 118}. Этот результат показал, что даже значительная разница в реакционной способности фенольной и спиртовой групп не является достаточным условием для преимущественного присоединения по типу «голова к голове». Некоторое отклонение K_m от 1, по-видимому, вызвано тем, что активность второй COCl-группы дихлорангидрида терефталевой кислоты после вступления первой COCl-группы в реакцию уменьшается⁸³, что приводит к некоторому преобладанию структур «голова к хвосту»¹¹⁷. Было установлено также, что в условиях неравновесной поликонденсации для образования полимеров с преобладанием структур «голова к голове» («хвост к хвосту») необходимо постепенное добавление мономера с симметричным расположением функциональных групп (дихлорангидрида терефталевой кислоты) к раствору мономера с несимметричным расположением функциональных групп (диола). Величина K_m зависит от скорости введения дихлорангидрида и от степени различия в активности OH-групп диола^{117, 118}.

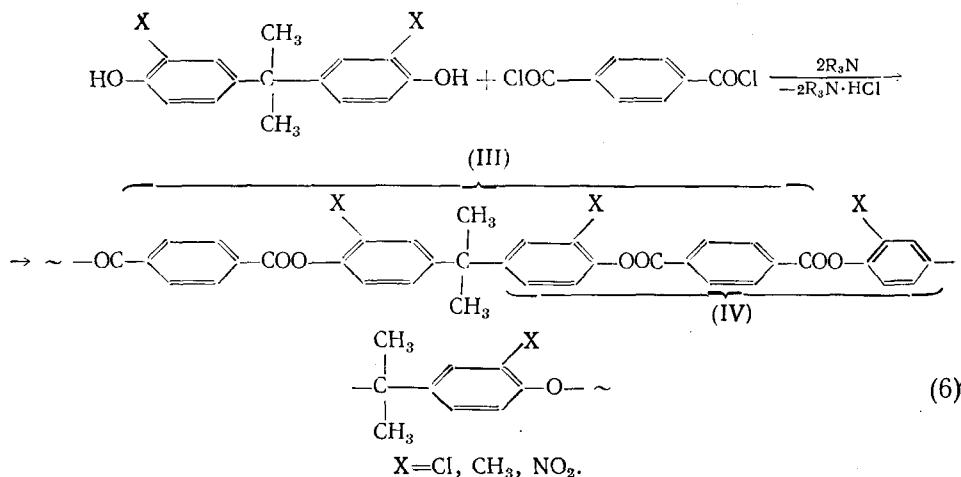
Проведенный в¹¹⁷ анализ показал, что кинетическая схема рассматриваемого процесса (а следовательно, и его математическое описание) совпадают со схемой, которая была приведена ранее при расчете совместной поликонденсации^{105, 106, 108, 119}. Экспериментальные и теоретические закономерности формирования структуры полимерных цепей на основе мономеров с «головой» и «хвостом» хорошо согласуются между собой¹¹⁷.

VI. СИНТЕЗ КОНФОРМАЦИОННО-РЕГУЛЯРНЫХ ПОЛИАРИЛАТОВ

Интересной особенностью акцепторно-катализитической полимерификации является конформационная специфичность этого процесса, позволяющая получать конформационно-регулярные полимеры, конформационная тактичность которых формируется в процессе реакции, а макромолекулы содержат регулярные последовательности того или иного (но вполне определенного) поворотного изомера в остатке мономера^{120, 121}.

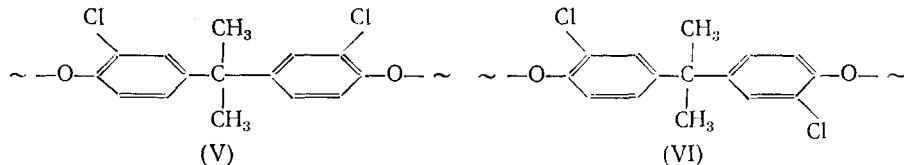
Исследование кинетики, механизма и закономерностей акцепторно-катализитической полимерификации, а также свойств полученных полимеров позволило Коршаку с сотр.¹²² в 1970 г. впервые установить, что неравновесная поликонденсация открывает большие возможности для синтеза стабильных стереорегулярных поликонденсационных полимеров нового типа, макромолекулы которых содержат регулярные последовательности устойчивых поворотных изомеров. Конформационно-регулярные полиилилаты указанного типа были синтезированы в условиях акцепторно-катализитической полимерификации из *o,o'*-дизамещенных *n,n'*-

дифенилолпропана-2,2 и дихлорангидрида терефталевой кислоты^{57, 123-126}.



Принципиальная новизна синтеза конформационно-регулярных полимеров в условиях акцепторно-катализитической полиэтерификации заключается в том, что формирование их регулярной пространственной микроструктуры происходит непосредственно в процессе роста макромолекул.

Конформационный анализ методом ЯКР ^{35}Cl политефталатов *bis*-(4-окси-3-хлорфенил)-2,2-пропана (дихлордиана), а также соединений (III) и (IV) ($\text{X}=\text{Cl}$), моделирующих фрагменты полимерной цепи, показал, что в макромолекулах данного полиарилата в зависимости от условий синтеза содержатся регулярные последовательности цисоидных (V) или трансоидных (VI) поворотных изомеров бисфенольного остатка^{57, 124, 125}.



Было установлено, что на микроструктуру конформационно-регулярных полиарилатов влияют строение исходных соединений (бисфенолов, дихлорангидридов дикарбоновых кислот и третичных аминов) и условия проведения акцепторно-катализитической полиэтерификации¹²¹⁻¹²⁷.

Сравнение свойств политефталатов на основе бис-(4-окси-3-хлорфенил) алканов с различными мостиковыми группировками показало, что уменьшение барьера вращения вокруг связей С(1) — С(2), где С(1) и С(2) соответственно атомы углерода мостиковой группировки и бензольного кольца, в ряду $\text{C}(\text{CH}_3)_3 (\text{C}_6\text{H}_{13}) > \text{C}(\text{CH}_3)_2 > \text{CH}_2$ способствует формированию конформационно-регулярных полиарилатов, высокая стереотактичность которых в случае метиленового мостика, по-видимому, обусловлена не столько конформационной специфичностью акцепторно-катализитической полизетерификации, сколько хорошей кристаллизуемостью таких полимеров^{125, 127}. Так, в кристаллических политефталатах бис-(4-окси-3-хлорфенил) метана независимо от условий синтеза присутствует только один тип конформационного изомера бисфенольного остатка.

Использование в акцепторно-катализитической полиэтерификации стерически затрудненных бисфенолов, *бис*-(2-окси-5-хлорфенил) алканов, позволило получить конформационно-регулярные полиарилаты с высокой степенью упорядоченности структуры^{125, 127}. Высказано предположение, что значительная стереотактичность этих полимеров обусловлена энергетической неравноценностью различных конформаций в остатке бисфенола, что приводит к формированию макромолекул, содержащих главным образом одну конформацию бисфенольного фрагмента.

Характерным примером конформационной специфиичности акцепторно-катализитической полиэтерификации является синтез конформационно-регулярных полиарилатов дихлордиана на основе дихлорангидридов различных дикарбоновых кислот¹²⁶ в присутствии различных третичных аминов^{57, 125, 126}. Было установлено, что в зависимости от природы третичного амина (в первую очередь в зависимости от его основности) и, следовательно, в зависимости от механизма реакции — нуклеофильного или общего основного катализа^{57, 66–68} происходит формирование макромолекул, содержащих тот или иной тип поворотного изомера. В присутствии слабоосновных гетероциклических третичных аминов (нуклеофильный катализ) образуются полимеры с *цис*-изомерами (V) бисфенольного фрагмента, тогда как в присутствии сильноосновных триалкиламинов (общий основной катализ) — с *транс*-изомерами (VI)¹²⁵. Причину этого явления Коршак и сотр.^{57, 125} связывают с различной геометрией переходных комплексов, соответствующих нуклеофильному или общему основному катализу, что способствует образованию различных поворотных изомеров в остатке бисфенола (см. уравнение (7)).

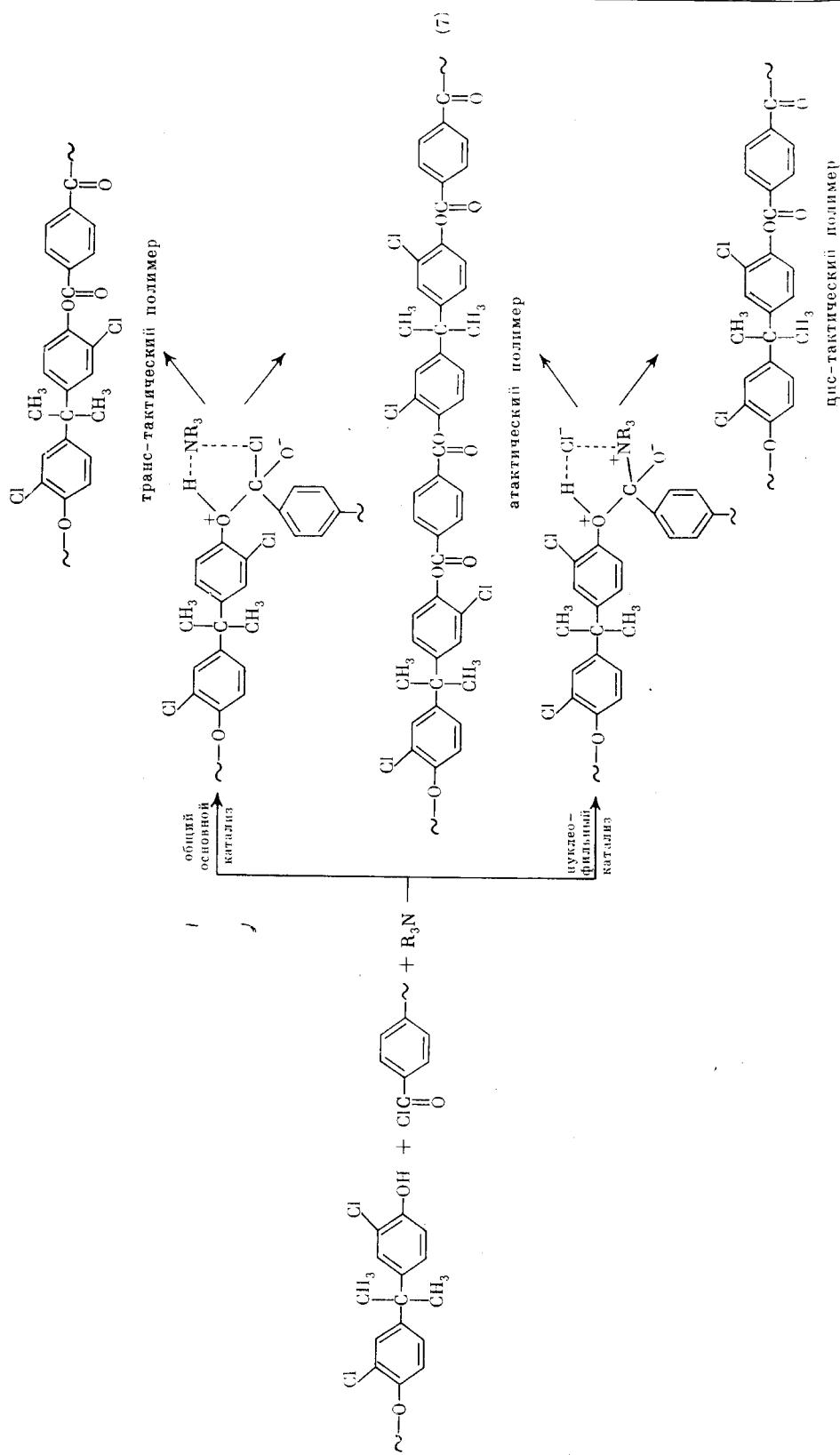
Существенным является то обстоятельство, что при кристаллизации аморфных полиарилатов путем вторичной обработки образуются полимеры, содержащие в макромолекулах только *транс*-изомеры (VI), тогда как в условиях акцепторно-катализитической полиэтерификации могут быть получены полимеры как с цисоидными, так и трансоидными изомерными формами остатка дихлордиана. Роль акцептора-катализатора в формировании конформационной тактичности полиарилатов, по-видимому, заключается в определении соотношения двух конкурирующих в реакции катализитических процессов, что в свою очередь приводит к преобладанию в полимерных цепях того или иного поворотного изомера.

Коршак и сотр.^{121–127} показали, что наличие регулярных последовательностей изомерных форм в макромолекулах полиарилатов существенно влияет на их свойства. В частности, увеличение стереотактичности полимеров повышает их степень кристалличности и температуру размягчения и уменьшает растворимость.

Исследование влияния условий синтеза и последующей обработки конформационно-регулярных полиарилатов на их свойства свидетельствует о достаточно высокой стабильности, в том числе и в растворе, конформаций остатка бисфенола в полимерных цепях^{57, 121, 123, 124, 128}. Под влиянием механических, тепловых и других воздействий возможен переход конформационно-регулярных полимеров в конформационно-атактические^{57, 121, 123, 124}.

* * *

Таким образом, из представленного в обзоре материала следует, что акцепторно-катализитическая полиэтерификация представляет значительный интерес как метод синтеза однородных и смешанных полиэфиров с определенным строением макромолекул, в том числе конформационно-регулярных полиарилатов.



Особое значение приобрела акцепторно-катализитическая полимерификация как модельная реакция для исследования закономерностей формирования макромолекул сополимеров и полимеров, содержащих фрагменты «голова — хвост», в условиях неравновесной поликонденсации в гомогенной системе. В настоящее время в литературе практически полностью отсутствуют данные о закономерностях формирования макромолекул указанного типа в условиях неравновесной поликонденсации в гетерофазной системе. Для решения этой задачи определенную роль могут сыграть исследования закономерностей акцепторно-катализитической полимерификации в условиях гетерофазности. Представляет значительный интерес установление возможности синтеза конфигурационно-регулярных полимеров в условиях акцепторно-катализитической полимерификации, иными словами, синтез акцепторно-катализитической полимерификацией стереорегулярных полимеров (например, изо- или синдио-тактических) на основе мономеров, которые являются смесью геометрических или оптических изомеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Итоги науки, Химические науки, т. 3, Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений, вып. 1, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 118.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Равновесная поликонденсация, «Наука», М., 1969.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Неравновесная поликонденсация, «Наука», М., 1972; С. В. Виноградова, Высокомол. соед., 19А, 667 (1977).
4. В. В. Коршак, В. А. Васнев, С. В. Виноградова, А. В. Васильев, Высокомол. соед., 16А, 502 (1974).
5. A. Einhorn, Lieb. Ann., 300, 135 (1898).
6. C. S. Marvell, A. Kotch, J. Am. Chem. Soc., 73, 1100 (1951).
7. H. Schnell, Angew. Chem., 68, 633 (1956).
8. Г. Шнелл, Химия и физика поликарбонатов, «Химия», М., 1967.
9. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», М., 1966.
10. П. У. Морган, Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, «Химия», Л., 1970.
11. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Пласт. массы, 1963, № 11, 65.
12. P. W. Morgan, J. Polymer Sci., 2A, 437 (1964).
13. S. W. Kwolek, P. W. Morgan, Там же, 2A, 2693 (1964).
14. A. Conix, Ind. Eng. Chem., 51, 147 (1959).
15. Англ. пат. 863704 (1961); С. А., 55, 24107 (1961).
16. L. G. Danaruma, J. Org. Chem., 26, 577 (1961).
17. D. C. Blomstrom, Пат. США 3044994 (1962); С. А., 57, 13990 (1962).
18. J. L. Anderson, Пат. США 3018271 (1962); С. А., 57, 2407 (1962).
19. С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе, А. И. Мжельский, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Высокомол. соед., 11А, 27 (1969).
20. С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе, А. И. Мжельский, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 931.
21. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе, Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, Там же, 1969, 2554.
22. С. В. Виноградова, Л. А. Беридзе, Т. М. Павлова, С. Н. Салазкин, В. В. Коршак, Высокомол. соед., 13Б, 681 (1971).
23. Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, Итоги науки, Химия и технол. высокомол. соед., 7, 14 (1975).
24. Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, Успехи химии, 42, 1225 (1973).
25. Г. Ш. Папава, Н. А. Майсурадзе, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, П. Д. Цискаришвили, Сообщ. АН ГрузССР, 62, 581 (1971).
26. P. W. Morgan, Macromolecules, 3, 536 (1970).
27. Франц. пат., 1479350 (1966); РЖХим., 1968, 10C236.
28. Пат. США 3388097 (1964); РЖХим., 1970, 1C299.
29. S. Nishizaki, S. Eto, T. Moriwaki, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Soc., 71, 1116 (1968).
30. Z. Jedlinski, D. Sek, J. Polymer Sci., A-1, 7, 2587 (1969).
31. Z. Jedlinski, Thermal Stability of Polymers Containing Naphthalene Units in the Chains, Polish. Sci. Publ., Warszawa, 1977, p. 29.
32. Y. Nanu, G. Simon, Bull. Stiint si tehn. Inst. politehn. Temisoara, 14, 131 (1969).
33. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев, Т. И. Митайшвили, Высокомол. соед., 12А, 1113 (1970).

34. D. R. Stevenson, J. E. Mulvaney, *J. Polymer Sci.*, **10A-1**, **10**, 2713 (1972).
35. А. П. Хардин, С. С. Радченко, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2098.
36. С. В. Плясовская, В. С. Олифер, Н. К. Моцкинская, Л. К. Еромицкая, В. И. Зоц, Ф. Д. Гузов, Пласт. массы, 1975, № 11, 70.
37. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова, Борографические полимеры, «Наука», М., 1975.
38. С. Р. Рафиков, И. В. Журавлева, Р. С. Аюпова, А. И. Калачев, П. М. Валецкий, В. И. Станко, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, ДАН СССР, **195**, 1351 (1970).
39. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Калачев, П. М. Валецкий, В. И. Станко, Высокомол. соед., **13A**, 848 (1971).
40. В. Г. Данилов, А. И. Калачев, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, В. И. Станко, В. В. Коршак, Там же, **13A**, 2360 (1971).
41. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Калачев, П. М. Валецкий, Н. С. Титова, В. И. Станко, Там же, **14A**, 1306 (1972).
42. В. С. Маточкин, А. И. Калачев, Ю. В. Зеленев, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, ДАН СССР, **204**, 1359 (1972).
43. Л. В. Дубровина, Н. Ф. Иванова, А. И. Калачев, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, Высокомол. соед., **15B**, 835 (1973).
44. С. Р. Рафиков, И. В. Журавлева, Р. С. Аюпова, А. И. Калачев, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Там же, **15A**, 1706 (1973).
45. П. М. Валецкий, Е. К. Ляменкова, С. В. Виноградова, В. И. Станко, В. В. Коршак, Там же, **15A**, 2200 (1973).
46. П. М. Валецкий, Е. К. Ляменкова, С. В. Виноградова, В. И. Станко, В. В. Коршак, Там же, **16A**, 305 (1974).
47. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова, Там же, **12A**, 1866 (1970).
48. V. V. Korshak, N. I. Bekasova, L. G. Komarova, *J. Polymer Sci.*, **A-1**, **8**, 2351 (1970).
49. Н. И. Бекасова, В. В. Коршак, Л. Г. Комарова, С. В. Парашина, Высокомол. соед., **15B**, 771 (1973).
50. А. И. Соломатина, Н. И. Бекасова, В. В. Коршак, А. А. Изынцев, Ж. П. Вагина, А. В. Дьяченко, Пласт. массы, 1976, № 9, 13.
51. С. В. Виноградова, В. А. Васнев, В. В. Коршак, Высокомол. соед., **13B**, 805 (1971).
52. F. W. Billmeyer, A. D. Eckard, *Macromolecules*, **2**, 103 (1969).
53. W. F. Christopher, D. W. Fox, *Polycarbonates*, Reinhold, N. Y., 1962.
54. М. Бендер, Механизмы катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот, «Мир», М., 1964, стр. 72.
55. С. В. Виноградова, В. А. Васнев, В. В. Коршак, Т. И. Митайшвили, А. В. Васильев, ДАН СССР, **187**, 1297 (1969).
56. С. В. Богатков, В. В. Коршак, Т. И. Михайлови, В. А. Васнев, С. В. Виноградова, Е. М. Черкасова, ДАН СССР, **194**, 328 (1970).
57. В. А. Васнев, Докт. дисс., ИНЭОС АН СССР, М., 1975.
58. С. В. Виноградова, В. А. Васнев, Э. И. Федина, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1620.
59. С. В. Виноградова, В. А. Васнев, В. В. Коршак, П. В. Петровский, Т. И. Митайшвили, Там же, **1970**, 2479.
60. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Л. И. Комарова, В. А. Васнев, Т. И. Митайшвили, Высокомол. соед., **14A**, 2591 (1972).
61. О. Г. Фортунатов, Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, Там же, **11A**, 1063 (1969).
62. В. В. Коршак, А. П. Крешков, О. В. Смирнова, Н. Ш. Алдарова, О. Г. Фортунатов, М. В. Славгородская, А. Е. Павлова, Там же, **14A**, 1503 (1972).
63. Р. С. Величкова, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев, Н. С. Ениколопян, ДАН СССР, **174**, 1091 (1967).
64. A. Dems, J. Pieniążek, E. Turska, *Bull. Acad. Pol. Sci., Sér. Sci. Chim.*, **13**, 177 (1965).
65. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Тарасов, В. А. Васнев, Л. В. Моргунова, Тр. МХТИ им. Менделеева, **70**, 84 (1972).
66. В. А. Васнев, С. В. Виноградова, А. И. Тарасов, В. В. Коршак, ЖВХО им. Менделеева, **17**, 472 (1972).
67. В. В. Коршак, В. А. Васнев, С. В. Богатков, А. И. Тарасов, С. В. Виноградова, Реакц. способн. орг. соед., **10**, 375 (1973).
68. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев, ДАН СССР, **191**, 614 (1970).
69. С. В. Виноградова, В. А. Васнев, В. В. Коршак, А. В. Васильев, Ю. И. Перфилов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2138.
70. С. В. Богатков, З. П. Головина, Е. М. Черкасова, ДАН СССР, **229**, 98 (1976).
71. В. А. Васнев, А. И. Тарасова, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомол. соед., **17A**, 721 (1975).
72. Л. В. Дубровина, С. А. Павлова, В. А. Васнев, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Там же, **12A**, 1308 (1970).
73. H. J. Thompson, K. B. Goldblum, *Modern Plast.*, **35**, No. 8, 131 (1958).
74. Н. И. Широкова, Е. Ф. Русскова, А. Б. Алишоева, Р. М. Гитина, И. И. Левков, П. В. Козлов, Высокомол. соед., **3**, 642 (1961).

75. Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, В. А. Васнев, ДАН СССР, 194, 119 (1970).
76. В. В. Коршак, Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич, В. А. Васнев, С. В. Виноградова, А. Л. Русанов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2844.
77. В. В. Коршак, А. П. Крешков, С. В. Виноградова, Н. Ш. Алдарова, В. А. Васнев, Е. Л. Баранов, М. В. Славгородская, А. И. Тарасов, Т. И. Митайшили, Реакц. спосбн. орг. соед., 7, 286 (1970).
78. А. К. Микитаев, В. А. Васнев, Ю. И. Мусаев, Э. Б. Мусаева, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 2133.
79. Е. В. Брюхова, В. В. Коршак, В. А. Васнев, С. В. Виноградова, Там же, 1972, 599.
80. В. А. Васнев, М. Г. Кешелава, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Н. Г. Бекаури, Ц. А. Гогуадзе, Там же, 1, 340 (1975).
81. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Ю. И. Перфилов, В. А. Васнев, А. И. Тарасов, Тр. МХТИ им. Менделеева, 70, 150 (1972).
82. С. В. Виноградова, В. А. Васнев, Ю. И. Перфилов, В. В. Коршак, Высокомол. соед., 14Б, 457 (1972).
83. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев, А. И. Тарасов, Там же, 17А, 1212 (1975).
84. С. В. Виноградова, В. А. Васнев, В. В. Коршак, Там же, 9Б, 522 (1967).
85. В. В. Коршак, Э. Турска, А. В. Васильев, М. Синярска-Капустинска, С. В. Виноградова, В. А. Васнев, Там же, 14А, 1267 (1972).
86. С. В. Виноградова, В. А. Васнев, В. В. Коршак, Т. И. Митайшили, Там же, 12А, 1108 (1970).
87. С. В. Виноградова, Т. И. Митайшили, В. А. Васнев, В. В. Коршак, М. Б. Меламуд, Там же, 13А, 912 (1971).
88. В. В. Коршак, В. А. Васнев, М. Г. Кешелава, С. В. Виноградова, Л. Н. Гвоздева, Там же, 20А, 139 (1978).
89. С. В. Виноградова, В. А. Васнев, В. В. Коршак, Т. И. Митайшили, Там же, 11А, 73 (1969).
90. В. В. Коршак, Разновидность полимеров, «Наука», М., 1977.
91. С. В. Виноградова, В. А. Васнев, В. В. Коршак, А. В. Васильев, Л. В. Дубровина, Высокомол. соед., 13А, 770 (1971).
92. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. В. Васильев, В. А. Васнев, Там же, 14А, 56 (1972).
93. В. В. Коршак, Э. Турска, А. В. Васильев, М. Синярска-Капустинска, С. В. Виноградова, В. А. Васнев, Там же, 14А, 1267 (1972).
94. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, А. В. Васильев, В. А. Васнев, Там же, 15А, 2015 (1973).
95. В. В. Коршак, Э. А. Турска, М. Синярска-Капустинска, В. А. Васнев, С. В. Виноградова, С. А. Павлова, А. В. Васильев, Л. В. Дубровина, Там же, 16Б, 147 (1974).
96. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев, Там же, 10А, 1329 (1968).
97. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев, Т. И. Митайшили, Там же, 11А, 81 (1969).
98. В. В. Коршак, В. А. Васнев, С. В. Виноградова, П. О. Окулевич, Ю. И. Перфилов, ДАН СССР, 204, 1129 (1972).
99. 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.
100. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, П. О. Окулевич, Ю. И. Перфилов, В. А. Васнев, Высокомол. соед., 15Б, 470 (1973).
101. V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, V. A. Vasnev, Yu. I. Perfilov, P. O. Okulevich, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 11, 2209 (1973).
102. S. V. Vinogradova, V. A. Vasnev, Yu. I. Perfilov, Acta Chim. Acad. Sci. Hungar., 81, 209 (1974).
103. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев, Ю. И. Перфилов, П. О. Окулевич, Высокомол. соед., 16А, 2456 (1974).
104. В. В. Коршак, В. А. Васнев, С. В. Виноградова, Ю. И. Перфилов, П. О. Окулевич, Г. Д. Маркова, Там же, 16Б, 543 (1974).
105. С. И. Кучанов, Там же, 15А, 2140 (1973).
106. В. А. Васнев, С. И. Кучанов, Успехи химии, 42, 2194 (1973).
107. Э. Турска, Высокомол. соед., 15А, 393 (1973).
108. В. А. Васнев, С. И. Кучанов, Энциклопедия полимеров, т. 3, Изд. Сов. энциклопедия, М., 1977, стр. 439.
109. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», М., 1966, стр. 88.
110. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, «Химия», М., 1966, стр. 189.
111. J. Preston, J. Polymer Sci., A-1, 8, 3135 (1970).
112. J. Preston, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 11, 3373 (1972).
113. J. Preston, W. Black, W. Hofferbert, Macromol. Sci.-Chem., 7A, 67 (1973).
114. R. Morrison, J. Preston, J. Randall, W. Black, Там же, 7A, 99 (1973).

115. *J. Randall, R. Morison, J. Preston*, Там же, 7A, 119 (1973).
116. *N. Ogata, T. Ikari*, *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, 8, 1939 (1973).
117. *В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. И. Кучанов, В. А. Васнев, Г. Д. Маркова, А. И. Тарасов*, Высокомол. соед., 16A, 1992 (1974).
118. *V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, V. A. Vasnev, D. G. Markova, T. V. Lekae*, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 13, 2741 (1975).
119. *С. И. Кучанов*, Высокомол. соед., 16A, 1125 (1974).
120. *В. А. Васнев*, Химия и жизнь, 1976, № 5, 25.
121. *V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, V. A. Vasniov*, Faserforsch. u. Textiltechn., 28, 491 (1977).
122. *В. В. Коршак, Т. А. Бабушкина, В. А. Васнев, С. В. Виноградова, А. В. Васильев, Г. К. Семин*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1921.
123. *В. В. Коршак, Г. Л. Слонимский, С. В. Виноградова, А. А. Аскадский, А. В. Васильев, В. А. Васнев, К. А. Бычко*, ДАН СССР, 199, 607 (1971).
124. *В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев, А. В. Васильев, А. А. Аскадский, Т. А. Бабушкина, Г. Л. Слонимский, Г. К. Семин, Ю. К. Годовский, Е. С. Оболонькова*, Высокомол. соед., 16A, 291 (1974).
125. *В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев, Э. Б. Мусаева, А. П. Горшков, Г. К. Семин, Л. Н. Гвоздева*, ДАН СССР, 226, 350 (1976).
126. *В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев, М. Г. Кешелава, М. М. Джанашили, Л. Н. Гвоздева*, Высокомол. соед., 19A, 2625 (1977).
127. *В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев, Э. Б. Мусаева, Л. Н. Гвоздева, М. М. Джанашили*, Там же, 20A, 888 (1978).
128. *В. В. Коршак, С. А. Павлова, Л. В. Дубровина, В. А. Васнев, С. В. Виноградова, А. В. Васильев*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1409.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР, Москва