

УДК 541.64 : 542.952/954

УСПЕХИ СИНТЕТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В. В. Коршак, Н. М. Козырева

В историческом аспекте рассмотрены отдельные этапы в развитии синтетической химии полимеров. Обсуждено состояние химии высокомолекулярных соединений в настоящее время и перспективы ее развития в будущем. Рассмотрены типы и особенности мономеров, используемых в полимеризации и поликонденсации. Показано все разнообразие известных в настоящее время полимерных макромолекул, возникающих в различных процессах синтеза полимеров. Обращено внимание на то принципиально важное обстоятельство, что все реакции синтеза высокомолекулярных соединений приводят к образованию разноразветвленных полимеров и указано на необходимость учета разноразветвленности полимеров при рассмотрении вопросов зависимости свойств полимеров от их строения. Приведены некоторые проблемы, которые современная техника выдвигает в качестве задач, решаемых синтетическими методами, и на ряде примеров рассмотрены вопросы синтеза полимеров со специфическими свойствами. Показан современный уровень развития процессов синтеза полимеров методами полимеризации и поликонденсации, а также посредством модификации полимеров. Рассмотрены разновидности процессов полимеризации и поликонденсации, а также модификации уже готовых полимеров (главным образом, на примерах новых реакций, в первую очередь таких, которые приводят к получению полимеров нового типа). Подчеркнута выявившаяся в настоящее время тенденция ко все более широкому синтезу полимеров со специфическими свойствами.

Библиография — 122 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| I. Введение | 5 |
| II. Современное состояние проблемы синтеза полимеров | 6 |
| III. Разноразветвленность полимеров | 9 |
| IV. Проблемы синтеза полимеров со специфическими свойствами | 11 |
| V. Полимеризация | 15 |
| VI. Поликонденсация | 16 |
| VII. Модификация полимеров | 26 |

I. ВВЕДЕНИЕ

Химия высокомолекулярных соединений является в настоящее время одной из наиболее интенсивно развивающихся областей химической науки. Быстрый темп ее развития объясняется тем, что синтетическая химия полимеров обеспечивает развитие таких важных областей полимерной техники, как пластические массы, синтетический каучук, синтетические волокна и синтетические пленкообразующие. В свою очередь производство этих материалов играет важную роль в развитии ряда важнейших отраслей новой техники и современной промышленности: авиационной, автомобильной, электро- и радиотехнической, машиностроительной, строительной и др.

Началом синтетической химии полимеров можно считать 1833 г.¹, когда Берцелиус² сформулировал понятие о полимерии, которое с небольшим изменением сохранило свое значение до наших дней, Гей-Люс-

сак³ получил первый синтетический полимер — полилактид на основе молочной кислоты, а Браконно⁴ получил тринитрат целлюлозы, осуществив впервые полимераналогичную реакцию. За истекшие после этого 145 лет область высокомолекулярных соединений обогатилась большим числом новых синтетических методов и полимеров различного строения. В это же время были созданы теоретические представления о механизме синтеза полимеров и особенностях их строения и свойствах. Большое значение в формировании современных представлений о полимерах имели труды Штаудингера, Карозерса, Флори, Натта и других ученых. Русские и советские ученые внесли существенный вклад в развитие полимерной химии. Труды Бутлерова, Лебедева, Фаворского, Шорыгина, Каргина, Андрианова, Медведева, Петрова, Короткова, Ушакова и других ученых заложили основы полимерной науки и техники.

Первые сообщения о синтезе и исследовании высокомолекулярных соединений являлись результатом случайной удачи, до тех пор пока трудами Бутлерова, Кекуле и Купера не была создана структурная теория органической химии⁵. На ее основе впоследствии было создано стройное учение полимерной науки. Сейчас синтезом, исследованием и применением новых полимеров занимается огромная армия исследователей: 50% химиков-органиков прямо или косвенно работают в области полимеров, разрабатывая новые методы синтеза мономеров, пластификаторов, инициаторов, ингибиторов и других веществ, применяемых при синтезе и исследовании полимеров. Большое число исследователей занято синтезом и изучением полимеров; еще большее количество работников занято использованием результатов этих исследований в промышленности, производящей, перерабатывающей и применяющей полимеры. Для иллюстрации того размаха, какой имеют работы по синтезу полимеров, можно указать, что в течение одного года синтезируется теперь ~50 тысяч новых полимеров, т. е. более 160 новых полимеров каждый день или один новый полимер каждые 3 мин⁶. В результате этого к настоящему времени синтезированы сотни тысяч различных полимеров, но, несмотря на это, темп развития синтеза с каждым годом непрерывно возрастает.

Это объясняется тем, что именно в области синтеза полимеров усилия исследователей дают наибольший эффект как для развития теоретических основ полимерной науки, так и для промышленности, обогащая ее новыми полимерными материалами. Поэтому с полным основанием можно сказать, что синтетическая химия полимеров есть стратегическое направление развития полимерной науки.

Так же быстро развивается промышленность полимеров. В последнее время мировое производство полимеров всех видов превысило 64 млн. тонн, приблизившись к масштабу производства стали⁷.

II. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ

Синтез высокомолекулярных соединений может быть осуществлен несколькими путями, как это показано на рис. 1. Как видно из схемы, имеются два направления синтеза полимеров: первый путь — синтез полимеров из низкомолекулярных веществ посредством полимеризации или поликонденсации, и второй путь — модификация готовых полимеров с помощью реакций замещения, структурирования и обмена.

В соответствии с этой схемой мы и рассмотрим состояние каждого из этих направлений в настоящее время. Прежде всего следует отметить, что успехи в синтезе высокомолекулярных соединений привели к получению различных полимерных структур разнообразного строения. Развитие методов синтеза привело к тому, что в настоящее время удается

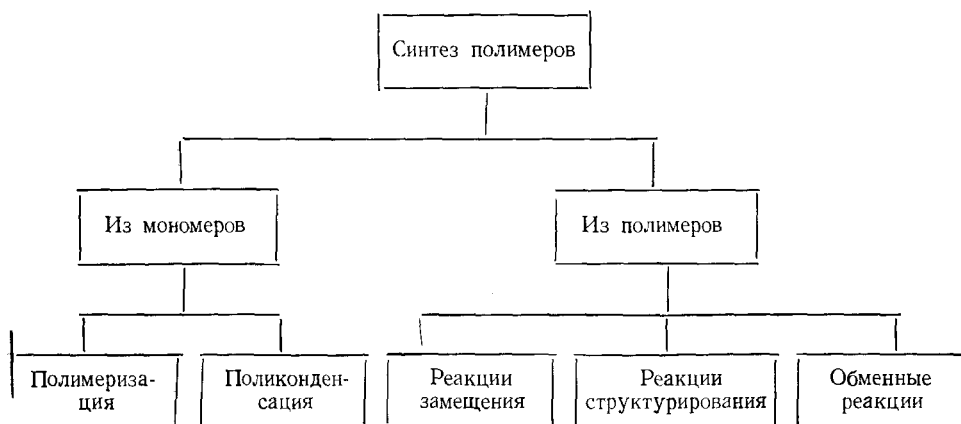


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая основные пути синтеза полимеров

получать макромолекулы разнообразных форм, как это показано на рис. 2, где схематически показаны линейные, плоскостные и пространственные формы макромолекул, известные в настоящее время. Следует отметить, что каждая из этих форм тоже включает макромолекулы разных типов. Так, линейные макромолекулы могут быть по крайней мере нескольких типов (рис. 3). Мы видим, что линейная структура макромолекулы по-разному составляется из звеньев, представляющих отдельные атомы или целые группы.

Большое разнообразие имеется в строении цепи макромолекулы, особенно у различных сополимеров. На рис. 4 показано, как изменяется интегральный состав цепи макромолекулы по ее длине у различных типов сополимеров, начиная от обычных статистических сополимеров, через сополимеры с изменяющимся по длине составом макромолекулы (диагональные и асимметричные сополимеры) к блок- и привитым сополимерам⁸. Строение этих сополимеров можно выразить следующими формулами:



Необходимо отметить также появление все большего числа «гибридных» полимеров, синтез которых осуществляется с использованием как полимеризации, так и поликонденсации, или же модификацией готовых полимеров с помощью полимеризационных или поликонденсационных

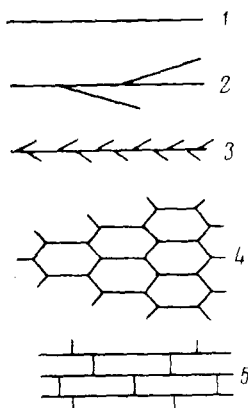


Рис. 2

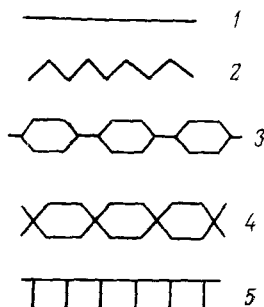


Рис. 3

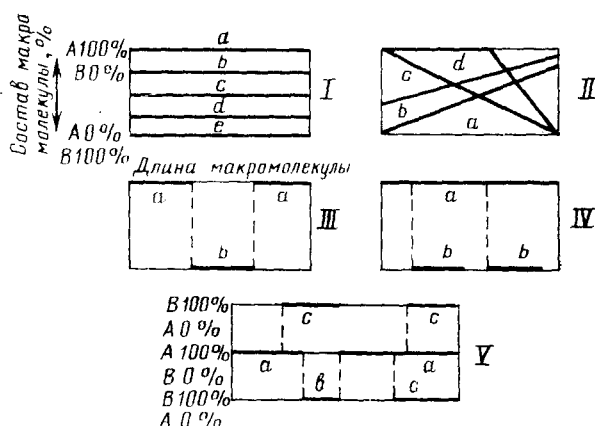


Рис. 4

Рис. 2. Форма макромолекул: 1 — линейная; 2 — разветвленная с малым числом длинных ответвлений; 3 — разветвленная с большим числом коротких ответвлений; 4 — плоская, паркетная; 5 — пространственная, трехмерная

Рис. 3. Виды линейных макромолекул: 1 — прямая («карбин»); 2 — зигзагообразная; 3 — циклоцепная; 4 — циклоспирановая; 5 — лестничная

Рис. 4. Изменение интегрального состава по длине макромолекулы у различных сополимеров: I — обычные сополимеры (a, b, c, d, e); II — сополимеры изменяющегося состава (a, b), диагональный сополимер (c), асимметричный сополимер (d); III — блоксополимер (a — блок, состоящий из звеньев A, b — блок, состоящий из звеньев B); IV — привитый сополимер (a — основная ветвь, состоящая из звеньев A; b — привитые ветви, состоящие из звеньев B); V — привитый блоксополимер (a — блоки, состоящие из звеньев A; b — блок, состоящий из звеньев B; c — привитые ветви, состоящие из звеньев B)

методов⁶. Примером «гибридных» полимеров являются отвержденные ненасыщенные полиэфирсы, которые получают на первом этапе путем поликонденсации, а на втором этапе вступают в сополимеризацию со стиролом и другими ненасыщенными мономерами, образуя пространственный сополимер⁹. Аналогично ненасыщенные полиамиды, полученные поликонденсацией фумарилхлорида с N-алкилированными ароматическими диаминами, вступают в сополимеризацию с винильными мономерами, образуя сополимеры пространственной структуры^{10, 11}.

Некоторые полиамиды синтезируют поликонденсацией диаминов с дикарбоновыми кислотами, после чего проводят их сополимеризацию с эпокси-соединениями, получая привитые сополимеры полиамида и окисей алкенов¹².

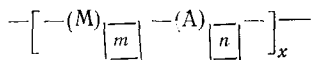
Наконец, блоксополимеры синтезируют взаимодействием полиэтиленоксида, полученного полимеризацией окиси этилена, с полиэтилентерефталатом¹³.

Большое разнообразие в структурах полимеров, которое особенно ярко проявляется в случае сополимеров, можно проиллюстрировать на примере полипептидов. Исключительная сложность синтеза белков связана наряду с другими причинами также и с тем, что в этом случае возможно образование совершенно неограниченного числа изомеров, так как 20 аминокислот, встречающихся в природных белках, при молекулярной массе 100 000 (что соответствует коэффициенту полимеризации ~ 1000), могут образовывать 10^{1200} различно построенных макромолекул. Для того чтобы получить представление об этой цифре, напомним, что число атомов всех элементов в составе Земного шара составляет 10^{50} .

В ходе научных исследований установлено большое влияние чистоты исходных мономеров на ход и результат синтеза полимеров. В процессе полимеризации наличие примесей вызывает ранний обрыв цепи, разветвление макромолекул, возникновение различных нестойких группировок и в результате этих реакций — образование разноразветвленных полимеров. В процессе поликонденсации наличие примесей также снижает молекулярную массу полимеров и приводит к образованию концевых групп иной природы, а также вызывает разветвление макромолекул и другие реакции, приводящие к разноразветвленному полимеру. Таким образом, поскольку примеси, как правило, не бывают нейтральными по отношению к процессу синтеза полимеров, они вызывают не поддающуюся контролю модификацию, приводящую к образованию разноразветвленных полимеров^{14, 15}.

III. РАЗНОЗВЕННОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Побочные реакции, вызванные наличием различных примесей, а также побочные превращения всякого другого рода (например, изомеризационная полимеризация, разветвление и др.) приводят к изменению строения части звеньев полимера и возникновению аномальных звеньев, что вызывает образование разноразветвленных полимеров¹⁶. На рис. 5 приведены примеры различных реакций, приводящих к образованию аномальных звеньев в макромолекуле и возникновению разноразветвленных полимеров. Вследствие этих причин разноразветвленные полимеры общей формулы



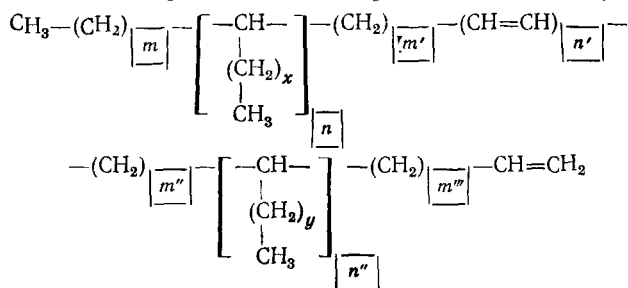
где М — нормальное, А — аномальное звено, а $\left[\overline{m} \right]$ и $\left[\overline{n} \right]$ — коэффициенты, указывающие на статистическое распределение звеньев, образуются во всех процессах синтеза полимеров, получаемых методами полимеризации и поликонденсации^{14–16}. Процессы модификации полимеров (замещение, вулканизация и обменные превращения) также приводят к образованию разноразветвленных полимеров¹⁵. Поэтому изучение закономерностей образования разноразветвленной макромолекулы и ее микроструктуры является важнейшей задачей полимерной науки, так как только в этом направлении может быть решена проблема получения полимеров с заранее заданным комплексом свойств¹⁵. Установление точных зависимостей между строением и свойствами полимеров будет возможным лишь

| | |
|---|---|
| Причины образования аномальных звеньев, приводящие к возникновению разноразветвленных полимеров | Наличие атомов изотопов в молекулах мономеров |
| | Разветвление макромолекул |
| | Изомеризация звеньев |
| | Различное сочетание несимметричных звеньев |
| | Неполное замещение в макромолекулах |
| | Неполная циклизация |
| | Стереоспецифическая полимеризация |
| | Стереоспецифическая поликонденсация |
| | Пространственная неупорядоченность |
| | Совместная полимеризация (статистическая) |
| | Совместная поликонденсация (статистическая) |
| | Различные побочные реакции |

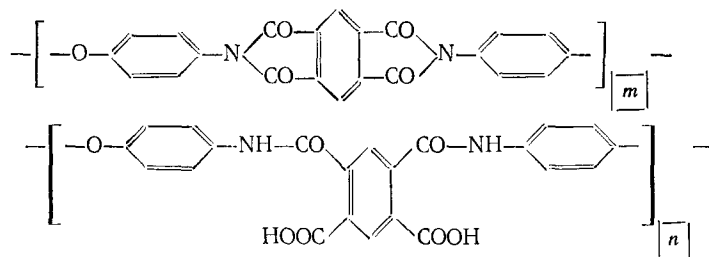
Рис. 5. Причины образования аномальных звеньев, приводящие к возникновению разноразветвленных полимеров

в том случае, когда будут известны все детали строения макромолекул и их взаимное влияние.

Огромное значение разноразветвленности как фактора, существенным образом влияющего на весь комплекс химических и физических свойств полимеров, показано на большом числе примеров¹⁶. Это особенно важно в связи с тем, что разноразветвленные полимеры являются в настоящее время доминирующим видом полимерных структур. Поэтому формула реального полимера должна учитывать его разноразветвленность и наличие аномальных звеньев. Следовательно, реальная формула такого полимера, как полиэтилен, выражающая его разноразветвленность, будет такая¹⁷:



Ясно, что она сильно отличается от обычно употребляемой идеализированной формулы $—[CH_2—CH_2]_x—$. Еще одним примером может служить разноразветвленный полиимид, содержащий незациклизованные звенья, реальная формула которого имеет вид:



Кроме того, на свойства полимеров оказывает влияние наличие изотопов у водорода, углерода и других полимеробразующих элементов. Так, было показано¹⁸, что замещение водорода на дейтерий в полиэтилене приводит к заметному изменению таких физических характеристик, как плотность, температуры плавления, стеклования, текучести, а также и химических свойств. На основании этого был сделан вывод, что наличие изотопов в макромолекулах приводит к возникновению разноразветвленности полимеров, что сказывается на всем комплексе их физических и химических свойств. Вместе с тем следует учитывать возможность одновременного воздействия изотопного эффекта и влияния аномальных звеньев, возникших в результате разветвления, изомеризации и других химических реакций — эти эффекты могут совпадать и усиливать друг друга. Особенно существенно разноразветвленность должна проявляться в случае биополимеров, где можно ожидать весьма специфических и очень заметных проявлений изотопного эффекта. В самом деле, мы знаем, что в таких структурах, как белки, нуклеиновые кислоты и т. д. весьма небольшие изменения в структуре существенным образом сказываются на биологических функциях. В то же время известно, что различные изотопы неравноценны по своим физиологическим свойствам. Таким образом, среди причин, вызывающих разноразветвленность полимеров, должно быть указано также и влияние наличия стабильных изотопов в молекулах исходных мономеров и полимеров.

IV. ПРОБЛЕМЫ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ СО СПЕЦИФИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Перед исследователями, работающими в области синтеза полимеров, встают задачи комплексного характера. Сюда входят задачи, связанные с разработкой новых и усовершенствованием уже известных методов синтеза полимеров с целью повышения выходов, а также улучшения физико-химических характеристик полимеров и изделий из них. Наряду с этим решаются проблемы использования методов полимерной химии для получения новых полимеров с желаемым комплексом свойств, представляющих практический интерес и необходимых для решения той или иной конкретной задачи. Остановимся на некоторых примерах синтеза новых полимеров со специфическими свойствами.

Задача огромной важности — получение полимеров, обладающих рядом таких важных для практики свойств, как высокая тепло- и термостойкость, негорючесть, светостойкость, особые электрофизические и другие свойства¹⁹⁻²¹. Важным направлением синтеза полимеров является получение термостойких полимеров, способных длительное время рабо-

тать при высоких температурах^{19-22, 23}. С этой целью было синтезировано большое количество полимеров, среди которых различные полиоргано-силиоксаны, особенно лестничного строения, полигетероарилены, в частности полиимиды и тому подобные структуры^{19, 22, 24, 25}. Особенно интересными среди них оказались полиимиды на основе пиромеллитового ангидрида и 4,4'-диаминодифенилоксида, а также полиоксидазолы, полибензимидазолы и полибензоксазолы, представляющие практический интерес как исходные материалы для производства термостойких волокон и пленок. Большое развитие получили работы по полимерам различного электротехнического назначения: изоляторам, электропроводящим материалам, полупроводникам, полимерам, обладающим фотоэлектрической активностью и т. п. Значительное внимание ряд исследователей уделяет проблеме синтеза полимерных полупроводников и сверхпроводников. С этой целью получают полимеры с сопряженными связями типа поливинилена, полиацетилена, полифенилена и т. п., а также полигетероарилены и их производные²⁶.

Проблема защиты окружающей среды поставила перед синтетиками задачу получения полимеров, которые могут быть разрушены после их использования, что особенно важно для упаковочных материалов. Эта задача решается различными путями, среди которых одним из важнейших является синтез полимеров, способных разрушаться под действием света. С этой целью в макромолекулу полимера вводятся сенсibiliзирующие группы, повышающие его чувствительность к свету. С другой стороны, запросы практики выдвигают задачу получения негорючих и самозатухающих полимеров, что крайне важно для строительства и ряда отраслей новой техники²⁷. Особенно важным является также получение композиционных и иных материалов с высокой прочностью²⁸⁻³¹. Преимущества усиленных композитов по сравнению с традиционными конструкционными материалами связаны прежде всего с возможностью широкого варьирования практически всех свойств материала, которое можно осуществить путем выбора компонентов, их соотношения в композите, условий взаимодействия, схемы армирования и другими способами. В зависимости от требований, предъявляемых к композитам, в качестве наполнителей могут применяться волокна и изделия из них, монокристаллические усы, пленки, полые шары и другие материалы²⁸.

Особый интерес представляют высокопрочные высокомодульные композиты на основе стеклянных, борных и углеродных волокон, характеризующиеся высокими физико-механическими показателями. Теоретическая прочность стали и асбеста составляет 2000, стеклянного волокна — 1000 кгс/мм²; в то же время их реальная прочность гораздо ниже и составляет у стали 250, стеклянного волокна и асбеста 300 кгс/мм². Теоретически имеется возможность значительно повысить прочность изделий из полимерных материалов; действительно, волокно из углерода уже теперь достигает прочности 300—400 кгс/мм². Поэтому, очевидно, проблема получения прочных материалов будет решаться и химическим путем, путем синтеза полимеров с жесткими макромолекулами. При этом большую роль играет упорядоченная структура полимеров, что достигается различными путями.

Интереснейший вид композиционных материалов представляют собой антифрикционные самосмазывающиеся пластмассы (АСП-пластики), которые нашли широкое применение при конструировании узлов трения (шарикоподшипники и т. д.), не нуждающихся в жидкой смазке³¹.

Весьма актуальной является задача получения полимеров для использования в медицине с разнообразным комплексом свойств, таких,

как отсутствие тромбогенности, способность рассасываться в организме и, наоборот, устойчивость в средах живого организма, наличие фармакологического действия и т. п., что необходимо для создания искусственного сердца, почек, печени и других органов. Интересные проблемы синтеза катализаторов — аналогов ферментов, а также различных биоподобных полимеров также привлекают внимание исследователей.

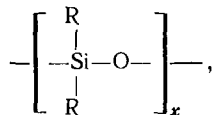
Все большее внимание уделяется проблеме стереорегулирования в процессе синтеза полимеров. В области полимеризации — это получение стереорегулярных (изотактических и т. д.) полимеров, синтез оптически активных полимеров, получение-*цис*-1,4- и *транс*-1,4-полидиенов и синтез стереоблочных полимеров. В области поликонденсации примерами регулирования структуры в процессе синтеза являются акцепторно-каталитическая поликонденсация, а также получение глобулярных или фибриллярных структур у полиарилатов в зависимости от условий синтеза и образование правых или левых спиралей у полипептидов.

Интенсивно развивается изучение совместной полимеризации и поликонденсации с целью получения практически ценных сополимеров³². Большое развитие получили прививочная и блоксополимеризация, открывающие новые пути для разнообразной модификации полимеров. Блоксополимеры, в том числе поликонденсационные блоксополимеры, позволяют получать новые типы эластомеров, не нуждающихся в вулканизации, а также полимерные системы, пригодные для получения мембран, способных избирательно разделять газовые смеси.

Исключительно важные перспективы открывает «химическое формование» полимеров, позволяющее в процессе синтеза получать готовые изделия, например листовой полиметилметакрилат. С помощью межфазной поликонденсации могут быть получены полиамиды в виде пленок или волокон.

Очень интересен процесс анионной полимеризации ϵ -капролактама, позволяющий получать поли- ϵ -капроамид в виде готовых изделий любой формы, не нуждающихся в механической обработке («капролит»)³³. Несомненно, «химическое формование» полимеров в процессе синтеза является одним из прогрессивных направлений, позволяющих устранить трудоемкие процессы переработки, обычно применяемые в случае получаемых в виде порошка полимеров. В этом случае синтетики лишь копируют природу, которая давно научилась синтезировать из мономеров шелк, хлопок и другие волокна, формировать кожу животных, кровеносные сосуды и т. п.¹⁷. Несомненно, полимерная технология будущего будет в значительной степени базироваться на процессах химического формования.

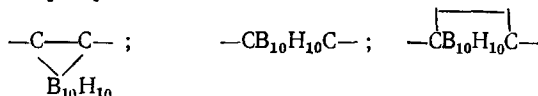
Химия элементоорганических соединений, основы которой заложил А. Н. Несмеянов, явилась тем фундаментом, на котором выросло здание химии элементоорганических полимеров³⁴. В становлении и развитии новой области химии полимеров с неорганическими главными цепями молекул выдающаяся роль принадлежит К. А. Андрианову, который открыл способность кремния образовывать цепи из чередующихся атомов кремния и кислорода. Эти полимеры строения:



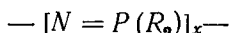
известные под названием полисилоксанов, нашли свое почетное место в полимерной науке и промышленности³⁵. Несмотря на близкое родство углерода и кремния, эти полимеры оказались совершенно своеобразной

и очень интересной группой полимеров. Как показали дальнейшие исследования, каждый элемент, входящий в состав макромолекулы, вносит свой вклад в комплекс свойств полимера.

Весьма интересной группой полимеров, характеризующейся своеобразным комплексом свойств, являются поликарбораны³⁶. Они содержат в своих макромолекулах наряду с различными органическими группами ядра о, м- или п-карборана:



Перспективной группой являются также также фосфорсодержащие полимеры, как полифосфазены строения³⁵:



Большое значение имеет задача нахождения путей получения широкого ассортимента полимеров, включающих все богатство элементов периодической системы³⁵. Так, известные в настоящее время полимерные структуры включают 59 элементов Менделеевской таблицы, как это показано в табл. 1³⁷.

ТАБЛИЦА 1

Химические элементы, которые входят в состав известных полимеров

| Периоды | Группы элементов | | | | | | | |
|---------|------------------|----|-----|----|----|----|------|----------|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |
| 1 | | | | | | | H(D) | |
| 2 | Li | Be | B | C | N | O | F | |
| 3 | Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | |
| 4 | K | Ca | — | Ti | V | Cr | Mn | Fe Co Ni |
| | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | |
| 5 | — | Sr | — | Zr | Nb | Mo | — | Ru Rh Pd |
| | Ag | Cd | — | Sn | Sb | Te | I | |
| 6 | — | Ba | Ce | Hf | Ta | W | — | Os Ir Pt |
| | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | — | — | |
| 7 | — | — | — | Th | — | U | — | |

ТАБЛИЦА 2

Распределение статей по методам синтеза

| Название метода | Количество статей, % |
|-----------------|----------------------|
| Полимеризация | 51,4 |
| Поликонденсация | 27,1 |
| Модификация | 21,5 |

ТАБЛИЦА 3

Распределение статей по синтезу новых полимеров

| Название метода | Распределение статей, посвященных синтезу новых полимеров, по методам синтеза, % | Количество статей, посвященных синтезу новых полимеров, в % от общего числа статей по данному методу синтеза |
|-----------------|--|--|
| Полимеризация | 38,9 | 27,7 |
| Поликонденсация | 49,3 | 66,6 |
| Модификация | 11,8 | 20,0 |

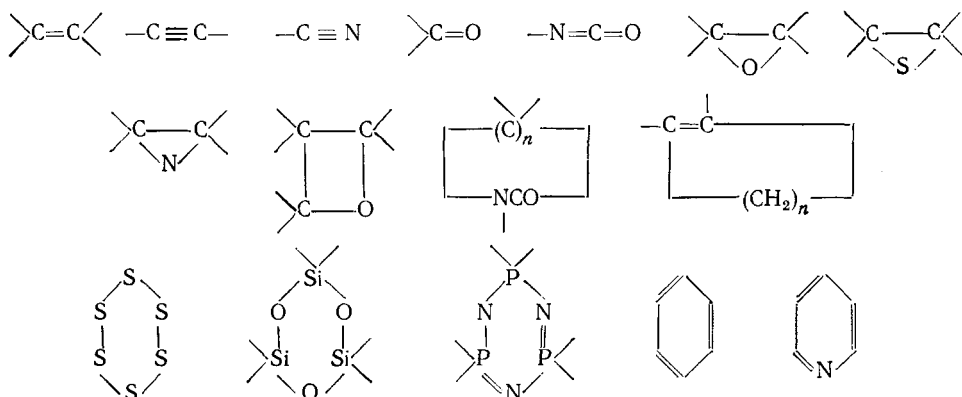
Остановимся на значении таких методов синтеза полимеров, как полимеризация, поликонденсация и модификация полимеров. В 1974 г. из опубликованных в журнале «Высокомолекулярные соединения» химических статей 89,4% были посвящены синтезу полимеров; они распределяются по методам синтеза, как показано в табл. 2. Из общего числа химических статей на долю тех, в которых описан синтез новых полимеров, приходится 32,8%; в табл. 3 показано, как распределяются эти статьи по методам синтеза.

На основании этих данных можно сделать вывод, что на современном этапе исследования в области полимеризации посвящены главным образом усовершенствованию методов полимеризации, поискам более активных катализаторов и нахождению оптимальных условий синтеза уже известных полимеров. Для поликонденсации более характерным является синтез новых полимеров и в меньшей степени — усовершенствование реакций синтеза. Исследования в области модификации, как и в области полимеризации, также направлены главным образом на изучение химических превращений полимеров и усовершенствование реакций модификации. Далее мы рассмотрим положение дел в каждом из этих трех направлений синтеза полимеров.

V. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Переходя к рассмотрению процессов синтеза полимеров, следует отметить, что для полимеризации характерно наличие большого количества структур новых мономеров и ряда новых процессов полимеризации.

В настоящее время сильно расширился круг входящих в состав мономеров активных функциональных групп, используемых для получения полимеров. Ниже показаны важнейшие из них, использованные для проведения полимеризации:



Процессы полимеризационного типа, протекающие как реакции присоединения по кратным связям и циклам, интенсивно изучаются в настоящее время, и в этой области можно отметить большие успехи. В табл. 4 приведены известные в настоящее время процессы полимеризационного типа и даты их открытия.

Для современного периода характерно бурное развитие исследований в области процессов полимеризации. Наряду с большим прогрессом в развитии таких классических методов, как радикальная, катионная и анионная полимеризация неопределенных соединений, а также полимеризация гетероциклов, были открыты и подробно исследованы новые полимеризационные процессы. В их числе укажем прежде всего ионно-координационную полимеризацию, миграционную полимеризацию, полициклотримеризацию, полидиспропорционирование, полимеризацию по Дильсу — Альдеру, 1,3-диполярное полиприсоединение и др. Открытие Циглером⁵⁰ в 1950 г. катализаторов полимеризации этилена при низком давлении явилось началом периода быстрого прогресса в области полимеризации олефинов и других мономеров. Серией блестящих исследований итальянский ученый Натта⁴⁶ проложил новый путь в развитии процессов стереоспецифической полимеризации.

ТАБЛИЦА 4

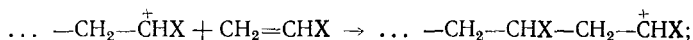
Процессы полимеризации

| Название реакции | Год открытия | Ссылка |
|---|--------------|--------|
| Радикальная полимеризация | 1839 | 38 |
| Катионная полимеризация | 1873 | 39 |
| Анионная полимеризация | 1878 | 40 |
| Полимеризация по Дильсу — Альдеру | 1926 | 41 |
| Миграционная полимеризация | 1937 | 42 |
| Гидролитическая полимеризация гетероциклов | 1938 | 43 |
| Циклополимеризация | 1949 | 44 |
| Дегидрополимеризация | 1951 | 45 |
| Стереоспецифическая полимеризация | 1955 | 46 |
| Ониевая полимеризация | 1961 | 47 |
| 1,3-Диполярное полиприсоединение | 1963 | 48 |
| Полициклотримеризация ацетиленовых соединений | 1965 | 49 |
| Полидиспропорционирование | 1967 | 52 |

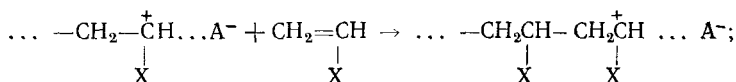
Область стереоспецифической полимеризации превратилась в ведущую область полимерного синтеза, в которой занято очень много исследователей всех стран. В результате этих работ создана промышленность по производству ряда полиолефинов: полиэтилена, полипропилена, сополимеров этилена с пропиленом, ряда высших полиолефинов, *цис*-1,4-полибутадиена и *цис*-1,4-полиизопрена — новых типов синтетических каучуков, являющихся полноценными заменителями натурального каучука, и др. Благодаря работам С. В. Лебедева, Б. А. Долгопоска, А. А. Короткова и др. наша страна по техническому уровню и ассортименту синтетического каучука занимает сейчас передовое место в мире.

В настоящее время считают возможными следующие четыре механизма роста цепи в ионной (катионной и анионной) полимеризации:

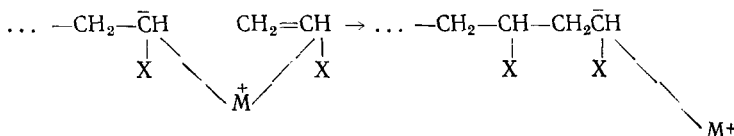
1) полимеризация с участием свободного иона



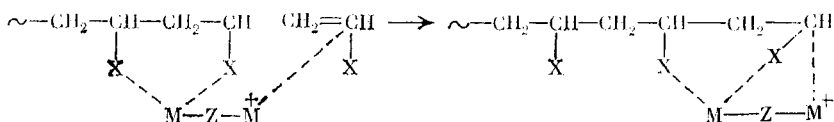
2) полимеризация с ионной парой



3) двухцентровая координационная полимеризация



4) многоцентровая координационная полимеризация



В каждом из этих случаев возможно стереорегулирование. Однако в первом и во втором случаях эта возможность реализуется только при низких температурах. В третьем и четвертом случаях процесс наблю-

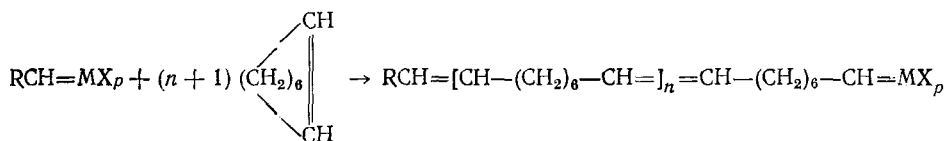
дается и при повышенных температурах. В случае многоцентровой координационной полимеризации в процессе элементарного акта роста цепи полярные группы мономера и полярные группы двух последних звеньев растущей цепи образуют комплекс более чем с одним активным центром комплексного или ассоциированного катализатора, благодаря чему ограничивается свободное вращение концов цепей и молекул мономера и обеспечивается определенное расположение звеньев в элементарном акте роста цепи.

Сопровождающаяся изомеризацией звеньев изомеризационная полимеризация оказалась весьма частым случаем в реакциях синтеза полимеров как при радикальной, так и в особенности при ионной полимеризации. В результате этого образуются аномальные звенья и возникают разноразветвленные полимеры¹⁶.

Большое развитие получили исследования процесса регулярной сополимеризации, приводящей к сополимерам с регулярным чередованием звеньев⁵¹. Возникающие таким образом сополимеры нередко представляют собой вещества с интересным комплексом свойств.

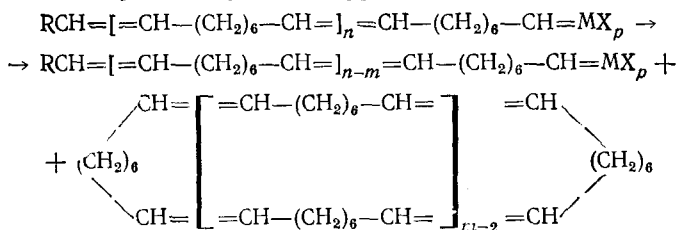
Новым направлением в полимеризации является полидиспропорционирование, протекающее в присутствии Mo- и W-содержащих каталитических систем. В качестве исходных мономеров в этой реакции применяют такие циклические олефины, как, например, циклооктадиен, циклооктен, норборнен и др.^{52, 53}.

Реакция полидиспропорционирования протекает по уравнению

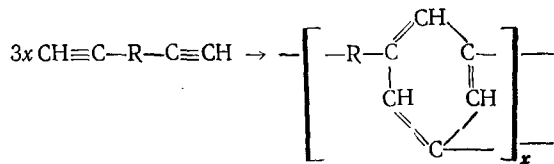


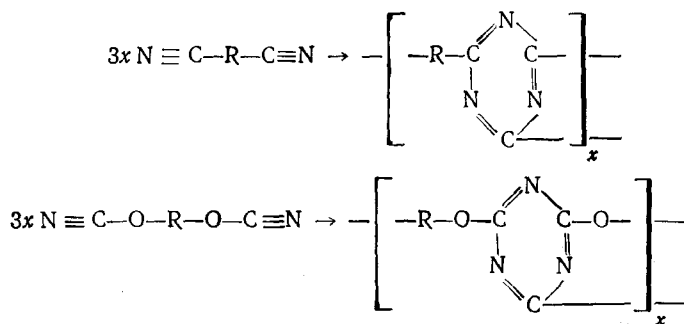
где M=Mo или W

и сопровождается образованием циклических олигомеров. Промежуточным активным центром в этой реакции является карбен. Эта реакция протекает как цепной процесс⁵⁴. Образование циклических олигомеров в этом процессе происходит в результате реакции деструкции полимерной активной макромолекулы по уравнению⁵⁵:



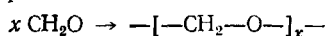
В последнее время интенсивно развивается новый способ получения полимеров различной структуры, в основе которого лежит циклотримеризация кратных связей — углерод — углерод — азот. Особенно интересно является реакция полициклотримеризации бис-ацетиленов, динитрилов, дицианатов и диизоцианатов, приводящая к образованию бензольных или триазиновых циклов по уравнениям⁵⁶⁻⁵⁸:





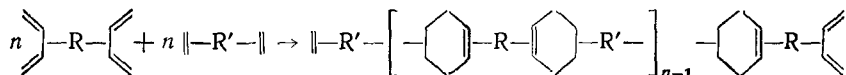
Эта реакция открывает новый путь синтеза полимеров, содержащих в макромолекулах ароматические и гетероциклические группировки⁵⁹.

Полимеризация альдегидов, кетонов и других карбонилсодержащих соединений привлекла в последнее время большое внимание исследователей⁶⁰. Особенно интенсивно исследуется полимеризация и сополимеризация формальдегида, протекающая как катионный процесс:

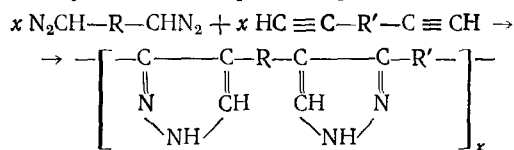


Большой вклад в исследование этого процесса внесли работы Н. С. Ениколопьяна, который показал наличие своеобразного этапа обрыва цепи, названного «передача цепи с разветвлением»⁶¹.

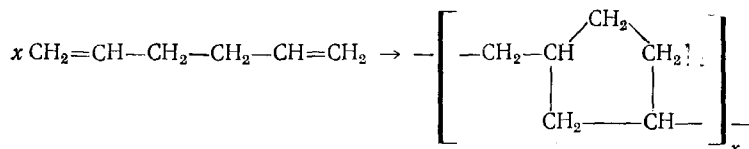
С помощью диенового синтеза или реакции Дильса — Альдера были получены полимеры, содержащие кольца в цепи⁶². В этом случае необходимо, чтобы в молекулах исходных мономеров содержались диеновая система и диенофил, способные реагировать друг с другом в определенных условиях по схеме:



Своеобразным случаем полимеризаций является образование полипиазолов при реакции бис-дiazосоединений с диацетиленами, протекающей по механизму 1,3-диполярного присоединения по уравнению⁶³:



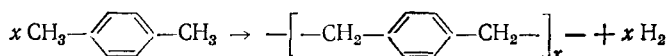
Циклополимеризация представляет собой способ получения полимеров, содержащих циклические группировки в цепи макромолекулы⁴⁴:



Она имеет место при полимеризации различных диенов, содержащих разделенные двойные связи. Обычно эта реакция дает сравнительно низкомолекулярные полимеры.

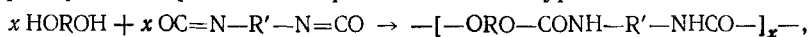
Дегидрополимеризация — реакция, с помощью которой был получен полимер *n*-ксилилена⁴⁵. Реакция, протекающая при образовании *n*-кси-

лилена, выражается следующим уравнением:

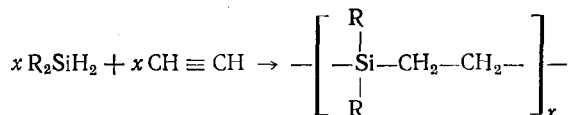


Этот процесс проведен также на ряде аналогов ксилола. Получающиеся бирадикалы весьма реакционноспособны и легко сополимеризуются с другими мономерами.

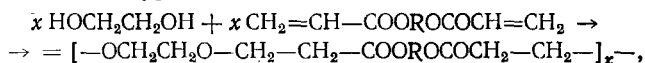
Миграционная полимеризация представляет собой процесс полимеризации, связанный с переходом (миграцией) атома водорода на каждом этапе реакции⁶⁴. Этот процесс иногда называют полиприсоединением. По этому типу протекает полимеризация альдегидов по реакции Тищенко⁶⁵, образование полиацеталей⁶⁶, полиамидов из бис-оксазолонов и диаминов⁶⁷, получение таких важных полимеров, как полиуретаны и полимочевины реакцией диизоцианатов с гликолями и диаминами⁴². В последнее время круг этих процессов все более расширяется. В качестве примеров укажем реакцию образования полиуретанов



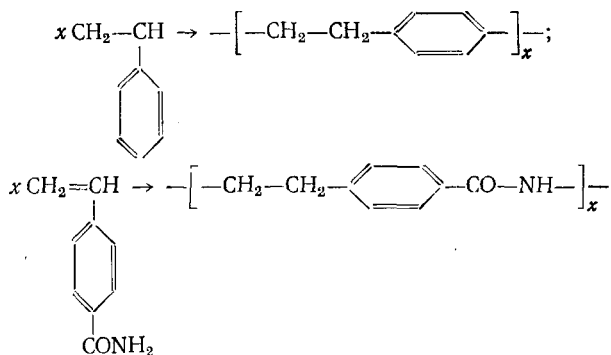
а также синтез элементоорганических полимеров, содержащих кремний, германий и олово, путем гидридного присоединения⁶⁸:



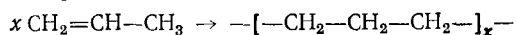
Сюда же относится реакция образования полимеров путем присоединения гликолей или диаминов к диакриловым или диметакриловым эфирам, протекающая по уравнению⁶⁹:



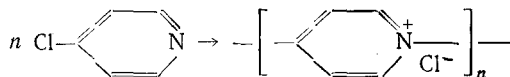
Многие реакции изомеризационной полимеризации также протекают с миграцией водорода¹⁴. Так, стирол и замещенные стиролы могут образовывать полимеры по следующим схемам^{70, 71}:



Анионная полимеризация пропилена также сопровождается изомеризацией и приводит к образованию полиэтилена⁷²:



Ониевая полимеризация исследована на примере реакции γ -хлорпиридина⁴⁷:



Инициирование полимеризационных процессов может быть осуществлено с помощью таких видов энергетического воздействия, как ионизирующая радиация, взрывной удар, высокое давление, механическое воздействие и др.⁷³⁻⁷⁵. Ионизирующие излучения нашли применение на практике для инициирования полимеризации⁷⁶. Интересным случаем является инициирование этим путем полимеризации в твердом состоянии, особенно при низких температурах^{74, 75}.

Изучение закономерностей полимеризации в твердом состоянии при низких температурах позволило Н. Н. Семенову⁷⁷ создать теорию коллективного взаимодействия. Согласно Н. Н. Семенову, процесс полимеризации в твердом состоянии при облучении замороженного мономера протекает очень быстро, так как благодаря ориентации в кристалле ион или радикал присоединяет к себе не одну молекулу мономера, а сразу цепочку молекул в области, где кристалл идеален. Таким образом, вследствие благоприятного расположения молекул в кристалле имеется как бы «заготовка» для производства макромолекул (чего нет в жидкости), и это обеспечивает более быстрое протекание полимеризации.

Полимеризация циклических соединений приобретает все большее значение как общий метод синтеза высокомолекулярных соединений. Этим путем получено большое количество гетероцепных полимеров, содержащих в качестве гетероатомов кислород, азот, серу, металлы и другие элементы. Полимеризация циклов происходит как типичный полимеризационный процесс и может быть осуществлена в виде ступенчатой (гидролитической) полимеризации, а также как цепной процесс (анионная полимеризация). В настоящее время известно, что способностью к полимеризации обладают все циклы независимо от размера, имеющие достаточно полярные или способные поляризоваться связи. Большое значение имеет полимеризация силоксановых циклов, широко используемая как метод получения полисилоксановых каучуков и других полимеров⁷⁸. Особенно большие перспективы открывает проведение полимеризации циклов **очень быстрым способом** — посредством применения активаторов⁷⁹. Весьма эффективно применение активаторов в случае анионной полимеризации ϵ -капролактама: оно позволяет провести процесс в короткое время при сравнительно невысоких температурах.

VI. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Процессы поликонденсационного типа получили значительное развитие особенно в связи с синтезом термостойких полимеров и других полимерных соединений различного характера. Прежде всего отметим наличие большого количества используемых в процессах поликонденсации мономеров, содержащих разнообразные функциональные группы, например:

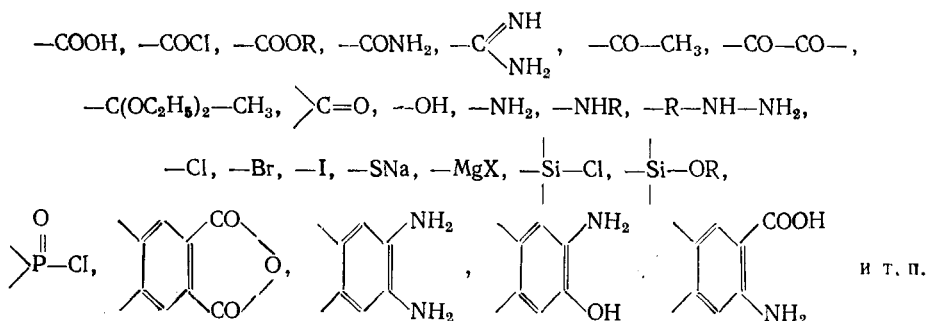


ТАБЛИЦА 5

Процессы поликонденсации

| Название реакции | Год открытия | Ссылка |
|---|--------------|--------|
| Равновесная полиэтерификация | 1833 | 3 |
| Полиамидирование | 1862 | 81 |
| Фенолальдегидная поликонденсация | 1872 | 82 |
| Полиазинирование | 1889 | 83 |
| Межфазная поликонденсация | 1898 | 84 |
| Полигетероциклизация | 1908 | 85 |
| Поликоординация | 1953 | 86 |
| Акцепторно-каталитическая поликонденсация | 1956 | 87 |
| Полирекомбинация | 1957 | 88 |
| Окислительная поликонденсация | 1960 | 89 |
| Полициклоконденсация | 1960 | 90 |
| Стереоспецифическая поликонденсация | 1970 | 91 |
| Метатезисная поликонденсация | 1972 | 92 |

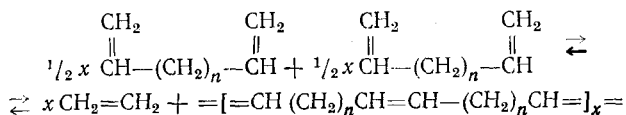
Поликонденсация как общий метод синтеза полимеров известна давно. Она протекает как реакция замещения и обычно сопровождается выделением низкомолекулярного продукта⁸⁰. В табл. 5 приведены даты открытия отдельных видов поликонденсации.

Изучение механизмов процессов поликонденсации позволило понять законы, управляющие их течением, и построить теорию этих реакций^{93, 95}.

Развитие процессов поликонденсации в настоящее время наряду с углубленным изучением механизма реакции отмечено появлением ряда новых поликонденсационных процессов.

В зависимости от строения исходных веществ и способа проведения, поликонденсация может быть осуществлена в двух вариантах⁹⁴: 1) равновесная поликонденсация; 2) неравновесная поликонденсация. В случае равновесной поликонденсации константа равновесия реакции лежит в пределах от 1 до 10^3 , в случае же неравновесной поликонденсации константа равновесия превышает $10^{3,93}$. Равновесная поликонденсация протекает, как правило, с малой скоростью⁹⁵. Примером этой реакции является образование полиамида из диаминов и дикарбоновых кислот в расплаве.

Исследования в области равновесной поликонденсации в рассматриваемый период времени характеризуются углубленным изучением основных закономерностей процессов и широким применением их для синтеза большого числа новых, главным образом гетероцепных полимеров (полиамидов, полиэфиров, полиазинов, координационных полимеров и т. п.). В основе равновесной поликонденсации лежат обратимые, равновесные элементарные реакции⁹⁵. Новым случаем равновесной поликонденсации является метатезисная поликонденсация, протекающая по уравнению^{92, 96, 97}:

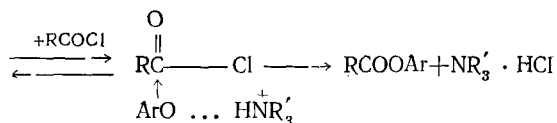
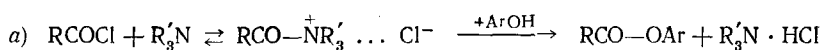


Наряду с равновесной поликонденсацией существуют поликонденсационные процессы, в основе которых лежат необратимые элементарные реакции. Такого рода превращения относятся к группе реакций, объединяемых под общим названием «неравновесная поликонденсация»⁹³. Случаев неравновесной поликонденсации известно довольно много. К их

числу относятся: реакции окислительной поликонденсации, полирекомбинация, полициклизация, а также межфазная поликонденсация, акцепторно-каталитическая и полициклоконденсация.

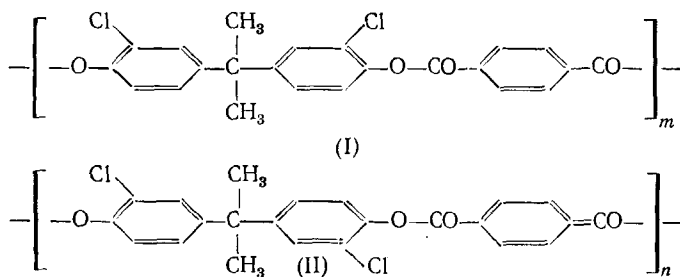
Неравновесная поликонденсация характеризуется большими константами равновесия и, как правило, высокой скоростью^{6, 93}. Примером реакции такого типа является образование полиамидов из диаминов и хлорангидридов дикарбоновых кислот. Есть ряд случаев неравновесной поликонденсации, когда реакция протекает сравнительно медленно. Однако образующиеся в результате реакции полимеры являются стойкими в условиях данной реакции, не способны к гидролизу и иным деструктивным превращениям, что и обуславливает необратимый характер всего превращения. Примером таких реакций являются дегидрополиконденсация, полирекомбинация, полициклизация, которые будут рассмотрены ниже.

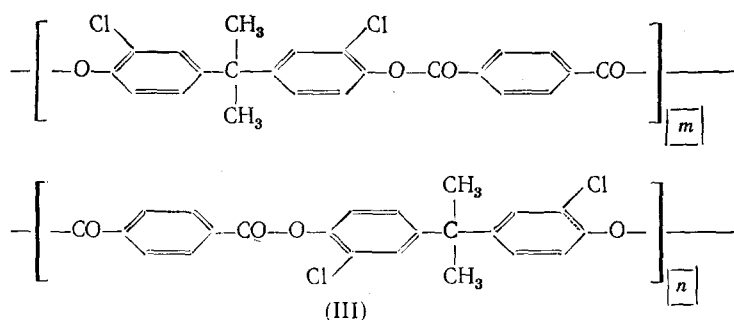
Поликонденсация в растворе, проводимая при температурах ниже 100°С, называемая также низкотемпературной поликонденсацией, представляет собой процесс, привлечший в последнее время большое внимание исследователей и усиленно разрабатываемый в различных направлениях. В случае синтеза полиэфиров из дигалогенангидридов и диолов в присутствии третичных аминов ее называют акцепторно-каталитической поликонденсацией⁹⁸. В случае синтеза полиарилатов этот процесс протекает по механизму нуклеофильного (а) или общего основного (б) катализа следующим образом:



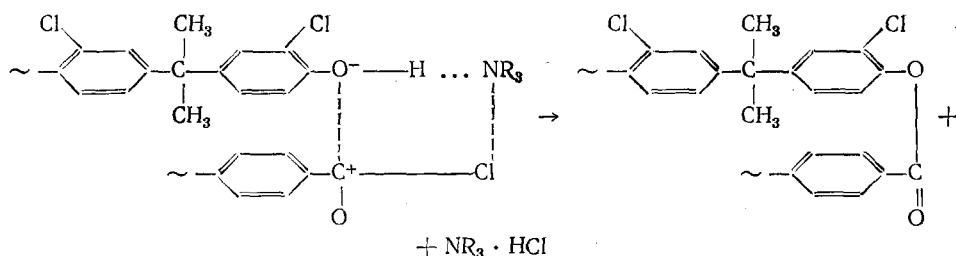
Помимо активности исходных веществ на процесс образования макромолекул оказывает влияние природа растворителя и третичного амина, в частности его способность образовывать комплексы с исходными веществами. Этот метод позволяет весьма тонко регулировать строение получаемых полимеров.

В условиях акцепторно-каталитической полиэтерификации был осуществлен процесс конформационно-специфической поликонденсации на примере реакции 3,3'-дихлордиана с хлорангидридом терефталевой кислоты⁹¹. В результате реакции в макромолекулах образуются конформеры, строение которых определяется природой растворителя и третичного амина^{99, 100}. Ниже приведены формулы полиарилатов, образующихся в этой реакции:

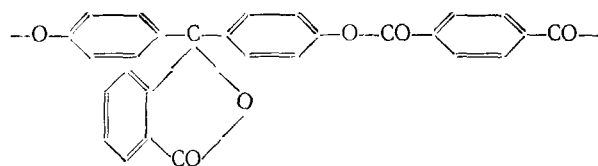




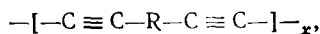
Здесь (I) — *цис*-тактический (II) — *транс*-тактический и (III) — разноразветвленный (атактический) полимер, содержащий звенья обеих конформаций. Природа третичного амина оказывает существенное влияние на процесс конформационно-специфической поликонденсации, что связывают с образованием циклических промежуточных комплексов¹⁰⁰. В случае общего основного катализа такой комплекс может быть представлен следующим образом:



Применение в реакции дихлорангидрида с бисфенолом в качестве исходного вещества фенолфталеина и подобных веществ приводит к получению «кардовых» полимеров¹⁰¹, особенностью которых является то, что атом углерода в остатке мономера одновременно входит в состав полимерной цепи. Примером такого кардового полимера является полиарилят фенолфталеина и терефталевой кислоты строения:

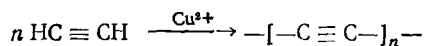


Окислительная поликонденсация получает все большее развитие как общий метод синтеза различных полимеров^{102, 103}. Применение этой реакции к диацетиленовым соединениям типа HC≡C—R—C≡CH позволило получить большое количество линейных полимеров общей формулы

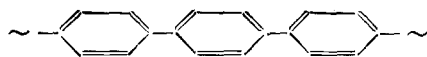


содержащих в цепи тройные связи, наряду с фенильными и другими группировками. Этим способом из ацетилена был получен «карбин», представляющий линейную форму углерода⁸⁹. Он образуется при окис-

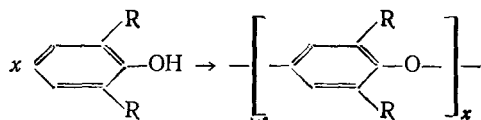
лении ацетилен в присутствии солей меди по реакции:



Окислительной поликонденсацией из бензола был получен полифенилен¹⁰⁴:



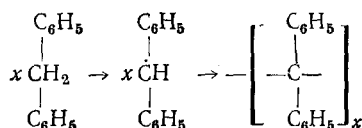
Окислительная поликонденсация 2,6-замещенных фенолов позволяет получить полимерные простые фениловые эфиры — полифениленоксиды:



Этот окислительный процесс протекает в присутствии катализаторов (соли меди) и окислителя¹⁰⁵.

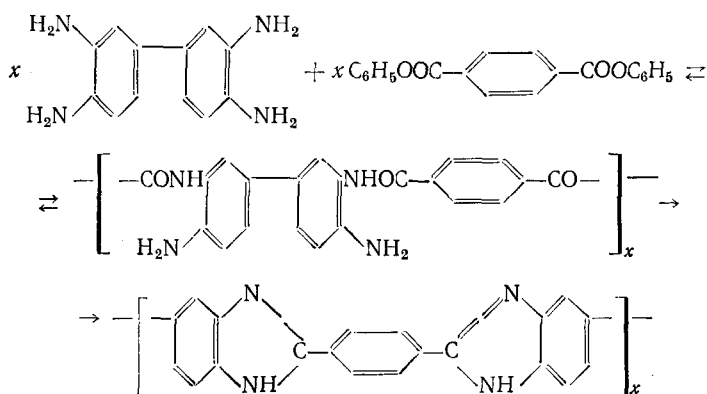
В последнее время в химии полимеров все большее внимание привлекает проблема получения полимеров из таких веществ, которые не являются мономерами в настоящем смысле этого слова, т. е. не содержат двойных связей, циклов или каких-либо традиционных функциональных групп. Одним из путей решения этой проблемы является использование реакции полирекомбинации, с помощью которой в полимер могут быть превращены насыщенные углеводороды и другие вещества, не способные полимеризоваться обычными путями.

Полирекомбинация представляет собой процесс синтеза полимеров, выражаемый схемой (в случае исходного дифенилметана)¹⁰⁶:



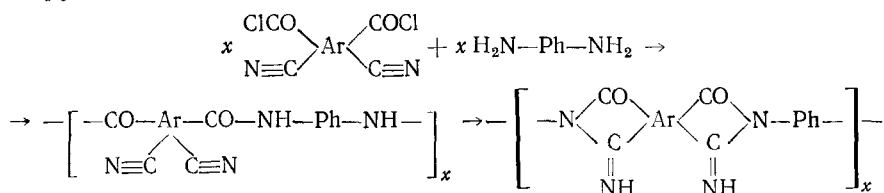
Элементарными процессами в полирекомбинации являются образование и рекомбинация свободных радикалов. Особенностью мономеров, применяемых в полирекомбинации, является наличие у них атомов водорода, легко отрываемых свободными радикалами. При наличии у мономера двух реакционноспособных атомов водорода получаются линейные полимеры, при наличии трех и более атомов водорода — разветвленные и трехмерные полимеры.

Полициклизация представляет собой новый тип реакций, приводящих к образованию полимеров циклоцепной структуры¹⁰⁷. Хотя эта реакция по своему механизму и относится к поликонденсационным превращениям, однако ее механизм весьма своеобразен. На первом этапе это обычная равновесная реакция, приводящая к образованию полиамидов, полиэфиров, полигидразонов и т. п. соединений, в зависимости от строения исходных веществ. Закономерности этого этапа в общем не отличаются от известных для аналогичных реакций. На втором этапе происходит собственно циклизация, т. е. замыкание гетероцикла, характерного для данной реакции. Этот этап представляет собой неравновесную поликонденсацию, так как образование прочных циклов представляет собой, как правило, необратимый процесс, протекающий в случае синтеза полибензимидазолов по методу Марвела по уравнению¹⁰⁸:

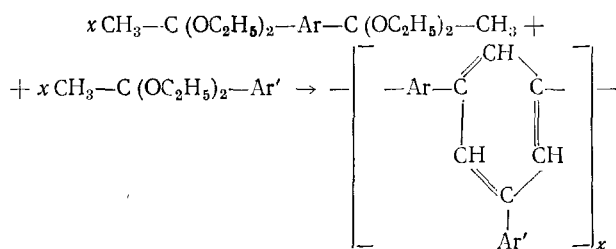


В настоящее время реакция полициклизации исследована на примере получения полимеров, включающих в свою цепь такие гетероциклы, как тиазоловый, имидазоловый, пиразоловый, триазоловый, оксадиазоловый, фталимидный, триазиновый, бензимидазольный, бензоксазольный, бенз-тиазольный и др.¹⁰⁹

Интересным случаем полициклизации является изомеризационная полициклизация, в которой в качестве исходных продуктов применяются ароматические дихлорангидриды или диамины, содержащие циановые группы в ядре¹¹⁰. В этом случае на первом этапе происходит неравновесная поликонденсация, приводящая к образованию полиамидов. Последние затем подвергаются циклизации в результате присоединения по циан-группам, как показано ниже:



Полициклоконденсация — процесс синтеза полимеров, по своему характеру близкий к полициклотримеризации¹²². Образование макромолекул происходит в результате возникновения ароматических или гетероциклических звеньев, связывающих остатки молекул исходных веществ. В качестве примера можно привести образование полифенилена из дикетала *l*-диацетилбензола и кетала ацетофенона по реакции:



Рассмотренные реакции поликонденсации в подавляющем большинстве протекают как ионные процессы, которые весьма чувствительны к действию катализаторов. Поэтому применение катализаторов для ускорения реакции поликонденсации является весьма эффективным¹⁰⁰.

VII. МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Модификация полимеров получает все большее развитие в синтезе полимеров разнообразного строения. Если ранее процессам модификации подвергались природные полимеры (целлюлоза, крахмал, белки), то в настоящее время модификации подвергается немалое количество синтетических полимеров. В табл. 6 приведены примеры и даты первых сообщений о проведении некоторых наиболее важных реакций этого типа. Как видно из табл. 6, реакции модификации можно разбить на три основные группы: 1) реакции замещения в цепи; 2) реакции структурирования; 3) обменные реакции гетероцепных полимеров.

ТАБЛИЦА 6

Процессы модификации

| Название реакции | Год открытия | Ссылка |
|-------------------------------------|--------------|--------|
| Нитрование целлюлозы | 1833 | 4 |
| Вулканизация каучука серой | 1839 | 111 |
| Прививка путем передачи цепи | 1933 | 112 |
| Хлорирование поливинилхлорида | 1933 | 113 |
| Обменные реакции сложных полиэфиров | 1942 | 114 |
| Сульфохлорирование полиэтилена | 1946 | 115 |

Реакции замещения в цепи природных полимеров (целлюлозы, крахмала, белков и т. п.) известны уже давно и осуществляются главным образом за счет замещения атома водорода в гидроксильной или амидной группах, а также атомов водорода, связанных с углеродом в метиленовой или фенильной группах. Эти реакции изучены на большом числе примеров; предложено теоретическое обоснование процессов такого рода ¹¹⁶. При этом имеет место ряд побочных реакций, в результате чего получаемые полимеры оказываются «разнозвенными» ¹¹⁷. Среди синтетических полимеров все большее значение приобретают реакции замещения атомов водорода, связанных с углеродом, атомами галоида, сульфогруппой, фосфоновой группой, а также алкильными группами. Введение таких полярных групп, как карбоксильная, аминная, сульфоновая, фосфоновая и т. п., приводит к появлению ионообменных свойств и широко применяется при синтезе ионитов. Большое развитие получили исследования по прививке на целлюлозу карбоцепных и гетероцепных полимеров, что позволяет, как показал Роговин ¹¹⁸, в широком диапазоне модифицировать свойства хлопка и других целлюлозных материалов. Реакции структурирования, открытые на природных полимерах, все шире применяются для синтетических полимеров. Примерами такого рода является радиационная вулканизация полиэтилена и других полимеров. В результате этих реакций существенным образом изменяется строение макромолекул.

Обменные реакции гетероцепных полимеров являются специфическим способом, который позволяет получать сополимеры путем взаимодействия двух различных полимеров при нагревании или в присутствии катализаторов. Так, например, из смеси двух полиамидов получается смешанный полиамид ¹¹⁹, смесь полиамида с полиэфиром дает полиамидоэфир ¹²⁰, смесь двух полисульфидов дает соответствующий сополимер ¹²¹. Полиацетали типа полиформальдегида в присутствии катализаторов также образуют сополимеры ⁶¹.

В заключение следует отметить, что, как видно из приведенных примеров, в области синтеза полимеров наблюдается непрерывный замет-

ный прогресс. Открываются новые реакции синтеза полимеров, изучаются и совершенствуются уже известные синтетические процессы. При этом следует отметить все более широкое применение катализа в реакциях полимеризации, поликонденсации и модификации полимеров. В результате этого наука обогащается большим числом новых полимеров, а значительное количество ранее известных полимеров, получаемых новыми усовершенствованными методами, приобретает комплекс более ценных свойств. Для синтетической линии развития полимерной химии характерно углубленное изучение все более сложных химических реакций, применяемых в полимерном синтезе, и получение новых полимерных структур весьма сложного строения, что характеризует возрастание химического искусства в полимерном синтезе и широкое использование современных физических методов исследования. Наконец, необходимо отметить, что особенно характерной чертой современного полимерного синтеза является стремление получать полимеры не только конструкционного назначения, что было характерно для раннего периода развития полимерной науки, но во все большей степени синтезируются полимеры со специфическим комплексом химических и физических свойств. В качестве примера укажем на термостойкие, негорючие, полупроводниковые, электропроводящие, обладающие фотоэлектрической активностью, светочувствительные, биологически активные, биоподобные полимеры, полимерные катализаторы, иониты, комплексоны и другие полимеры с широким спектром специфических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии, «Наука», М., 1965, стр. 5.
2. J. Berzelius, Jahresber., 12, 63 (1833).
3. J. Gay-Lussak, J. Pelouze, Ann., 7, 40 (1833).
4. H. Braconnot, Ann. pharm. franc., 7, 245 (1833).
5. А. Н. Несмеянов, Н. А. Несмеянов, Начала органической химии, «Химия», М., 1969, стр. 16.
6. V. V. Korshak, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 81, 345 (1974).
7. Технология пластических масс, ред. В. В. Коршак, «Химия», М., 1976, стр. 14.
8. В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии, «Наука», М., 1965, стр. 139.
9. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полиэфиры, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 350.
10. О. Я. Федотова, Н. М. Козырева, Высокомол. соед., Б8, 31 (1966).
11. О. Я. Федотова, Н. М. Козырева, Р. И. Граматикати, Г. С. Колесников, Там же, Б10, 334 (1968).
12. С. Р. Рафиков, Г. Н. Челнокова, П. Н. Грибкова, Высокомол. соед., 1, 378 (1959).
13. D. Coletan, J. Polymer Sci., 14, 15 (1954).
14. В. В. Коршак, Высокомол. соед., А15, 298 (1973).
15. В. В. Коршак, Успехи химии, 42, 695 (1973).
16. В. В. Коршак, Разнозвенность полимеров, «Наука», М., 1977.
17. В. В. Коршак, Высокомол. соед., А19, 1179 (1977).
18. В. В. Коршак, Н. М. Козырева, Г. Н. Менчикова, А. В. Горшкова, Э. А. Григорян, Ф. С. Дьячковский, Там же, А21, 144 (1979).
19. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», М., 1969.
20. В. В. Коршак, Химическое строение и температурные характеристики полимеров, «Наука», М., 1970.
21. В. В. Коршак, Высокомол. соед., А18, 1443, 1976.
22. Advances in the Chemistry of Thermally Stable Polymers, ed. Jedlinski, Polish Sci. Publ., Warszawa, 1977.
23. М. М. Котон, Пласт. массы, 1970, № 4, 59.
24. А. Н. Праведников, И. Е. Кардаш, Н. П. Глухоедов, А. Я. Ардашиников, Высокомол. соед., А15, 349 (1973).
25. Б. А. Жубанов, С. А. Машкевич, С. Р. Рафиков, Там же, А14, 2201 (1972).
26. Сб. Органические полупроводники, ред. В. А. Каргин, «Наука», М., 1968.
27. В. И. Кодолов, Горючесть и огнестойкость полимерных материалов, «Химия», М., 1976.
28. В. Я. Варшавский, в сб. Химия и технология высокомолекулярных соединений, т. 8, ВИНТИ, М., 1976, стр. 67.

29. В. Е. Гуль, Структура и прочность полимеров, «Химия», М., 1971.
30. А. А. Конкин, Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы, «Химия», М., 1974.
31. В. В. Коршак, И. А. Грибова, в сб. Композиционные полимерные материалы, «Наукова думка», Киев, 1975, стр. 110.
32. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», М., 1971; В. А. Васнев, С. И. Кучанов, Успехи химии, 42, 2194 (1973).
33. Г. Кларе, Э. Фрицше, Ф. Гребе, Синтетические полиамидные волокна. «Мир», М., 1966, стр. 241.
34. В. В. Коршак, Высокомолекулярные соед., А19, 2428 (1977).
35. Сб. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров, ред. В. В. Коршак, «Наука», М., 1966.
36. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова, Бороорганические полимеры, «Наука», М., 1975.
37. Л. К. Лунева, в сб. Химия и технология высокомолекулярных соединений, т. 7, ВИНТИ, М., 1975, стр. 76.
38. Е. Simon, Ann., 31, 265 (1839).
39. А. М. Бутлеров, В. Горяинов, ЖРФХО, 5, 187 (1873).
40. А. Кракау, Там же, 10, 38 (1878).
41. Н. Staudinger, Н. Bruson, Ann., 477, 97 (1926).
42. О. Bayer, Angew. Chem., A59, 257, 1947.
43. Р. Schlack, Герм. пат. 748253 (1938).
44. G. B. Butler, J. Amer. Chem. Soc., 71, 3120, 1949.
45. М. Szwarc, J. Polymer Sci., 6, 319 (1951).
46. G. Natta, Там же, 16, 143 (1955).
47. А. А. Берлин, Е. Ф. Развадовский, ДАН СССР, 140, 598 (1961).
48. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, Там же, 152, 1108 (1963).
49. A. J. Hubert, J. Dale, J. Chem. Soc., 1965, 3160.
50. K. Ziegler, Пат. ФРГ 878560 (1950); Chem. Ltb., 1954, № 3, 662.
51. J. Furukawa, Kyoto Daigaku Nippon Kagakuseni Kenkyusho, 1969, № 26, 83; С. А., 72, 112465 (1970).
52. G. Natta, G. Dall'Asta, J. W. Bassi, G. Carella, Makromol. Chem. 91, 87 (1966).
53. G. Dall'Asta, Rubb. Chem. Technol., 47, 511 (1974).
54. Ю. В. Коршак, Л. М. Варданян, Б. А. Долгоплов, ДАН СССР, 208, 1138 (1973).
55. Yu. V. Korshak, L. M. Vardanyan, B. A. Dolgoplosk, Symposium on the Mechanism of Hydrocarbon Reactions, 1973, Siófok, Hungary Preprint № 46; Mechanism of Hydrocarbon Reactions, Symp., Ed. F. Marton, D. Kallo, Akademiai Kiado, Budapest, 1975, p. 527.
56. В. В. Коршак, Высокомолекулярные соед., А16, 936 (1974).
57. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, М. Е. Вольпин, И. С. Коломников, ДАН СССР, 201, 112 (1971).
58. В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Успехи химии, 46, 700 (1977).
59. V. V. Korshak, Pure Appl. Chem., 39, 65, 1974.
60. Д. Фурукава, Т. Саэгуса, Полимеризация альдегидов и окисей, «Мир», М., 1965.
61. Н. С. Ениколопан, С. А. Вольфсон, Химия и технология полиформальдегида, «Химия», М., 1968.
62. J. K. Stille, Fortsch. Hochpol. Forsch., 3, 48 (1961).
63. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, ДАН СССР, 152, 1108 (1963).
64. В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии, «Наука», М., 1965, стр. 69.
65. Ю. В. Митин, Ю. Н. Сазанов, Г. П. Власов, Высокомолекулярные соед., 2, 716 (1960).
66. J. N. Hill, W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc., 57, 925 (1935).
67. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Л. В. Козлов, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 535.
68. А. М. Полякова, В. В. Коршак, М. Д. Сучкова, В. Д. Вдовин, Н. А. Чумаевский, Высокомолекулярные соед., 2, 1360 (1960).
69. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 930.
70. N. Grassie, W. W. Kerr, Trans. Faraday Soc., 55, 1050 (1959).
71. T. Asahara, K. Ikeda, N. Ioda, J. Polymer Sci., A-1, 2489 (1968).
72. S. Iuguchi, M. Imoto, J. Polymer Sci., B-2, 1035 (1964).
73. Н. М. Эмануэль, Успехи химии, 43, 809 (1974).
74. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, ЖВХО им. Менделеева, 9, 602 (1964).
75. В. И. Гольданский, Успехи химии, 44, 2121 (1975).
76. В. С. Иванов, Радиационная полимеризация, «Химия», М., 1967.
77. Н. Н. Семенов, Химия и технол. полимеров, 1960, 196.
78. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд. АН СССР, М., 1962.
79. J. Sebenda, J. Kralček, Coll. Czech. Chem. Commun., 23, 766 (1958).
80. В. В. Коршак, в сб. Химия и технология высокомолекулярных соединений, т. 7, ВИНТИ, М., 1975, стр. 5.
81. С. Harbordt, Ann. Chem. Pharm., 123, 287 (1862).

82. A. Baeyer, Ber., 5, 1094 (1872).
83. T. Curtius, R. Jay, J. prakt. Chem., 39, 51 (1889).
84. A. Einhorn, Ann., 300, 135 (1898).
85. T. M. Bogert, R. Ronshaw, J. Am. Chem. Soc., 30, 1140 (1908).
86. J. P. Wilcius, E. L. Wittbecker, Пат. США 26597111 (1953); С. А., 48, 11109 (1954).
87. H. Schnell, Angew. Chem., 68, 633 (1956).
88. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1271.
89. В. В. Коршак, Ю. П. Кудрявцев, А. М. Сладков, Вестник АН СССР, 1978, № 1, 70.
90. H. Brown, J. Polymer Sci., 44, 9 (1960).
91. В. В. Коршак, Т. А. Бабушкина, В. А. Васнев, С. В. Виноградова, А. В. Васильев, Т. К. Семин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1971.
92. G. Dall'Asta, G. Stigliani, A. Greco, L. Motta, Am. Chem. Soc. Polymer Preprints, 13, 910 (1972).
93. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Неравновесная поликонденсация, «Наука», М., 1972.
94. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, А. Ю. Алыбина, ДАН СССР, 126, 1270 (1959).
95. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Равновесная поликонденсация, «Наука», М., 1968.
96. E. A. Zuech, W. B. Hughes, D. H. Rubicek, E. T. Kittleman, J. Am. Chem. Soc., 92, 528 (1970).
97. G. Doyle, Герм. пат. 2047270 (1971).
98. В. В. Коршак, В. А. Васнев, С. В. Виноградова, А. В. Васильев, Высокомол. соед., А16, 502 (1974).
99. V. V. Korschak, S. V. Vinogradova, V. A. Vasniov, Faserforsch. u. Textiltechn. Z., 28, 491 (1977).
100. V. V. Korschak, Там же, 28, 561 (1977).
101. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Успехи химии, 42, 1225 (1973).
102. Ю. П. Кудрявцев, в сб. Прогресс полимерной химии, «Наука», М., 1969, стр. 87.
103. H. S. Hay, J. Org. Chem., 25, 1275 (1960).
104. P. Kovacic, F. W. Koch, Там же, 28, 1864 (1963).
105. G. F. Endres, H. S. Hay, J. W. Eustance, Там же, 28, 1300 (1963).
106. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1271.
107. В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии, «Наука», М., 1965, стр. 131.
108. H. Vogel, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., 50, 511 (1961); А1, 1531 (1963).
109. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», М., 1969.
110. Э. Н. Телешов, Р. М. Гитина, А. Н. Флерова, Е. Л. Зайцева, Е. С. Ботвинник, Н. И. Шмакина, Е. Л. Тефтер, И. В. Васильева, Н. Н. Вознесенская, В. Н. Ярош, А. Н. Праведников, IX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Алма-Ата, 1975, Рефераты докладов и статей, т. 2, «Наука», М., стр. 148.
111. Б. А. Догадкин, Химия и физика каучука, Госхимиздат, 1947, стр. 13.
112. R. C. Houtz, J. Am. Chem. Soc., 55, 1609 (1933).
113. Франц. пат. 755048 (1933); Chem. Ztb. 1934, № 1, 2204.
114. P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 62, 1057 (1940).
115. A. McAlevy, Пат. США 2405971 (1946); С. А., 40, 7702 (1946).
116. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, О. В. Ноа, Макромолекулярные реакции, «Химия», М., 1977.
117. B. Philipp, G. Reinisch, G. Ragler, Plaste und Kautschuk, 19, 190 (1972).
118. Э. А. Роговин, Химия целлюлозы, «Химия», М., 1972.
119. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Лу И-нань, Высокомол. соед., 2, 984 (1960).
120. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. М. Тепляков, Ю. А. Черномордик, ДАН СССР, 147, 1365 (1962).
121. E. R. Bertozzi, F. O. Davis, E. M. Fettes, J. Polymer Sci., 19, 17 (1956).
122. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. А. Сергеев, Высокомол. соед., Б14, 800 (1972).

Институт элементоорганических соединений
АН СССР, Москва
Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева