

УДК 547.64

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ
РАЗВИТИЯ ОБЛАСТИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ*Коршак В. В.*

Статья ставит своей задачей обобщить и рассмотреть данные последних лет, характеризующие прогресс в области синтеза полимеров методами поликонденсации.

Установлена ограниченность правила функциональности и предложена новая формулировка, учитывающая строение мономеров и условия реакции.

Показано, что правило неэквивалентности функциональных групп имеет силу не только в реакциях равновесной поликонденсации и что полимеры, получаемые методами поликонденсации, являются разнозвенными, установлены пути образования аномальных звеньев и влияние разнозвенности на комплекс свойств синтезируемых полимеров. Рассмотрены данные о кинетике и механизме неравновесной поликонденсации.

Показано большое значение катализа в реакциях поликонденсации как одного из важнейших факторов прогресса в этой области. На основе исследования акцепторно-катализитической поликонденсации открыты методы синтеза конформационно-регулярных полимеров.

Выявлено существенное влияние растворителей на протекание процессов поликонденсации. Рассмотрены закономерности совместной поликонденсации на примере неравновесных реакций, перспективы дальнейшего развития процессов поликонденсации и возможное будущее полимеров, получаемых этим путем.

Библиография — 215 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	3
II. Промышленное производство поликонденсационных полимеров	4
III. Некоторые особенности поликонденсации	5
IV. Равновесная и неравновесная поликонденсация	6
V. Функциональность исходных веществ	7
VI. Правило неэквивалентности функциональных групп	8
VII. Разнозвенность полимеров, образующихся в процессах неравновесной поликонденсации	10
VIII. Синтез элементоорганических полимеров	12
IX. Кинетика и механизм реакции поликонденсации	15
X. Конформационно-регулярная поликонденсация	18
XI. Молекулярно-массовое распределение продуктов поликонденсации	19
XII. Катализ в реакциях поликонденсации	20
XIII. Совместная поликонденсация	23
XIV. Влияние растворителей	25
XV. Новые полимеры и методы синтеза	27
XVI. Перспективы развития поликонденсации	33

I. ВВЕДЕНИЕ

Область поликонденсации развивается в настоящее время быстрыми темпами. Растет производство полимеров, получаемых методами поликонденсации. Развитие исследований процессов синтеза полимеров методами поликонденсации обогатило полимерную науку реакциями получения полимеров и многочисленными новыми полимерами, позволило понять механизм поликонденсационных процессов [1].

Цель данного обзора — показать то новое, что имеется в настоящее время в поликонденсационных методах синтеза полимеров. Ясно, что подробно описать развитие этой огромной области в рамках одной статьи совершенно невозможно. Сознавая это, автор поставил перед собой более скромную задачу попытаться на отдельных примерах показать имеющиеся в этой области достижения и выявить основные тенденции в развитии поликонденсационного синтеза.

ТАВЛИЦА 1
Процессы поликонденсации

Название реакции	Год открытия	Ссылки	Название реакции	Год открытия	Ссылки
Равновесная полиэтерификация	1833	[2]	Полирекомбинация	1957	[22]
Полиамидирование	1862	[18]	Окислительная поликонденсация	1960	[23]
Фенолальдегидная поликонденсация	1872	[6]	Полициклоконденсация	1960	[24]
Полиазинирование	1889	[17]	Конформационно-специфическая поликонденсация	1960	[25]
Межфазная поликонденсация	1898	[18]	Конденсационное полидиспропорционирование	1972	[26]
Полигетероциклизация	1908	[19]			
Поликоординация	1953	[20]			
Акцепторно-катализитическая поликонденсация	1956	[21]			

150 лет прошло с тех пор как Берцелиус предложил представление о полимерии, а Гей-Люссак и Пелузе получили первый синтетический полиэфир путем поликонденсации окиси кислоты [2]. Вслед за этим начали появляться сообщения, касающиеся синтезов различных полимеров с помощью процессов поликонденсации. Так, в 1835 г. Либих [3] получил ацетальдегидную смолу, в 1847 г. Берцелиус [4] синтезировал первый разветвленный сложный полиэфир, в 1859 г. Бутлеров [5] с помощью поликонденсации иодистого метилена получил полиформальдегид. В 1872 г. Байер [6] впервые осуществил синтез фенолформальдегидного полимера, который лег в основу работ ряда исследователей. На этой основе в 1909–1912 гг. Бакеланд [7] и Петров [8] создали промышленное производство фенолформальдегидных полимеров (бакелит и карболит).

Работы Карозерса по исследованию поликонденсации дикарбоновых кислот с диаминами и гликолями явились важным этапом в развитии поликонденсации [9]. Открытие Андриановым полисилоксанов в 1937 г. [10] привело к появлению новой ветви поликонденсации, а именно синтезу полимеров с неорганическими главными цепями молекул [11]. В последующие годы наблюдается рост количества исследований, относящихся к области поликонденсации [1, 12–15].

В табл. 1 приведены названия отдельных видов поликонденсации и даты их открытия.

Таким образом, можно отметить, что в настоящее время поликонденсация, как основной синтетический процесс, дала науке и технике огромное количество полимерных структур и сыграла важную роль в формировании основных представлений полимерной науки [12–15]. Необходимо подчеркнуть, что она имеет большое значение и как метод синтеза природных полимеров, потому что многие важнейшие биополимеры, такие как белки, нуклеиновые кислоты, натуральный каучук, целлюлоза, крахмал, гликоген, хитин, пентозаны и многие другие, а также ферменты и гормоны, очевидно, получаются в живых организмах с помощью различных процессов поликонденсации [1].

II. ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

В промышленности роль поликонденсации в настоящее время весьма велика. Нужно сказать, что вообще промышленность пластических масс возникла в свое время как промышленность, основанная на использовании поликонденсационных процессов, и только впоследствии все в большей и большей мере начали развиваться процессы полимеризации. Первыми промышленными синтетическими продуктами были фенолформальдегидные полимеры, созданные в 1909–1912 гг. Бакеландом и Петровым, затем появились глифтали и в 1920 г. карбамиды. Полимериза-

ТАБЛИЦА 2
Мировое производство важнейших поликонденсационных полимеров (тысячи тонн) [27—29]

Название	Годы		
	1960	1970	1980
Фенопласти	700	1600	2500*
Карбамиды	600	2050	2560*
Полиамиды	406	1897	3125
Полиэфиры	123	1643	5132
Итого	1829	7190	13317
Рост производства, %	100	393	728

* Данные за 1979 г.

ционные полимеры в крупном масштабе появились уже в 30-х гг. В настоящее время поликонденсационные полимеры также играют значительную роль в промышленности пластических масс и искусственного волокна. В табл. 2 показано мировое производство важнейших поликонденсационных полимеров [27—29].

Как видно из табл. 2, производство поликонденсационных полимеров удваивается каждые десять лет. Здесь приведены данные только по четырем полимерам, которые являются ведущими в этой области, потому что остальные, число которых довольно велико, имеют значительно меньший удельный вес в промышленном производстве. К их числу относятся алкидные полимеры, поликарбонаты, полиарилаты, эпоксиды, полиорганосилоксаны, полифениленоксиды, полимииды и др. В общем производстве полимеров полимеры, получаемые с помощью поликонденсационных методов, занимают достаточно большое место.

Нужно сказать, что когда проводят разделение полимеров на полимеризационные и поликонденсационные, то всегда следует иметь в виду в значительной мере условность такого деления не только в смысле того понятия, которое вкладывается в эти термины, но потому, что в настоящее время существует все увеличивающаяся группа полимеров, которые получаются в результате одновременного использования реакции полимеризации и поликонденсации. К их числу принадлежат, например, ненасыщенные полиэфиры, которые на первой стадии получаются по реакциям поликонденсации, а на последней отверждаются с помощью процессов полимеризации за счет ненасыщенных двойных связей, входящих в их состав. Точно также полиэфируретаны на первой стадии получаются как продукты поликонденсации в виде разветвленных полиэфиров, а на следующей стадии они уже являются продуктами совместной полимеризации этих полиэфиров с диизоцианатами.

III. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Процессы поликонденсации существенным образом отличаются от процессов полимеризации. Прежде всего следует обратить внимание на большую универсальность процессов поликонденсации и многообразие тех структур, которые могут быть получены с их помощью. Структуры, получаемые процессами полимеризации, более однообразны. Среди поликонденсационных полимеров имеется большая группа полимеров, отличающихся высокой термостойкостью, прочностью; электропроводящие полимеры, физиологически активные полимеры и т. д.

Можно считать, что из числа статей, публикуемых в течение года и описывающих синтез новых полимеров, около 25 000, т. е. половина, являются такими, в которых описываются полимеры, получаемые путем поликонденсации [15]. И, наконец, еще одно из самых главных различий заключается в том, что эти два процесса сильно разнятся между собой в количестве используемых химических превращений. В случае по-

лимеризации мы имеем практически два химических процесса: присоединение к кратной связи между двумя атомами и присоединение к циклам. Что же касается поликонденсации, то в ней уже в настоящее время используется несколько десятков химических превращений и число тех реакций, которые вовлекаются в эти превращения, каждый год возрастает. А такая еще очень молодая, но весьма перспективная область полимерной науки как неорганические полимеры, является почти полностью областью приложения поликонденсаций, так как большинство гетероцепочных неорганических полимеров получается именно путем поликонденсации [30].

Это же замечание относится и к биополимерам, которые также получаются главным образом с помощью поликонденсационных методов [15].

После такой краткой характеристики поликонденсационных реакций мы остановимся на современном состоянии этой области, обратив внимание в первую очередь на особенности поликонденсации, причины возникновения разнозвенности, а также процесс формирования макромолекулы, кинетику и механизм реакции и влияние на него условий проведения процесса, катализаторов и растворителей, т. е. на те вопросы, которые в настоящее время определяют прогресс в области поликонденсации.

IV. РАВНОВЕСНАЯ И НЕРАВНОВЕСНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Изучение закономерностей процессов поликонденсации привело нас к заключению, что все известные реакции поликонденсации можно объединить в две большие группы, получившие название: 1) равновесная и 2) неравновесная поликонденсация [12–15, 31, 32]. Различие между ними определяется прежде всего величиной константы равновесия исследуемого процесса.

К равновесной поликонденсации относят реакции, константа равновесия которых лежит ниже 10^3 ($K_p < 10^3$), а к неравновесной принадлежат реакции, константа равновесия которых лежит выше 10^3 ($K_p > 10^3$) [15, 33–35].

В табл. 3 приведены примеры реакций того и другого типа.

Равновесная поликонденсация исследована более детально, и ее закономерности изучены значительно подробнее [12, 14, 15, 33].

Различие между этими двумя типами поликонденсационных процессов имеет место также и в свойствах образующихся полимеров, в механизме протекающих реакций, природе и механизме действия катализа-

ТАБЛИЦА 3

Константы равновесия некоторых реакций равновесной и неравновесной поликонденсации [12–14]

Исследованная реакция	Исходные вещества	K_p
Равновесная		
Полиэтерификация	пентаметиленгликоль + адипиновая кислота	6,00
Полиамидирование	ω -аминоундекановая кислота	8,88
Поликоординация	ацетилацетонат бериллия + 4,4'-бис(ацетоацетилфенил)оксид	4,00
Неравновесная		
Полиэтерификация	диан + бис-формиат-4,4'-диоксидифенил-2,2'-пропана	$4,74 \cdot 10^3$
Этерификация	фенол + бензоилхлорид	$4,48 \cdot 10^3$
Полициклизация	дигидразид дифенилоксиддикарбоновой кислоты + дихлорангидрид дифенилоксиддикарбоновой кислоты	$1 \cdot 10^{25}$
Полиамидирование	диангидрид пиромеллитовой кислоты + 4,4'-даминоdifениловый эфир	$1 \cdot 10^5$

торов, кинетике, ММР, механизме совместной поликонденсации, строении сополимеров и других особенностях этих процессов, что будет рассмотрено далее [32–35].

Неравновесная поликонденсация исследована менее подробно, и это обстоятельство выдвигает задачу подробного изучения законов, управляющих ее течением. Важность этого направления обусловлена тем, что именно неравновесная поликонденсация позволяет проводить реакцию синтеза полимеров с большой скоростью и получать высокомолекулярные полимеры с новыми структурами звена и интересным комплексом физических и химических свойств [13, 14, 15, 34, 36, 37].

V. ФУНКЦИОНАЛЬНОСТЬ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ

Функциональность исходных веществ является одним из основных понятий в области поликонденсации [38–47, 143].

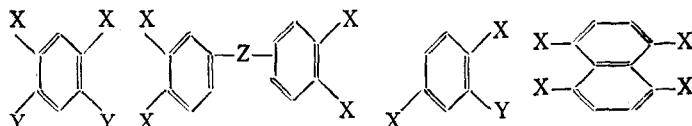
Кинли первый обратил внимание на это понятие и подчеркнул его значение в процессах образования трехмерных сетчатых полимеров [42].

Карозерс [9] сформулировал правило функциональности исходных мономеров, указав, что образование линейных полимеров происходит в том случае, когда исходные мономеры бифункциональны. Если же они имеют три- и более высокую функциональность, то происходит гелеобразование и образуется пространственный, нерастворимый и неплавкий полимер. Это выражается отношением: $P=2/f$, где P – степень завершенности реакции, f – функциональность, т. е. число функциональных групп в молекуле мономера.

В случае бифункционального мономера $P=1$, что приводит к образованию линейного полимера. В случае трифункционального мономера $P=2/3$, а для тетрафункционального $P=1/2$. Это означает образование трехмерных полимеров, т. е. геля.

Впоследствии к вопросам функциональности обращались многие исследователи и пытались найти наиболее эффективные формы выражения функциональности и применения этого понятия в процессах поликонденсации [38–47].

По мере развития полимерной науки обнаруживалось все больше таких случаев, когда правило Карозерса не подтверждалось, а три- и тетрафункциональные мономеры оказывались способными образовывать полимеры с линейными макромолекулами [31, 47]. Примерами могут служить реакции образования различных полигетероариленов, когда в качестве мономеров используются такие тетрафункциональные соединения, как тетрамины, диоксиамины, тетракарбоновые кислоты, диаминодикарбоновые кислоты и т. п. соединения общей формулы



В этом случае решающим является взаимное расположение функциональных групп. При расположении функциональных групп, дающем возможность образования пяти- или шестичленных циклов, получаются линейные макромолекулы гетероциклических полимеров. Этим доказывается возможность образования линейных полимеров из три- и тетрафункциональных мономеров, что раньше считалось невозможным [38, 47]. Поэтому следует сделать вывод, что для возникновения линейных полимеров важна не только общая функциональность исходных мономеров, но и соответствующее благоприятное взаимное расположение функциональных групп в звене или исходных мономерах. Это позволило нам по новому поставить вопрос о значении функциональности мономеров в процессах неравновесной поликонденсации [15, 47] и предложить иную трактовку понятия функциональности [1, 15, 38, 47]. Предложено применять три вида функциональности, обозначаемые как

возможная (Φ_v), практическая (Φ_{pr}) и относительная (Φ_o) функциональности [47]. Возможная функциональность представляет общее число функциональных групп всех видов, содержащихся в молекуле мономера или олигомера. Практическая функциональность представляет функциональности, затрачиваемые в процессе поликонденсации на образование связей между звеньями образовавшегося полимера, а относительная функциональность представляет отношение возможной функциональности к практической и выражается уравнением $\Phi_o = \Phi_v / \Phi_{pr}$. Относительная функциональность характеризует различие в реакционной способности реагирующих мономеров и олигомеров.

Если рассматривать вопросы функциональности с точки зрения зависимости от строения мономеров, то последние можно разделить на две большие группы: нормальные и аномальные мономеры. Нормальные мономеры подчиняются правилу Каузерса, аномальные — не подчиняются этому правилу. В соответствии с этим в случае нормальных мономеров возможная функциональность оказывается несколько больше практической.

$$\Phi_v > \Phi_{pr}$$

и, как следствие этого, относительная функциональность больше единицы

$$\Phi_o > 1$$

Разность между возможной и практической функциональностью

$$\Phi_v - \Phi_{pr} = \Phi_{v3}$$

представляет активную возможную функциональность (Φ_{v3}), определяющую возможность дальнейшего роста молекулы. В соответствии с этим при $\Phi_v = 2$ образуются линейные полимеры. Образование трехмерных полимеров происходит в том случае, если активная возможная функциональность будет больше двух

$$\Phi_{v3} > 2$$

При этом остаются в стороне вопросы, связанные с образованием циклических группировок, хотя в процессе синтеза сетчатых трехмерных полимеров имеет место возникновение циклических группировок различного размера, что в конечном счете приводит к сетчатому трехмеру, т. е. к гель-точке [1, 48–52]. При этом отмечена наблюдаемая зависимость гель-точки от гибкости молекул полимера и его концентрации в растворе [48]. Поэтому следует сделать вывод, что для возникновения линейных полимеров важна не только общая функциональность исходных мономеров, но и соответствующее благоприятное взаимное *ортого*-расположение функциональных групп в звене или исходных мономерах, так называемый «*ортого*-эффект».

VI. ПРАВИЛО НЕЭКВИВАЛЕНТНОСТИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

Правило неэквивалентности функциональных групп, как известно, оказывается справедливым во всех тех случаях поликонденсации, когда исходные вещества являются бифункциональными [53]. На этом принципе основано регулирование молекулярной массы полимеров, получаемых в реакции равновесной поликонденсации путем прибавления различных количеств монофункциональных веществ или избытка одного из исходных мономеров. На рис. 1 показана эта зависимость, определенная для равновесной поликонденсации [53]. Исследование этой зависимости в неравновесной поликонденсации на примере исходных веществ с более высокой функциональностью показало, что в большинстве случаев и здесь имеет место аналогичное влияние избытка одного из исходных веществ в реакциях тетрафункциональных мономеров, приводящее к снижению молекулярной массы пропорционально избытку одного из исходных мономеров. Такая зависимость наблюдалась во многих случаях неравновесной поликонденсации. Так, в реакции диамина с диан-

гидридом пиromеллитовой кислоты зависимость вязкости раствора образующегося полииамида от избытка исходных веществ приведена на рис. 2 [54].

Реакция диамина с дихлорангидридом *m*-карборандикарбоновой кислоты также весьма чувствительна к избытку исходных веществ, как это показано на рис. 3 [55].

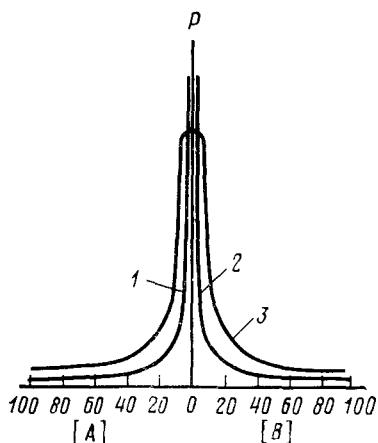


Рис. 1

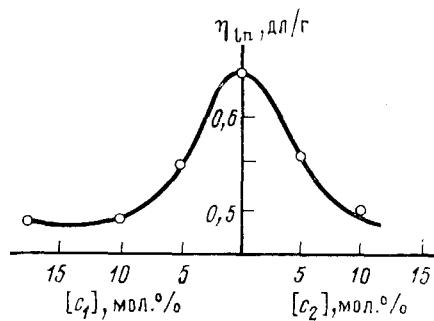


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость коэффициента полимеризации (P) получаемого реакцией поликонденсации, от избытка исходных веществ A и B ; 1, 2 — вычисленная, 3 — экспериментальная

Рис. 2. Зависимость $\eta_{1,п}$ раствора полипиromеллитимида анилинфталеина от соотношения исходных веществ; c_1 — концентрация диангидрида, c_2 — диамина

Вообще реакции различных тетрафункциональных нуклеофилов с тетракарбоновыми кислотами или их производными подчиняются правилу неэквивалентности функциональных групп, как это показано в общем виде на рис. 4 [56].

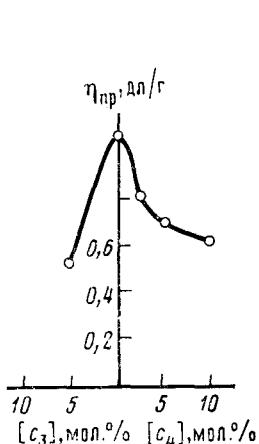


Рис. 3

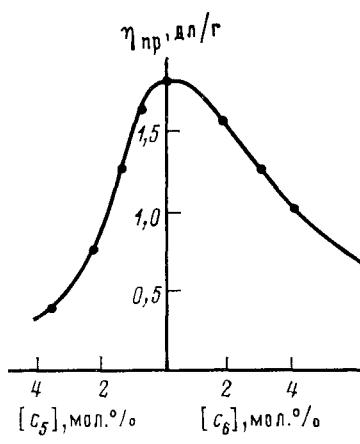


Рис. 4

Рис. 3. Влияние соотношения исходных веществ на величину $\eta_{1,п}$ для 0,5%-ных растворов полиамида-карборана в диметилформамиде; c_3 — концентрация диамина, c_4 — хлорангидрида

Рис. 4. Влияние избытка исходных веществ на вязкость раствора полимеров, полученных из различных тетрафункциональных мономеров (дигидразидов дикарбоновых кислот, бис-*o*-аминофенолов, дианилинодиаминов, диамидов бис-антраниловых кислот) с поликарбоновыми кислотами; c_5 — концентрация нуклеофила, c_6 — электрофила

Таким образом, приведенные примеры достаточно ясно доказывают наличие четкой зависимости молекулярной массы (ММ) синтезируемого полимера от избытка одного из исходных мономеров также и в случае тетрафункциональных мономеров и, следовательно, «правило неэквивалентности функциональных групп» сохраняет свое значение и в отношении многофункциональных мономеров в неравновесной поликонденсации [53].

В случае неравновесной поликонденсации показана возможность ускорения завершающей стадии реакции за счет введения мономеров, обладающих более реакционноспособными функциональными группами, чем концевые и показано, что предельно достижимая ММ полимера зависит от стехиометрического состава реакционной массы и относительной реакционноспособности функциональных групп мономера [57].

VII. РАЗНОЗВЕННОСТЬ ПОЛИМЕРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ПРОЦЕССАХ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Образование разнозвенных полимеров в реакции неравновесной поликонденсации происходит в результате возникновения аномальных звеньев в комплексе поликонденсационных реакций, показанных на рис. 5 [58–61].

Образующиеся при этом аномальные звенья отличаются по своему строению от основных звеньев макромолекулы.

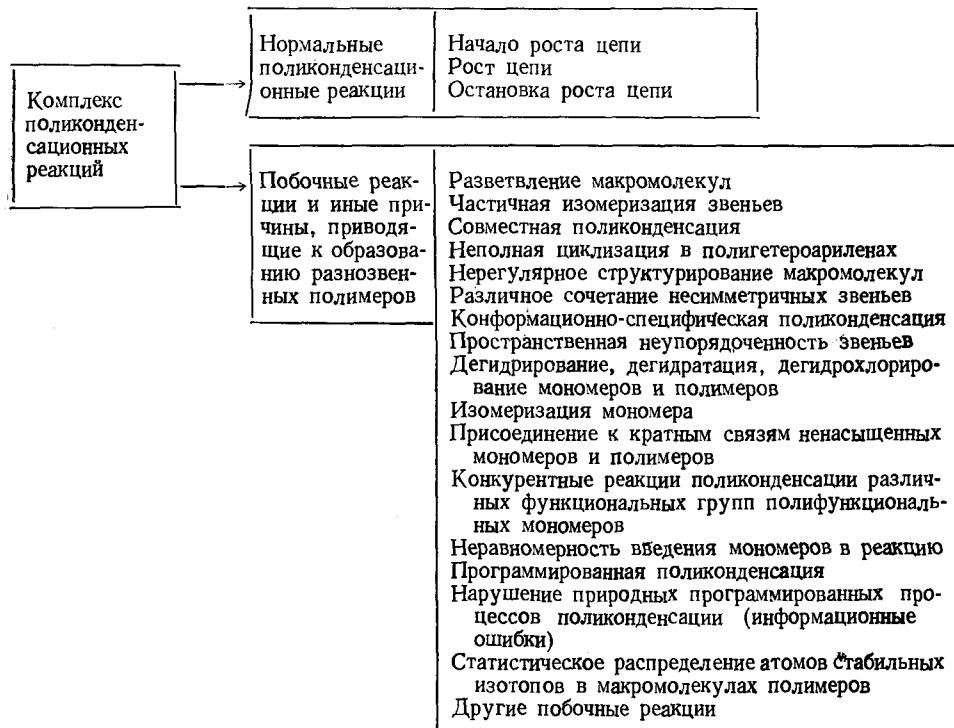
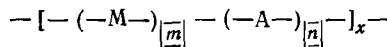


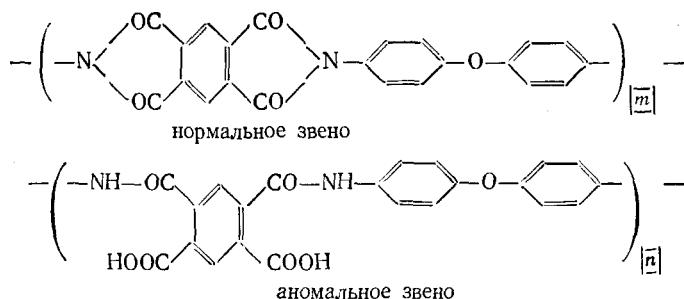
Рис. 5. Комплекс поликонденсационных реакций

В результате образования аномальных звеньев возникают так называемые «разнозвенные» полимеры [14, 36, 58, 62–66]. Строение разнозвенных полимеров мы предложили выражать общей формулой



где M – нормальное звено, A – аномальное звено, а коэффициенты \overline{m} и \overline{n} означают статистическое распределение звеньев M и A . Поэтому

реальная формула такого полимера, как, например, полиимид будет следующая:



В данном случае аномальные звенья это такие звенья, у которых не произошло процесса замыкания цикла. В других случаях может иметь место наличие побочных реакций различного характера, как это показано на рис. 5. Наличие аномальных звеньев оказывает существенное влияние на весь комплекс химических и физических свойств, присущих данному полимеру [58, 63, 67–69]. Поэтому изучение условий, приводящих к образованию аномальных звеньев и, следовательно, к возникновению разнозвенных полимеров, является одной из важнейших задач полимерной синтетической химии, так как без этого невозможно понять и объяснить в полной мере зависимость свойств полимеров от их строения [14, 36, 58, 62–66]. Наличие аномальных звеньев различного вида было доказано для многих классов полимеров, получаемых методами поликонденсации [15, 62]. Среди них представители полиамидов [70], полиэфиров [71], поликарбонатов [81], ненасыщенных полиэфиров [72], полиарилатов [73, 74], полибензимидаолов [75], пирронов [76], полиимидов [77, 78]. В последнее время было установлено наличие незациклизованных и аномальных структур у полибензоксазолов [79], полихиноксалинов [80], политриазинов [81], полиамидов квадратной кислоты [82], полисульфонов [83] и других полимеров [84]. Для полноты картины к этому следует добавить, что аномальные звенья имеются также и у полимеров, получаемых методами полимеризации мономеров и модификации полимеров [63, 64, 85].

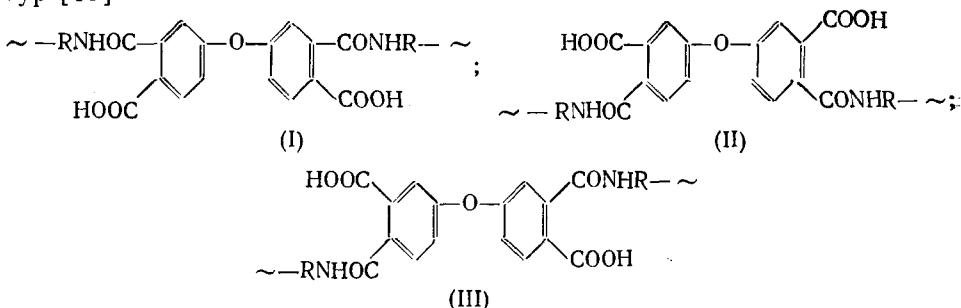
Наконец, существенным фактором разнозвенности являются изотопы. Дело в том, что все элементы – органогены, из которых построено большинство полимеров, имеют по несколько стабильных и радиоактивных изотопов. Стабильные изотопы, находясь в составе полимеров, распределяются статистически в их макромолекулах и поэтому каждая молекула оказывается построенной иначе, чем другие. Это, естественно, сказывается на свойствах полимеров, как это было показано на примере дейтерированного полиэтилена [65]. Замещение водорода на дейтерий в полиэтилене привело к заметному изменению таких физических характеристик, как плотность, температуры плавления, стеклования и текучести, а также и химических свойств. На основании этого был сделан вывод, что наличие изотопов в макромолекулах способствует возникновению разнозвенности полимеров [40, 41, 86, 87]. Вместе с тем следует учитывать возможность сложения ряда эффектов и одновременного воздействия наряду с изотопным эффектом таких факторов как разветвление, изомеризация и др. Влияние этих эффектов может совпадать и усиливать влияние друг друга.

Особенно существенно разнозвенность 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. п., 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 разнозвенность полимеров, должно быть

указано также и влияние стабильных изотопов в молекулах мономеров и полимеров.

Весьма частым случаем разнозвенности продуктов поликонденсации является разветвленность. Разветвленность может возникать как в результате различных побочных реакций, так и благодаря применению в реакции поликонденсации исходных веществ с функциональностью больше двух. Так, например, прибавление лапроксида в процессе синтеза полиэтилентерефталата (лавсана) приводит к образованию разветвленного полиэфира [88].

Определение степени разнозвенности в полиамидокислотах с помощью ^{13}C ЯМР-спектроскопии показало наличие трех возможных структур [89]



Содержание этих изомеров колебалось в зависимости от природы растворителя в следующих пределах: (I) от 0,33 до 0,46; (II) от 0,11 до 0,18; (III) от 0,43 до 0,49 мольных долей.

Поскольку наличие аномальных звеньев у разнозвенных полимеров существенно влияет на их химические и физические свойства, то это обстоятельство следует учитывать при рассмотрении связи между строением и свойствами полимеров [14, 44, 50].

VIII. СИНТЕЗ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Интересной особенностью процессов поликонденсации является то обстоятельство, что главным образом именно этим путем получаются полимеры, содержащие различные элементы периодической системы. Обычные органические полимеры состоят из таких элементов как углерод, водород, кислород и азот. Остальные элементы характерны именно для элементоорганических полимеров. В настоящее время получены полимеры, в состав которых входят другие элементы, приведенные в табл. 4 [37, 40, 41, 86, 87, 90, 91].

Как видно из этой таблицы, имеется большое разнообразие элементоорганических полимеров, получаемых методами поликонденсации, в

ТАБЛИЦА 4

Элементы, входящие в состав полимеров, полученных методами поликонденсации

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

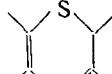
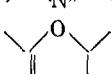
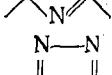
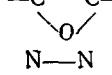
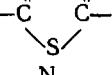
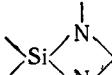
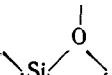
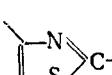
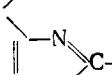
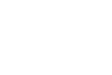
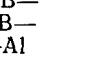
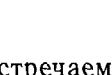
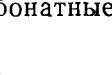
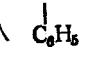
Лантаниды Ce Pr Sm Eu Gd Tb Dy Ho Fr Tu Yb Lu

настоящее время уже 75 элементов входят в состав таких полимеров. Очевидно, есть все основания считать, что дальнейшее развитие исследований в области элементоорганических полимеров обогатит науку и практику большим числом новых интересных полимеров.

В элементоорганических полимерах возникают новые связи между элементами, которые сообщают новый комплекс свойств образующимся полимерным структурам. Многообразные гетеросвязи между атомами, составляющими полимерную цепь, приведены в табл. 5.

Таблица 5

Связи, вводимые в состав элементоорганических полимеров посредством поликонденсации

—Si—O—C—		—P—O—P—
—Si—O—Si—		—P—O—C—
—Si—O—Al—		—P—N—P—
—Si—O—B—		—C—N—C—
—Si—O—Ti—		—S—N—P—
—Si—O—Sn—		—Sn—O—Sn—
—Si—O—Pb—		—Sn—S—Sn—
—Si—O—Sb—		—C—B—C—
—Si—O—Fe—		—Ge—O—Ge—
—Si—O—Cu—		—As—O—As—
—Si—O—Mg—		—As—O—Sn—
—Si—O—Zn—		—B—As—B—
—Si—O—Co—		—C—As—C—
—Si—O—Hg—		—C—S—C—
—Si—N—Si—		—C—S—N—
		
		
—C—O—C—		
—C—O—N—		
—C=N—		
		
		
		
		
		
		
		
		
	<img alt="Chemical structure of a five-membered ring containing N, C, and O atoms." data-bbox="498 8441 588 8	

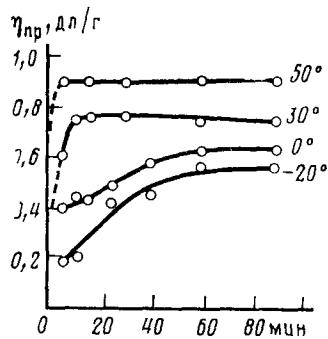


Рис. 6

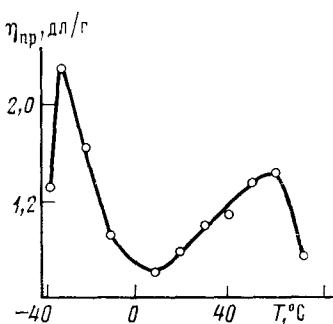


Рис. 7

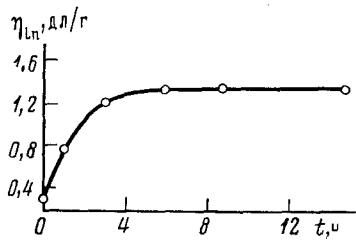


Рис. 8

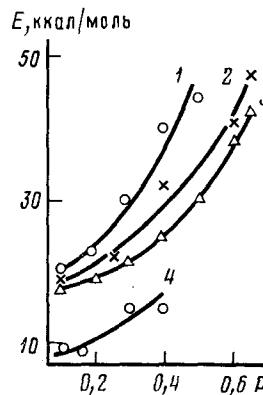


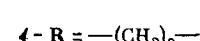
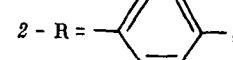
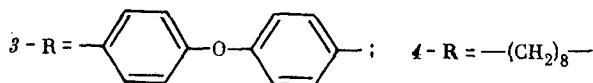
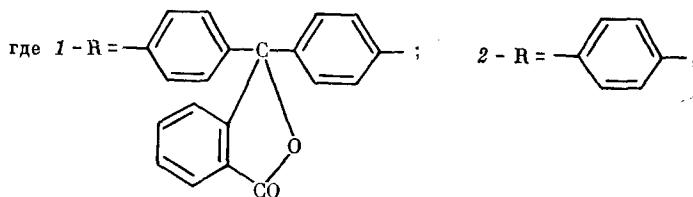
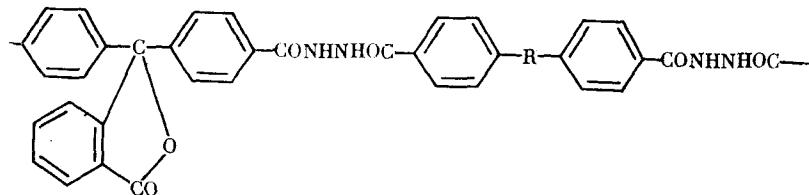
Рис. 9

Рис. 6. Изменение η_{sp} полиарилата в процессе синтеза

Рис. 7. Зависимость η_{sp} полиарилата от температуры

Рис. 8. Зависимость η_{sp} полипиромеллитимида анилинфталеина от продолжительности реакции

Рис. 9. Зависимость энергии активации гетероциклизации (E) от глубины превращения (P) полигидразида общей формулы



IX. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Кинетика процессов равновесной поликонденсации исследована на большом числе примеров [1, 12, 31, 34, 93]. Однако и в настоящее время публикуется ряд исследований, посвященных этим вопросам. Кинетика реакций неравновесной поликонденсации исследована менее детально.

Успешное исследование кинетики реакции образования кардовых полиимидов оказалось возможным благодаря их растворимости, так как в качестве исходных веществ применяют диамины с объемистыми заместителями, такие, например, как анилинфталеин [94]. Введение в звено полииимида полярных групп с помощью мономеров типа 4,4'-диметокси-3,3'-диаминодифенилметана дало возможность также получить растворимые полимеры и изучить кинетику процесса [61].

Описано также исследование кинетики синтеза таких полимеров, как полифенилхиноксалины [95], полииимида [96–98], полибензоксазолы [97], полиоксадиазолы [99–101], полиарилаты [102], полифенилены [103].

Кинетические кривые реакции хлорангидрида терефталевой кислоты с фенолфталеином в присутствии триэтиламина приведены на рис. 6 [104]. Мы видим, что процесс протекает весьма быстро даже при низких температурах.

Интересно, что зависимость вязкости полученного полиарилата от температуры реакции носит необычный характер и выражается кривой с двумя максимумами, как это показано на рис. 7 [102, 105, 106]. Это объясняется сложной зависимостью константы скорости реакции от температуры [104, 105].

Кучанов [49] произвел расчет влияния способа дозировки мономеров на ММР полимеров, получаемых путем неравновесной поликонденсации. Он пришел к выводу, что среднечисловой коэффициент поликонденсации является величиной, обратно пропорциональной корню квадратному из скорости введения мономера.

В случае одностадийного синтеза полииимида из пиromеллитового ангидрида и анилинфталеина в растворе нитробензола реакция протекает, как это показано на рис. 8 [54]. При этом выход полимера практически не зависит от времени реакции, так как уже через час происходит количественное образование полимера [107].

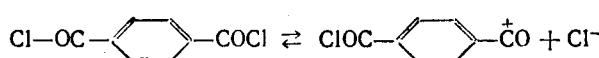
В случае двухстадийного процесса образования полиоксадиазолов вторая стадия представляет реакцию замыкания гетероцикла. На рис. 9 приведены кривые, показывающие зависимость энергии активации процесса циклизации полигидразидов [108].

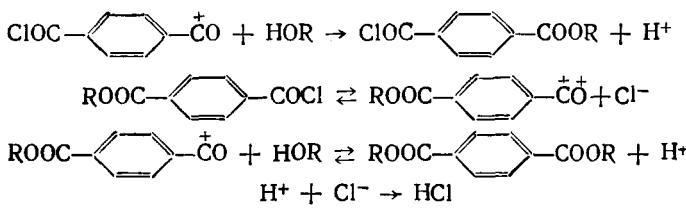
Интересной особенностью этого процесса, как видно из рисунка, является то обстоятельство, что энергия активации возрастает по мере углубления процесса циклизации. Это, очевидно, связано с возрастанием жесткости цепи макромолекулы и пространственными трудностями для реакции гетероциклизации.

Найдено, что последовательность смешения исходных веществ в реакции неравновесной поликонденсации оказывает большое влияние на строение получаемого полимера в случае применения несимметричных мономеров [109].

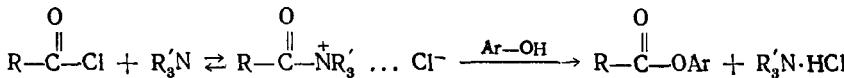
Следует отметить, что механизм различных видов реакции поликонденсации выяснен в деталях лишь в небольшом числе случаев. Механизм неравновесной поликонденсации исследован главным образом на примерах поликонденсации в растворе [13, 110].

Исследование высокотемпературной неравновесной поликонденсации хлорангидридов дикарбоновых кислот с бисфенолами в растворе привело к заключению, что реакция протекает по ионному механизму согласно уравнениям [111, 112]

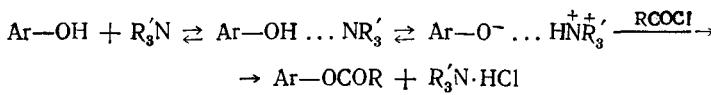




Исследование процесса неравновесной поликонденсации в растворе на примере акцепторно-катализитической полиэтерификации в присутствии третичных аминов привело к выводу, что реакция может протекать как по механизму нуклеофильного катализа

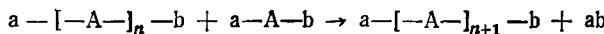


так и по механизму общего основного катализа

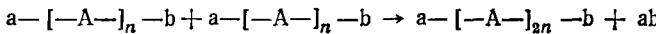


То или иное направление зависит от основности третичного амина и, следовательно, от его способности образовывать водородную связь с фенолом [113–116]. В случае более основного амина преобладает общий основной катализ [116].

Интересной особенностью реакции поликонденсации является возможность протекания ее по двум направлениям, а именно: путем одностадийного замещения

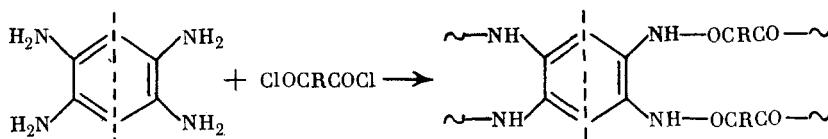


и путем многократного удвоения

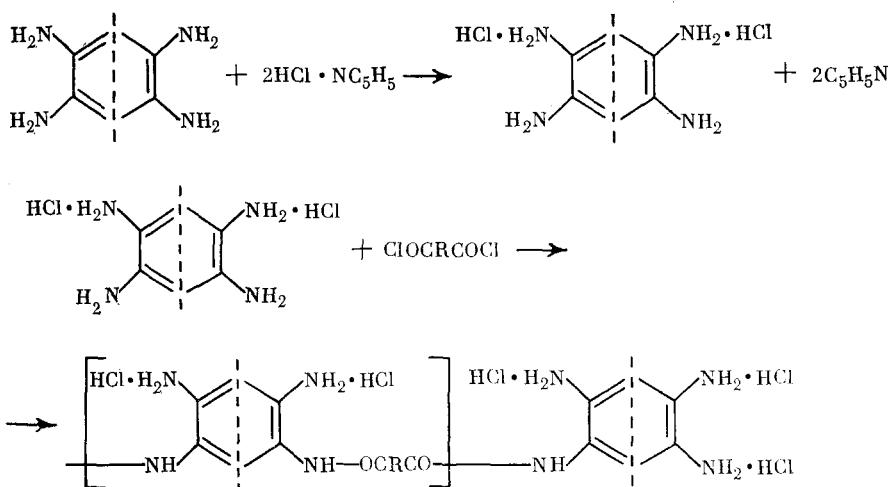


Очевидно, на практике реализуются оба эти варианта, возможно с преобладанием одного из них в зависимости от условий реакции и природы исходных веществ. Следует подчеркнуть, что этим процессы поликонденсации существенно отличаются от полимеризации, в которой рост цепи путем многократного удвоения не имеет места.

Среди интересных результатов исследования механизма неравновесной поликонденсации следует отметить новый способ регулирования структуры образующейся макромолекулы. На примере поликонденсации ароматических тетраминов с хлорангидридом *m*-карборандикарбоновой кислоты было найдено, что прибавление солянокислого пиридиния позволяет получить линейный полимер, в то время как проведение реакции без этой добавки приводит к получению разветвленного и сшитого полiamида [117, 118]. Схема реакций, объясняющая регулирующее структуру влияние хлоргидрата пиридиния, следующая: реакция тетрамина с хлорангидридом дает трехмер



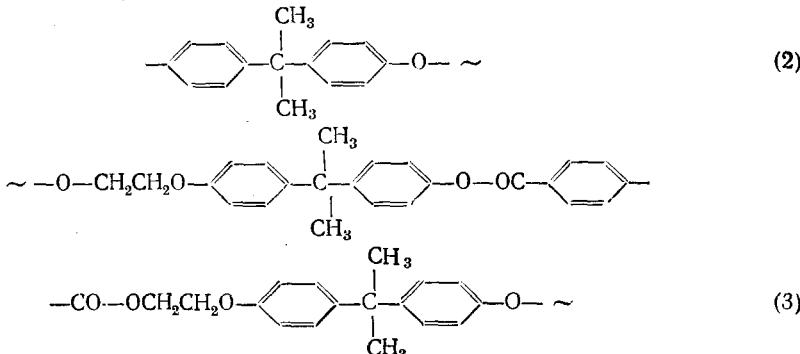
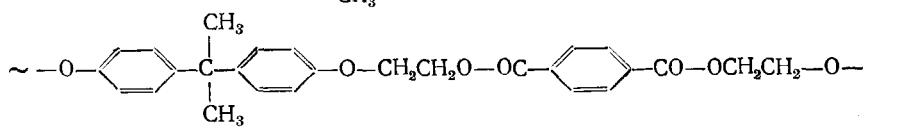
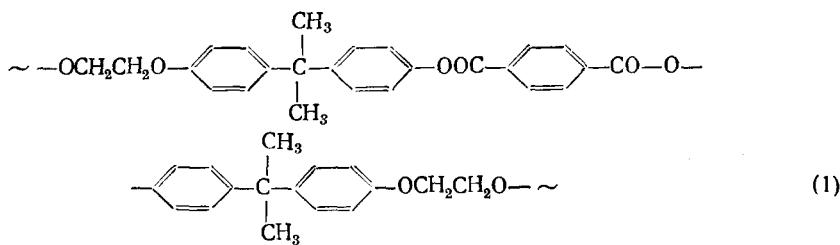
Но если добавить хлоргидрат пиридиния, то в результате солеобразования тетрамин становится бифункциональным и поэтому образует растворимый линейный полимер при действии дихлорангидрида дикарбоновой кислоты



Таким образом, происходит нейтрализация аминогрупп, что препятствует разветвлению и на определенном этапе реакции обрывает растущую цепь. Аналогичная картина наблюдалась также и в случае реакции бис(*o*-аминофенолов) с дихлорангидридами кислот [66].

Одной из важных характеристик полимеров является регулярность построения полимерной цепи, что особенно существенно в случае звеньев несимметричного строения и определяется как расположение «голова к хвосту», «голова к голове» и «хвост к хвосту».

Исследование акцепторно-катализитической поликонденсации хлорангидрида терефталевой кислоты с β -оксиэтиловым эфиром 4,4'-дифенилолпропана-2,2 показало, что при проведении реакции в обычных условиях при одновременной загрузке исходных веществ образуется полимер со статистическим расположением звеньев [119]. Если хлорангидрид терефталевой кислоты вводится в реакцию постепенно, то реализуется различие в реакционной способности гидроксилов и тогда получается полимер с преобладанием расположения звеньев «голова к голове» (1) и «хвост к хвосту» (2)



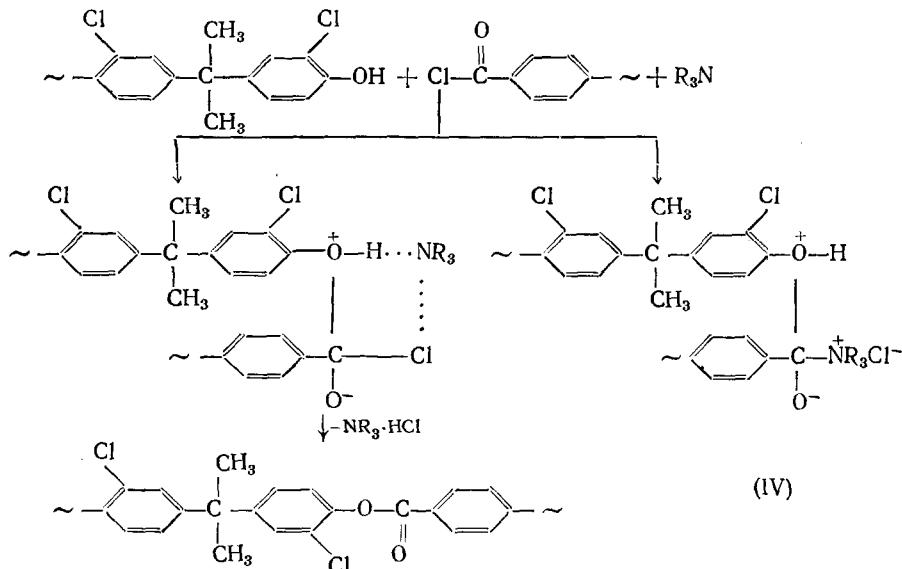
Расположение же «голова к хвосту» (3) встречается реже. В последнее время широко применяются термодинамические методы для изучения процессов поликонденсации. Так, подробно была исследована термодинамика синтеза ряда полигетероариленов, в результате чего были найдены температурные границы протекания отдельных этапов реакции, определены термодинамические функции полимеров и константы равновесия процесса, показавшие, что эти реакции относятся к неравновесной поликонденсации [76, 120]. Среди интересных подходов к изучению неравновесной поликонденсации следует отметить применение корреляционного анализа, позволяющего предсказывать реакционную способность мономеров с взаимозависимыми и независимыми реакционными центрами и осуществлять расчет скоростей реакций различных поликонденсационных процессов, исходя из констант совместной поликонденсации [121].

На основании исследования фото- и термопереноса электрона предложен механизм элементарной стадии реакции поликонденсации диаминов с пиromеллитовым ангидридом как последовательный перенос электрона и протона в электронно-возбужденном состоянии комплекса молекул реагентов и растворителя [122].

Х. КОНФОРМАЦИОННО-РЕГУЛЯРНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

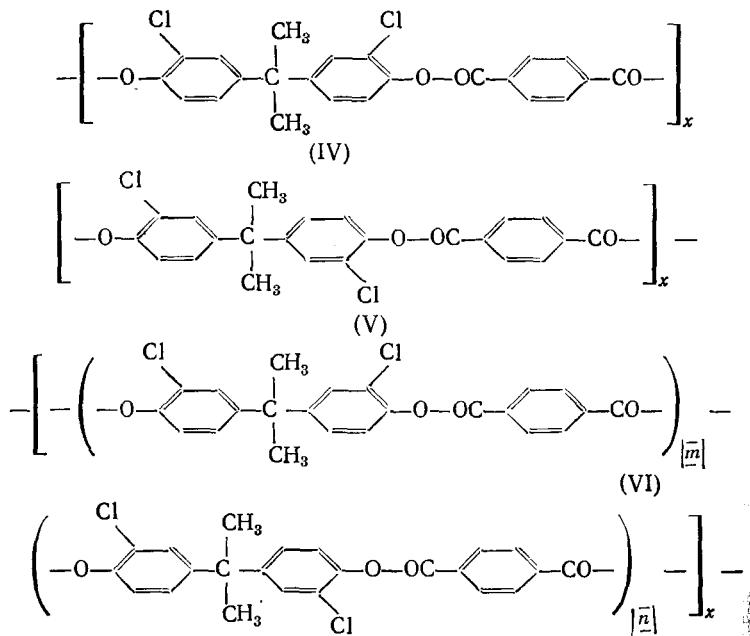
Исследование реакции неравновесной поликонденсации на примере взаимодействия хлорангидридов дикарбоновых кислот с бисфенолами в присутствии таких катализаторов, как третичные амины, привело к получению полиарилатов, свойства которых отличались в зависимости от условий проведения реакции и природы катализатора.

Механизм протекавшей в этом случае реакции акцепторно-катализической полиэтерификации можно передать следующей схемой [123]



В этом случае может получиться полиэфир, содержащий две конформации звеньев, отличающихся взаимным расположением атомов галогена. На примере акцепторно-катализической полиэтерификации было показано, что играет большую роль природа растворителя и катализатора [25]. Так, поликонденсация *бис*-(4-окси-3-хлорфенил)-2,2-пропана с хлорангидридом терефталевой кислоты, в зависимости от условий ее проведения, приводит к получению полиарилатов с различными свойствами, температурой плавления и растворимостью [25, 124]. Исследование полученных полиарилатов показало, что они являются конформационно-регулярными полимерами и представляют собой конформеры с различной конформацией, возникающей благодаря заторможенному

вращению [123, 125]. Строение их следующее:



Формулы (IV) и (V) выражают две крайние структуры: (IV) – цисоидная, (V) – транссоидная. Их можно рассматривать как аналоги изотактической и синдиотактической структур у полиолефинов. Формула (VI) соответствует атактическому полимеру, содержащему обе конформации, статистически или блочно распределенные в макромолекуле полиарилата [126, 127].

Подобные полимеры удалось получить также из других производных диана, содержащих две метильные или нитрогруппы [128]. Все такие полимеры, очевидно, имеют блоки из регулярно расположенных звеньев. Величина блоков зависит от ряда причин и может изменяться в определенных пределах в зависимости от условий синтеза, природы растворителя и катализатора [123, 125, 127, 129].

XI. МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Вопрос о распределении по молекулярной массе продуктов поликонденсации подробно изучался рядом исследователей [48, 130, 131]. В настоящее время установлено, что в зависимости от способа проведения поликонденсации образуются полимеры с различной функцией распределения по молекулярным массам [131, 132].

Интересной особенностью проведения поликонденсации в системе растворитель – осадитель является образование полимеров с узким ММР. Это достигается применением растворителей, в которых нерастворим полимер с цепями длиннее определенной величины P_k [131].

Существенное значение для ММР имеет также гомогенность реакционной массы, так как негомогенность приводит к возрастанию полидисперсности [130]. Поликонденсация дает продукты, ММР которых может изменяться в широких пределах. Так коэффициент полидисперсности по литературным данным изменяется в широких пределах от 1 до 43 [32]. Следовательно, не наблюдается полного соответствия с теорией Флори [133], согласно которой продукты поликонденсации должны иметь наиболее вероятное распределение, соответствующее полидисперсности равной двум. В случае реакции неравновесной поликонденсации пиromеллитового ангидрида с 4,4'-диаминодифениловым эфиром получены полимеры, молекулярно-массовое распределение которых M_w/M_n изменялось от 1,53 до 3,72 [134, 135].

Наличие более узкого распределения объясняется тем, что в условиях синтеза образуется спиральная конформация, причем степень спираллизации возрастает с ростом ММР [136, 137].

Исследование ММР полиарилатов, полученных на основе фенолфталеина и хлорангидрида терефталевой кислоты, методом гель-проникающей хроматографии, привело к обнаружению бимодального распределения по ММ, как это показано на рис. 10 [138].

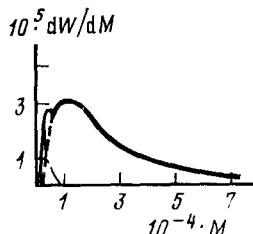


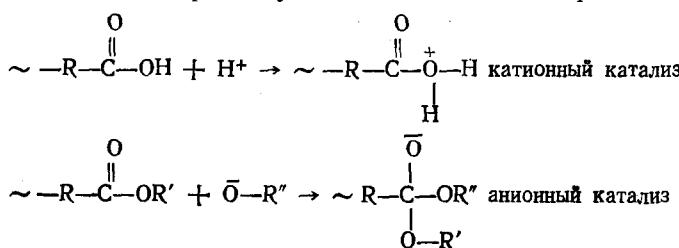
Рис. 10. Кривая молекулярно-массового распределения полиарилата

Такой вид ММР объясняется тем, что наряду с линейным полиарилатом образуется циклический полимер (макроциклы) [139]. Как известно, образование циклических полимеров в реакции поликонденсации, наряду с линейными, наблюдалось ранее в случае синтеза полидиметилсилоксанов, полиэтилентерефталата, полiamидов и полиэфиров [140].

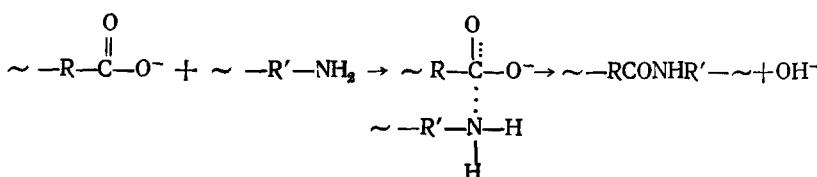
XII. КАТАЛИЗ В РЕАКЦИЯХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Известно, что катализ играет большую роль в процессах поликонденсации [15, 33, 41, 141, 142]. Применение катализаторов в процессах поликонденсации позволяет ускорять течение реакции и получать полимеры с широким спектром свойств [47, 141, 142, 146, 147].

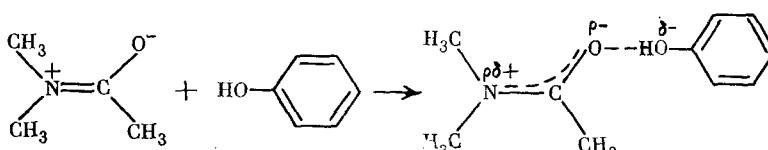
Катализ в реакциях неравновесной поликонденсации может протекать в зависимости от природы исходных веществ и катализаторов как катионный, анионный, ионно-координационный и свободнорадикальный [15, 141, 142]. Схемы промежуточных комплексов приведены ниже:



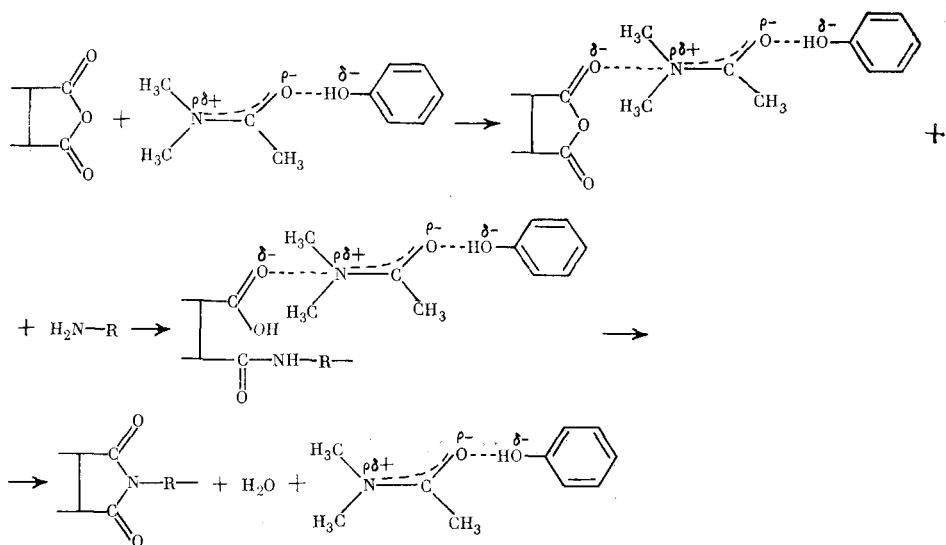
В соответствии с этим механизмом реакции поликонденсации диамина с дикарбоновой кислотой при нуклеофильном замещении следующий [144]:



В случае амидного катализа реакции образования полиимидов предлагается следующий механизм реакции, в котором сначала образуется комплекс — амид — фенол [145]:

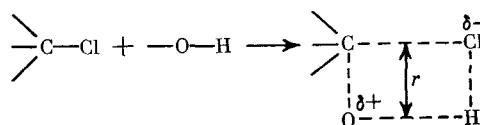


затем — тройной катализитический комплекс:



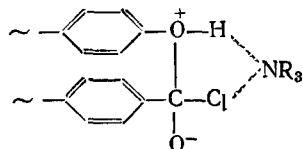
Таким образом происходит образование имидного цикла и регенерация комплекса [145].

Для объяснения механизма реакции образования полиэтилентерефталата предложено следующее переходное состояние



где *r* — диаметр «активной части» активированного комплекса [148].

Ионно-координационный катализ осуществляется, например, в присутствии третичных аминов с образованием промежуточного комплекса, вероятно, следующего строения:



Образование подобных комплексов, как будет показано далее, облегчает процесс поликонденсации и позволяет получать конформационнорегуляные полимеры.

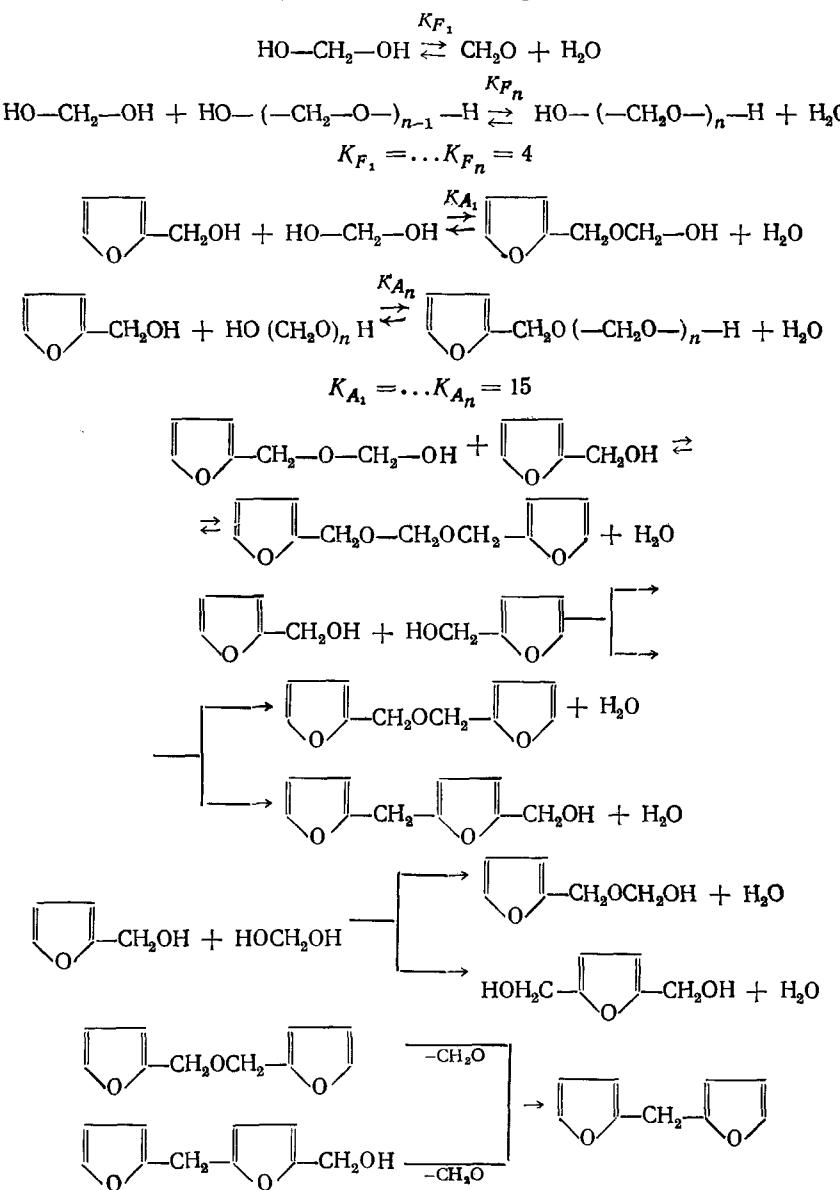
В настоящее время исследованы, как катализаторы поликонденсации, различные соединения многих элементов, которые показаны в табл. 6 [15, 41, 129].

Элементы, соединения которых использованы в качестве катализаторов полимерификации [15]

ТАБЛИЦА 6

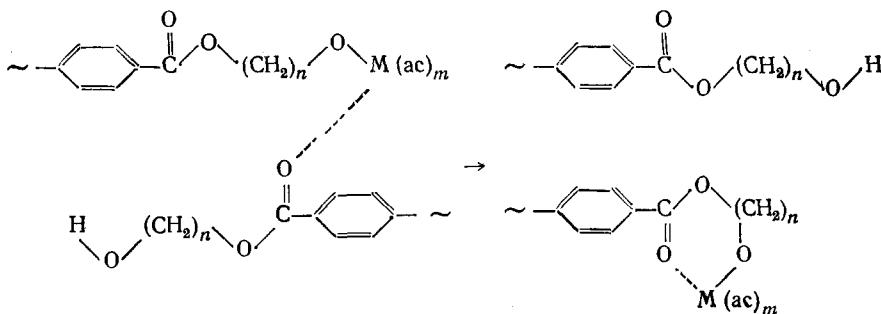
Пе- риоды	Группы							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	H							
2	Li	Be	B	C	N	O	—	—
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Fe Co Ni
4	K	Ca	—	Ti	—	Cr	Mn	
5	Cu	Zn	—	Ge	As	—	—	Pd
6	—	Sr	—	Zr	—	Mo	—	—
7	Ag	Cd	—	Sn	Sb	—	—	Os Ir Pt
—	—	Ba	La	—	Ta	—	—	—
—	—	Hg	—	Pb	Bi	—	—	—
—	—	—	—	Th	—	U	—	—

Для реакции конденсации фурфурилового спирта с формальдегидом в присутствии кислого катализатора (10%-ный водный раствор 84%-ной H_3PO_3) предложена следующая схема превращений [149]:

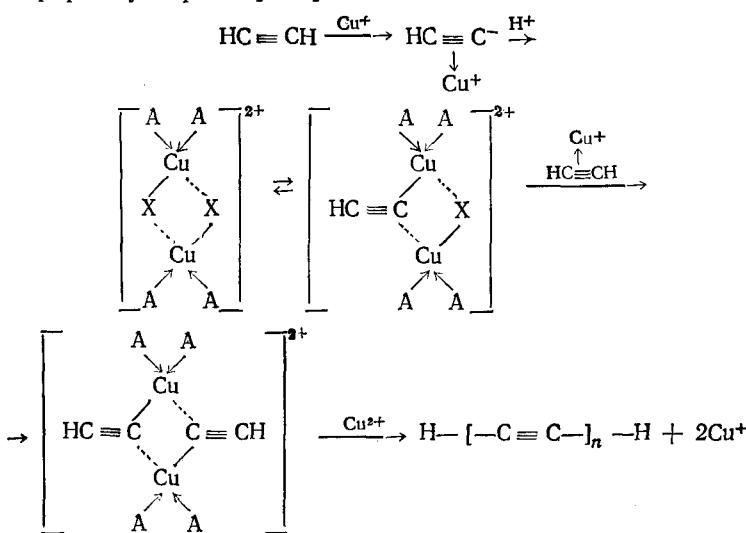


В конце этой цепи реакций основным продуктом становится дифурфурилиденметан.

Действие ацетатов металлов, как катализаторов в синтезе полиэтилентерефталата объясняется следующей схемой [147]



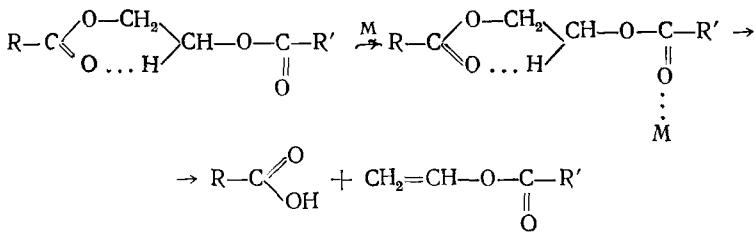
Свободнорадикальный катализ под влиянием комплексов меди с аминами имеет место, например, в случае окислительного процесса поликонденсации ацетилена, приводящего к образованию карбина — третьей линейной формы углерода [150]



где А — остаток комплексона.

Реакция Андрианова, представляющая процесс катализитической поликонденсации органосилазанов, исследована на большом числе примеров. На ряде органосилазанов показан ее общий характер и установлено образование полициклических полимеров, содержащих в цепи три-силилзамещенный атом азота [151, 152].

Наряду с процессом ускорения поликонденсации катализаторы могут вызывать и нежелательные реакции распада полимеров, сопровождающиеся потемнением продуктов и деструкцией макромолекул. Предложена следующая схема действия ионов металлов как катализаторов деструкции полиэфира [147].



Интересно отметить, что катализаторы оказывают влияние на ход реакции и свойства полигетероариленов не только на первой, но и на второй стадии реакции, как это было обнаружено в случае полинимидов, полученных при катализитическом действии фосфорной кислоты [153].

XIII. СОВМЕСТНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Совместная поликонденсация все больше привлекает внимание исследователей [103, 109, 154—160]. Установлено, что аниониты могут быть использованы как эффективные катализаторы в реакции совместной поликонденсации хлорангидридов дикарбоновых кислот с бисфенолами и гликолями. При этом появляется возможность, применяя различного типа аниониты, получать сополимеры с различной микроструктурой [161].

В результате исследований совместной поликонденсации было установлено влияние реакционной способности исходных мономеров и порядка проведения реакции на структуру образующегося полимера. Тур-

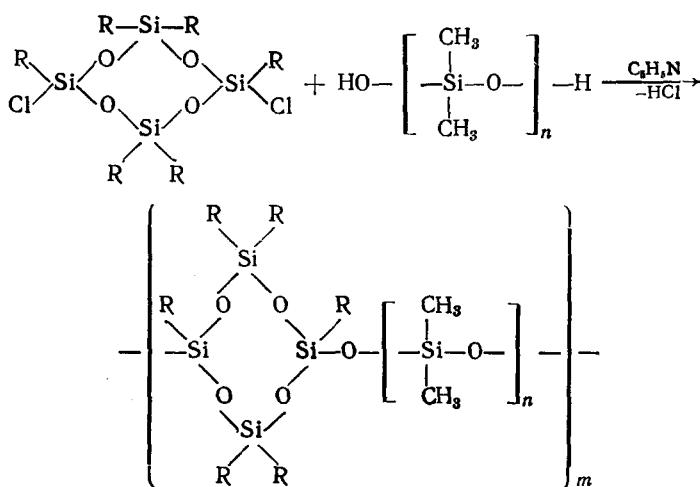
ска и сотр. вывели кинетическое уравнение, описывающее ход реакции совместной поликонденсации трех бифункциональных мономеров A, B, C. Эти мономеры выбираются так, что мономер A реагирует с мономерами B и C, но последние не реагируют друг с другом [162]. Теми же авторами изучено влияние реакционной способности функциональных групп мономеров на состав сополимера и структуру цепи макромолекулы в реакции неравновесной поликонденсации [163], определена изокинетическая температура (T_c) для каждой пары мономеров, при которой константы скорости обоих реакций одинаковы

$$T_i = \frac{E_{AB} - E_{AC}}{R(B_{AB} - B_{AC})}$$

где E_{AB} и E_{AC} — энергии активации соответствующих реакций поликонденсации, а B_{AB} и B_{AC} — предэкспоненциальные факторы уравнения Аррениуса и R — универсальная газовая постоянная.

Если при температуре ниже T_i $K_{AB} > K_{AC}$, то при температуре выше T_i произойдет обращение реакционной способности мономеров В и С, и последний станет более активным, чем мономер В. Следовательно, распределение звеньев В и С вдоль цепи макромолекулы будет изменяться в зависимости от температуры. В то же время, при температуре реакции, равной T_i , будет образовываться продукт неизменного состава, независимо от степени превращения, со статистическим распределением звеньев В и С. Отсюда возникает возможность регулировать процесс совместной поликонденсации путем подбора подходящей температуры реакции [156, 163]. Реакция совместной поликонденсации может быть направлена, по желанию исследователя, в сторону образования статистического сополимера или же в сторону блоксополимера. Если, как обычно, смешивать оба мономера с интермономером, то всегда образуется статистический сополимер. Если же постепенно вводить интермономер в смесь сомономеров, то образуется блоксополимер [154]. При этом, чем медленнее прибавляется интермономер, тем более выражена блочность образующегося сополимера [157].

Весьма интересной особенностью поликонденсации является возможность получать с ее помощью блоксополимеры полиблочного строения, в отличие от полимеризации, где возможно получение блоксополимеров лишь ди- и триблочного строения [110]. В качестве примера приведем получение Андриановым [158] блоксополимеров, содержащих линейные и циклические группировки, проводя реакцию в среде пиридина



где $n=2, 4, 12, 25$ и 70 .

Природа растворителя, в среде которого происходит синтез поли-арилата, оказывает влияние на строение получаемого сополимера. Распределение звеньев в сополимере, полученном реакцией изофталоилхло-

рида со смесью 4,4'-диаминодифенилоксида с 4,4'-диаминодифенилсульфоном, было исследовано в зависимости от условий поликонденсации [159].

Оказалось, что в сульфолане отчетливо выявлена тенденция к образованию блоков. Однако в присутствии окиси пропилена, более слабого акцептора кислоты, удается получить сополимеры со значительным содержанием чередующихся структур [159].

Весьма существенное значение имеет также и порядок смешения реагентов. Так, если в реакцию берут смесь одного диола и триэтиламина, а затем прибавляют хлорангидрид дикарбоновой кислоты и лишь потом прибавляют второй диол, то получается блоксополимер [109, 160]. Если же к раствору хлорангидрида и диола прибавляют триэтиламин и лишь потом второй диол, то получается статистический сополимер [109].

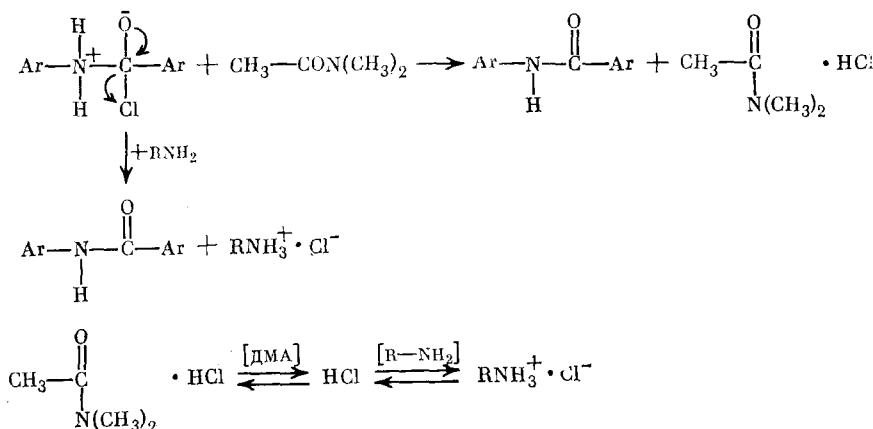
XIV. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Изучение механизмов реакций, используемых в неравновесной поликонденсации, привело к выявлению большой роли растворителей. Благодаря этому открыта конформационно-специфическая поликонденсация [25], найден метод синтеза блоксополимеров [154] и т. п.

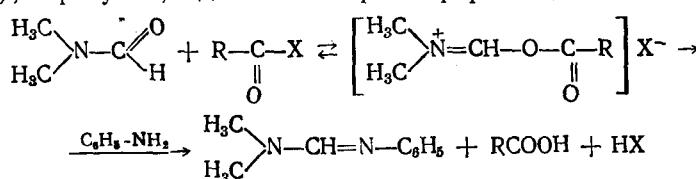
Показано, что природа растворителя оказывает существенное влияние на молекулярную массу и выход полимеров, образующихся при неравновесной поликонденсации ангидридов и хлорангидридов кислот с ароматическими диаминами [164], а также при реакции фенола с формальдегидом и в других случаях поликонденсации [165, 166].

Соколов нашел, что прибавление воды позволяет весьма заметно изменять условия реакции синтеза полиамидов из дифторангидридов и дихлорангидридов дикарбоновых кислот и диаминов [156, 167].

Херлингер и др. [168] показали, что неравновесная поликонденсация в растворе амидных растворителей протекает через стадию реакционного комплекса хлорангидрида с амином; затем образуется амидная связь и солянокислый диметилацетамид



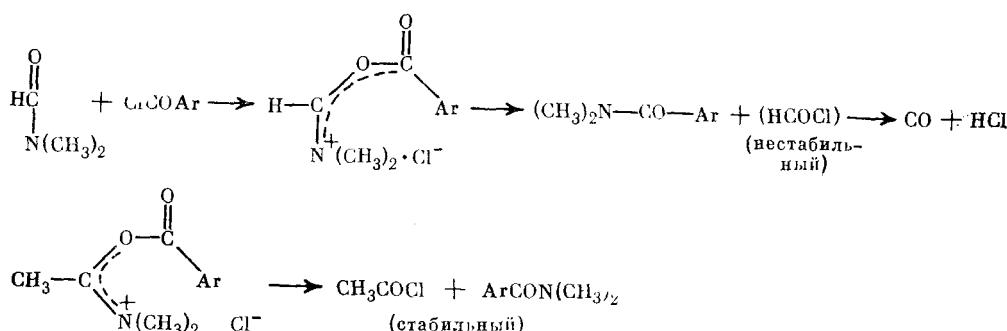
Исследование поликонденсации галогенангидридов дикарбоновых кислот с диаминами в растворе диметилформамида показало, что при этом также образуются реакционноспособные аддукты галогенангидридов с диметилформамидом [169]. Они реагируют с аминами (например анилином), образуя N,N-диметил-N'-фенилформамидин



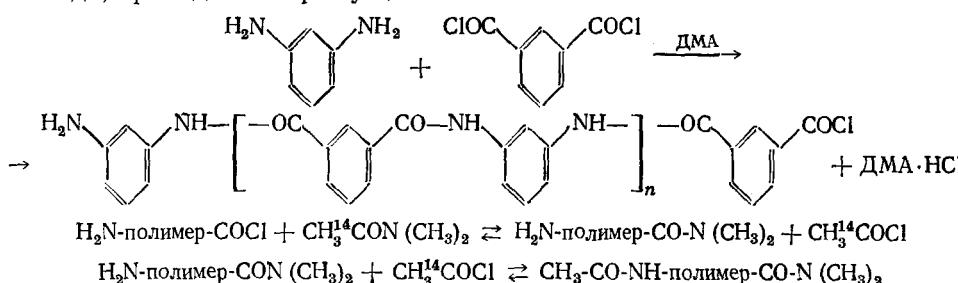
При этом акцептором кислоты может быть также и непрореагировав-

ший амин, что будет влиять на ход процесса, изменяя соотношение исходных веществ, поэтому от равновесия $\text{RNH}_2 \cdot \text{HCl} \rightleftharpoons \text{DMA} \cdot \text{HCl}$ зависит ход реакции поликонденсации [168].

Кроме того, может иметь место реакция переамидирования, протекающая по схеме



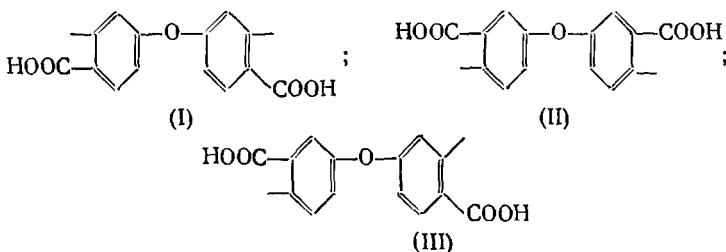
Эта реакция, исследованная с применением меченого ^{14}C диметиляцетамида, приводит к обрыву цепи



Использование техники меченых атомов (^{14}C) показало, что скорость роста полимерной цепи и обрыва относятся как 280:1. Кинетические исследования показали, что $70\text{--}80^\circ$ являются верхней температурной границей, выше которой из-за высокой скорости реакции перамонтирования и, следовательно, обрыва цепи, нельзя получить полимер высокого молекулярного веса [168].

Интересным случаем, иллюстрирующим роль растворителя, является реакция *бис- α -дикетонов* с тетраминами, применяемая для синтеза полифенилхиноксалинов [170]. Оказалось, что скорость взаимодействия амино- и кетогрупп в хлороформе в 10^5 — 10^6 раз выше чем в тетрагидрофуране.

Природа растворителя, в среде которого протекает реакция, оказывает существенное влияние на течение процесса. Так, в реакции ангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксифенилоксида с 9,9-бис-(4'-аминофенил)-флуореном происходит образование всех трех изомерных структур [89].

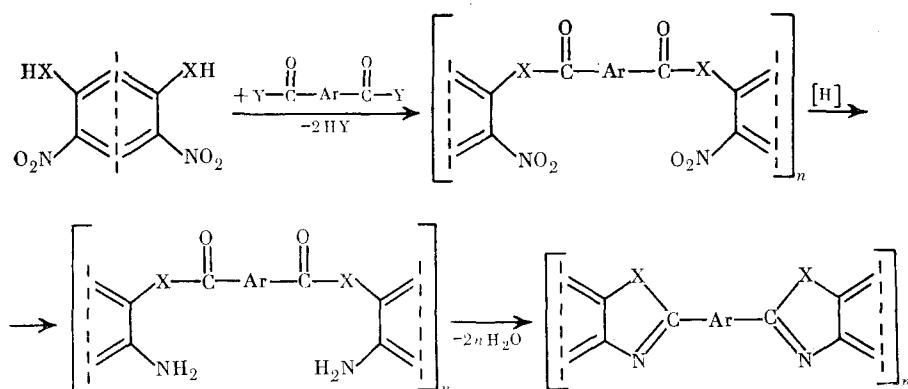


Соотношение их несколько колеблется в зависимости от природы растворителя. Так, в гексаметилfosфортриамиде оно будет (I) : (II) : (III) = 0,33 : 0,18 : 0,49; а в N-метилпирролидоне — (I) : (II) : (III) = 0,46 : 0,11 : 0,43. При этом существенную роль играет не основность амина, а стерические факторы. Интересно отметить, что изомерный со-

став полиамидокислоты в растворе в N-метилпирролидоне не меняется во времени, в то время как в диметилсульфоноксиде происходит постепенное обогащение структурой (I).

XV. НОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ И МЕТОДЫ СИНТЕЗА

Остановимся вкратце на некоторых примерах, характеризующих успехи в создании новых полимеров и методов синтеза [171]. Большие усовершенствования процессов синтеза промышленных поликонденсационных полимеров (поликарбонатов, карбамидных, фенолформальдегидных полимеров) достигнуты в последнее время [146, 147]. Среди новых процессов синтеза описана реакция восстановительной полигетероциклизации, представляющая новый метод синтеза полигетероариленов [172]. Реакция синтеза полибензазолов протекает по уравнению

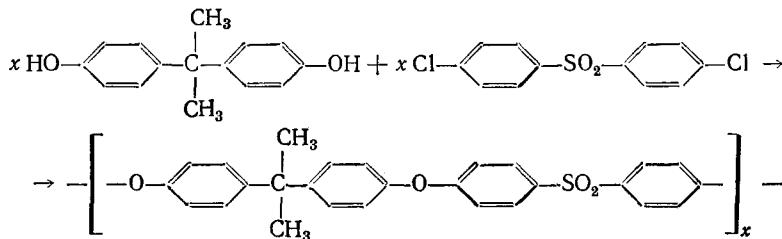


Следует отметить, что в последнее время появились исследования, ставящие своей целью поиски новых методов проведения поликонденсации. К их числу относятся работы Соколова, предложившего два новых метода проведения этих реакций. Это газофазная поликонденсация и эмульсионная поликонденсация [173–176].

Эмульсионная поликонденсация очень похожа на межфазную, так как в обоих случаях применяемые реакционные системы являются гетерогенными. При эмульсионной поликонденсации реакционной зоной является полный объем одной из фаз, а лимитирующей стадией — химическое взаимодействие [175, 177]. Предложен также метод тонкослойной межфазной поликонденсации с применением мономерных аэрозолей [134, 177].

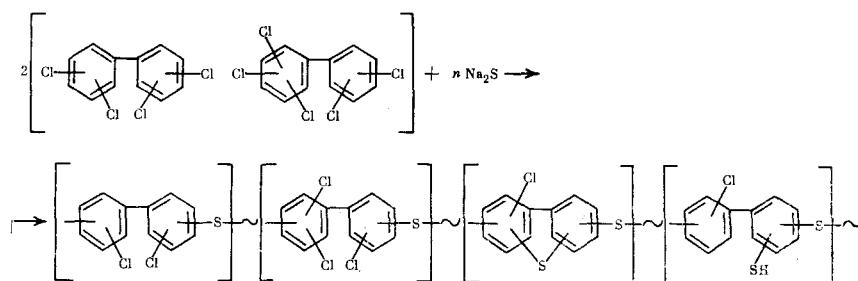
Следует отметить также твердофазную поликонденсацию, применяемую в виде усовершенствованной модификации, как метод получения полигетероариленов [178, 179].

Реакция дегидрохлорирования бисфенолов и дихлордифенилсульфона приводит к образованию полисульфонеэфиров [180, 181]



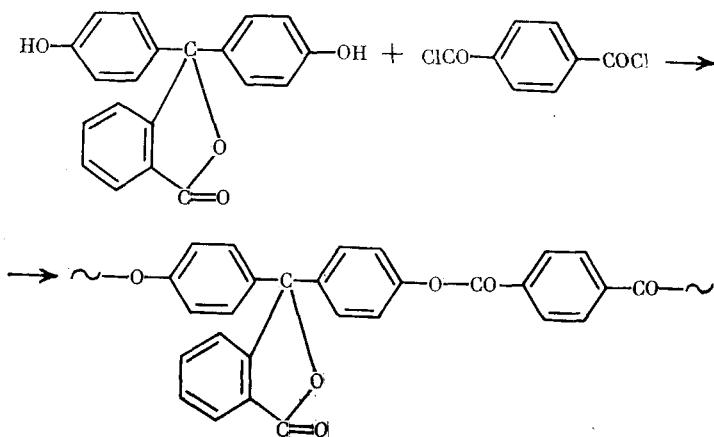
Эти полимеры обладают комплексом ценных свойств и, в частности, негорючостью. Особенno интересны блоксополимеры на основе олигосульфонеэфиров [182, 183].

Реакция поликонденсации полихлордифенилов с сульфидом натрия приводит к образованию поли(дифенилен)сульфидов



Интересно, что хотя функциональность исходных мономеров довольно большая, однако образуются растворимые полимеры [184].

Проводя реакцию бисфенолов с хлорангидридами кислот в присутствии третичных аминов, можно получить кардовые полимеры [185]. Примером кардового полимера является полиарилат, образующийся при реакции дихлорангидрида терефталевой кислоты с фенолфталеином [185]

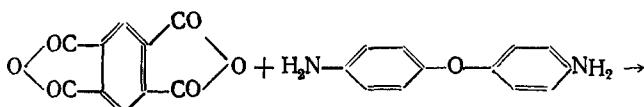


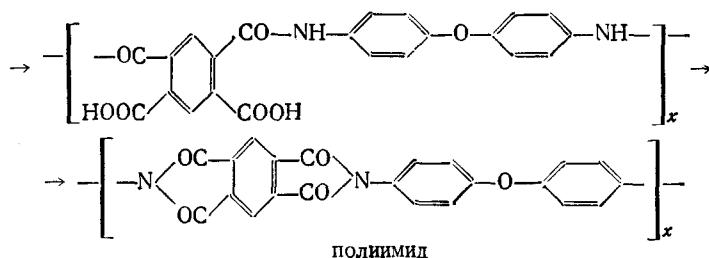
Характерной особенностью кардовых полимеров является то обстоятельство, что в цепи таких полимеров содержатся атомы углерода, одновременно входящие в состав циклических группировок, из которых построена полимерная цепь (они обозначены кружками). В соответствии с этим строение кардового полимера схематически можно изобразить так:



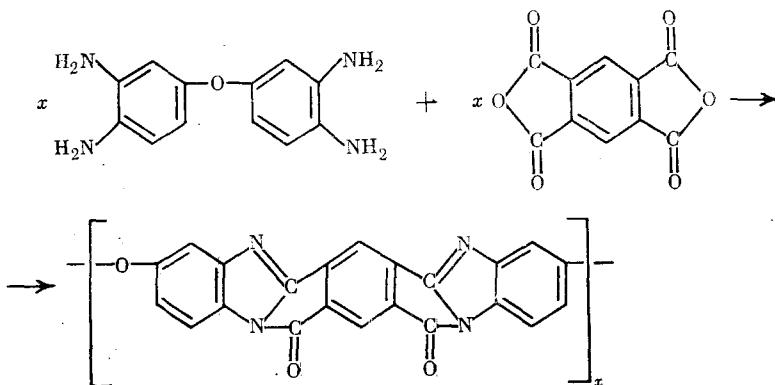
Полициклизация представляет большую группу реакций поликонденсации, основанных на взаимодействии эфиров и хлорангидридов дикарбоновых кислот и других их производных, а также ангидридов тетракарбоновых кислот с диаминами, оксиаминами, тиоаминами, тетрамиинами, приводящих к образованию различных полигетероариленов [37, 59, 63, 64].

Так, реакцией диаминов с диангидридами получены полиимиды, являющиеся одними из наиболее термостойких полимеров [89, 186–189]



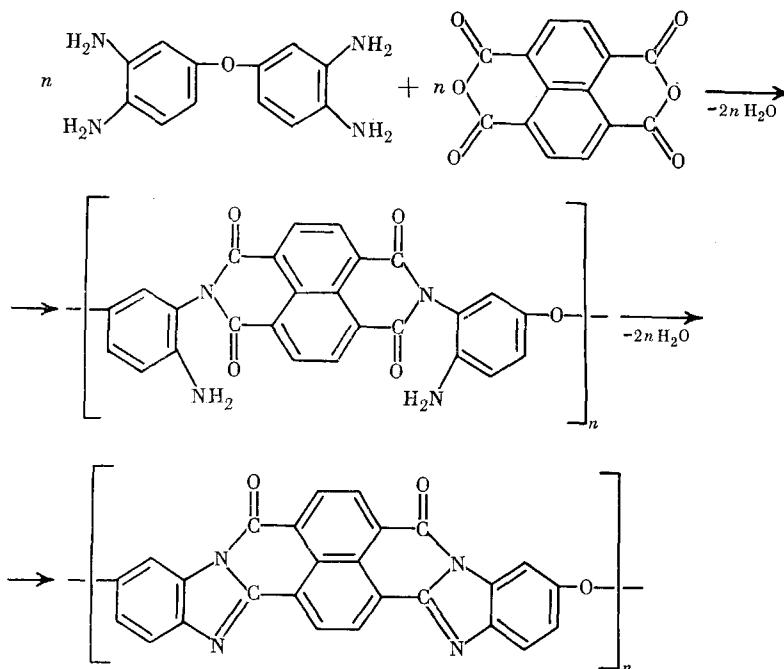


Интересную группу термостойких полимеров представляют лестничные полимеры, представителями которых являются пирроны. В случае образования пирронов реакция протекает по уравнению [37, 60, 190, 191]



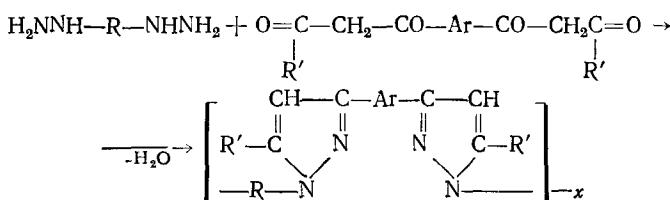
Описано получение полиамидокислот, соответствующих поликарбоксилимидов и пирронов, исходя из 4,4'-диамино-3,3'-дикарбоксилифенилметана с диангидридами пиromеллитовой, а также и 3,3',4,4'-бензофенонететракарбоновой кислоты [192].

Исследование реакции 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида с диангидридом 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты показало, что реакция гетероциклизации протекает через стадию образования аминоимидных циклов [193].

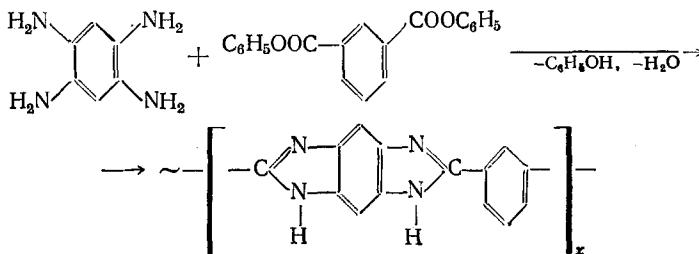


Это примеры реакции полициклизации, в результате проведения которых получаются полимеры, содержащие различные гетероциклы. Большой интерес во всем мире к полимерам такого рода объясняется тем, что большинство из них являются веществами с высокой термостойкостью, и эта их особенность привлекла к ним большое внимание и заставила очень усиленно разрабатывать эту область. За последние 10–15 лет, в течение которых термостойкие полимеры привлекли такое широкое внимание к себе, были получены многие сотни, если даже не тысячи полимеров этого типа и охарактеризовать полностью их всех нет практической возможности. Необходимо привести несколько реакций образования наиболее широко известных полимеров этого типа с тем, чтобы показать их особенности.

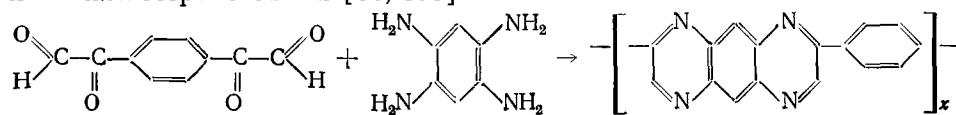
Реакция образования полипиразолов, когда исходными веществами являются бис-(β -дикетоны) и дигидразиды, протекает по уравнению [194]



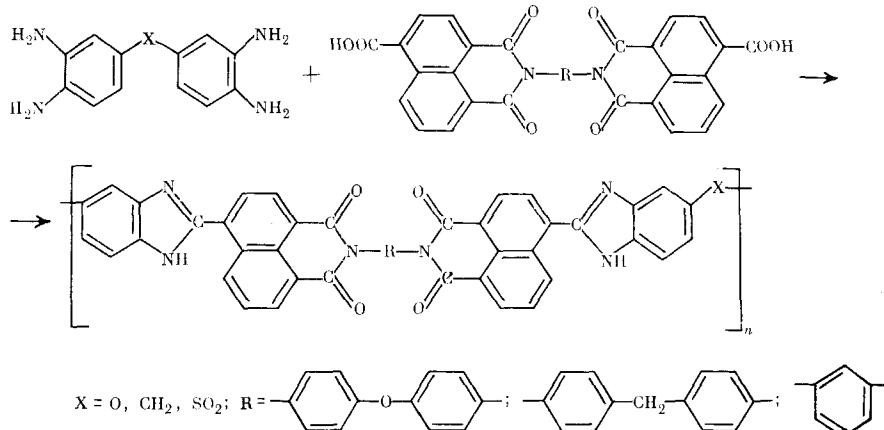
Реакция образования полибензимидазолов протекает по уравнению [75, 195]



Наконец, упомянем еще реакцию образования полихиноксалинов, которая осуществляется взаимодействием тетраминов с диальдегиддикетонами или тетракетонами [80, 196].



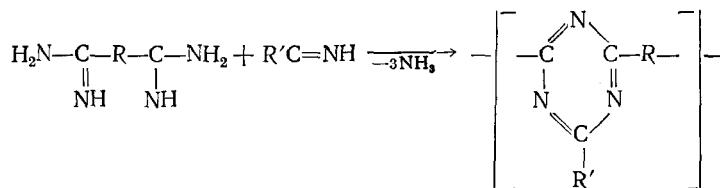
Новым классом полимеров, получаемых путем полициклизации, являются полибензимидазолимиды, синтезируемые по реакции [197]:



Число реакций такого типа можно было бы весьма сильно увеличить, но для общей характеристики достаточно приведенных выше.

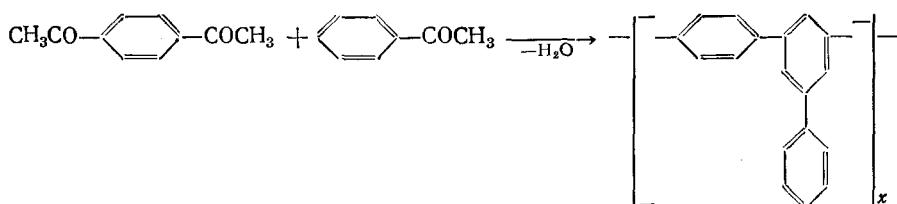
Хочется остановиться в двух словах на одной разновидности реакции поликонденсации — реакции полициклоконденсации. В отличие от поликликализации, рассмотренной выше, когда сначала образуется полимер, а затем гетероцикл, т. е. имеет место двухстадийный процесс, реакция полициклоконденсации протекает таким образом, что образование цикла является первой стадией процесса возникновения полимера.

В качестве примера приведем реакцию образования триазиновых полимеров при поликонденсации моно- и диамидинов [198]



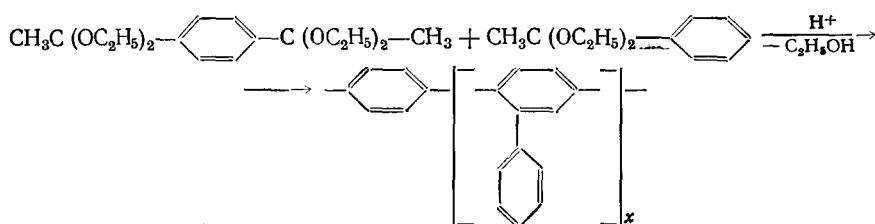
Эта реакция привлекла к себе интерес благодаря тому, что получающийся полимер обладает каучукоподобными свойствами и высокой термостойкостью.

Вторым примером является недавно открытая реакция поликонденсации кетонов, приводящая к синтезу полифениленов [199, 200]

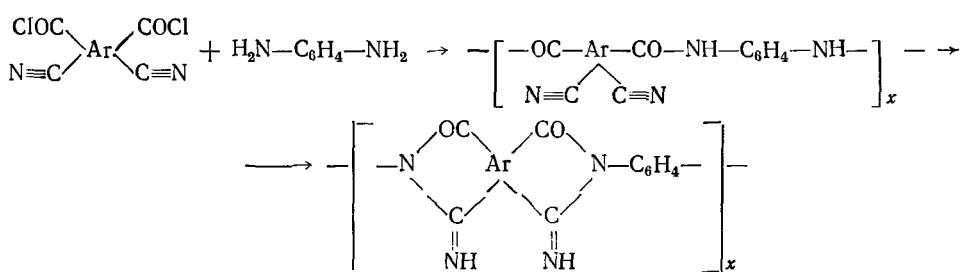


В процессе поликонденсации ацетильных групп происходит образование нового бензольного цикла, соединенного фенильными группами, которые были у исходного мономера. В результате получается растворимый и плавкий полимер. Эта реакция представляет собой новый путь к получению термостойких полифениленов.

Эта реакция была упрощена, когда вместо кетонов стали применять их кетали [201]. В этом случае реакция образования полифенилена проходит по следующему уравнению

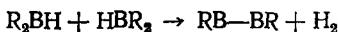


Оригинальным случаем поликликализации является изомеризационная поликликализация, отличающаяся тем, что в молекуле исходного мономера содержатся нитрильные группы. Вследствие этого на втором этапе реакции не происходит выделения низкомолекулярных продуктов, а имеет место присоединение по тройной связи с образованием полииминомимида [186]



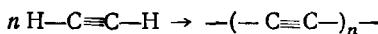
Получен ряд полигетероариленов, содержащих в цепи несколько различных гетеро- и карбоциклов, как например имидный и оксадиазольный, имидный и бензимидазольный, имидный и пиридиновый, а также пиримидиновый в различных сочетаниях и т. п. [188, 197, 202].

Интересная группа реакций дегидрополиконденсации основана на дегидрировании с выделением водорода [203]

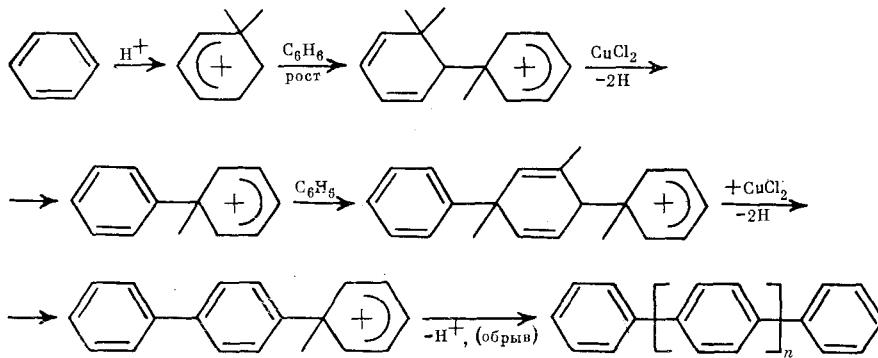


Окислительная дегидрополиконденсация представляет реакцию дегидрирования при действии окислителей и широко применяется для синтеза различных полимеров.

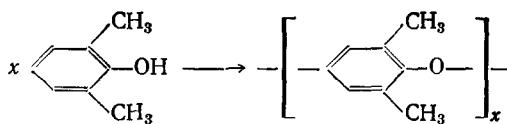
Реакция окислительной дегидрополиконденсации ацетиленовых соединений широко используется для получения полимерных структур, содержащих тройные связи в цепи. Посредством этой реакции был получен линейный полимер углерода — карбин [204]



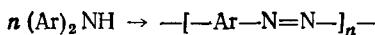
К этому же классу принадлежит реакция окисления бензола, открытая Ковачеком и широко использованная другими исследователями для получения полимерных структур. В этом случае окислителем является хлористая медь и таким образом происходит соединение остатков с образованием полифениленовой структуры [205]



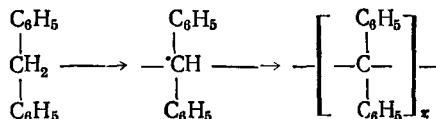
Интересным случаем реакции окислительной дегидрополиконденсации является окисление 2,6-диметилфенола, приводящее к образованию полифениленоксида, который в настоящее время производится в промышленном масштабе [206]:



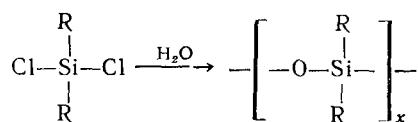
Наконец, укажем на реакцию окисления аминов, использованную для получения структур, содержащих в своем составе наряду с ароматическими циклами также и двойные связи между атомами азота. Получаемые таким образом полимерные системы представляют интерес с различных точек зрения [207]:



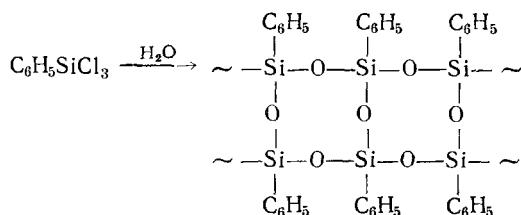
Реакция полирекомбинации представляет процесс синтеза полимеров, в котором на первом этапе образующиеся из перекиси свободные радикалы отрывают атом водорода от молекул исходного мономера и таким образом получаются свободные радикалы, которые дальше рекомбанируют друг с другом, образуя полимерную структуру. В случае дифенилметана реакция протекает по уравнению [22, 208]



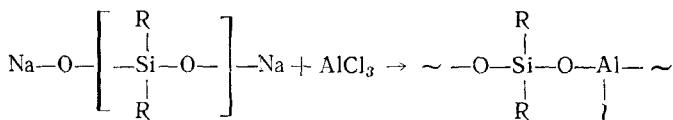
Весьма широкий размах получили синтезы элементоорганических полимеров, в которые вовлекается все более широкий круг элементов. Начало этому направлению положил синтез полисилоксанов



Эта реакция широко используется в промышленности для производства разнообразных силоксановых полимеров и олигомеров [11, 209]. Использование в качестве исходного вещества фенилтрихлорсилана позволяет получать лестничные полимеры типа полифенилсилоксана [210, 211]



В результате реакции блоков органосилоксанов с солями металлов, образуются полиоргanoалюмосилоксаны [212, 213]



Применение солей других металлов приводит к получению полиоргano-металлосилоксанов [90, 214].

Реакцией поликонденсации получено большое количество элементоорганических полимеров.

XVI. ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Современное состояние в изучении процессов поликонденсации и использовании их для синтеза полимеров с наперед заданным комплексом свойств, как мы видели на приведенных примерах, характеризуется рядом существенных достижений.

Несомненно, что дальнейшее развитие поликонденсационного синтеза обогатит полимерную науку большим числом новых полимеров, обладающих комплексов ценных свойств [215]. Весьма перспективным является развитие синтеза различных сополимеров, среди которых должны быть отмечены блоксополимеры различного типа, представляющие интерес как исходные материалы для получения разделительных мембран. Большой интерес представляет синтез различного рода полимеров, моделирующих природные и биополимеры, особенно для применения в медицине.

Большое научное значение представляет проблема изучения закономерностей поликонденсации, имея ввиду управление реакциями роста макромолекулы с целью регулирования размера и строения полимерной цепи. В этом смысле очень важным является управление процессом образования аномальных звеньев, приводящих к возникновению разно-звенных полимеров. Это позволит более тонко регулировать свойства получаемых полимеров. Поиски новых реакций синтеза полимеров путем поликонденсации являются одной из важнейших проблем этой области. При этом особенно важно расширение круга мономеров и разнообразие возникающих структур.

Новые способы проведения реакции поликонденсации, как это мы видим в последнее время, являются важным направлением для обеспечения успехов в этой области.

При этом создаются новые возможности регулирования структуры макромолекул и появляется возможность синтеза желаемых полимеров, в частности с нужной надмолекулярной структурой, кристаллической или аморфной, а также и конформационнорегулярных полимеров. Конечно, сохраняют свое значение проблемы, связанные с получением новых полимеров, удовлетворяющих потребности новой техники и различных отраслей промышленности в новых материалах, превосходящих уже известные. Среди таких первоочередных задач следует указать на проблемы получения термостойких полимеров, полимеров с высокой механической прочностью, высокой адгезией, твердостью, эластичностью, негорючестью, полимеров с наличием специфических свойств такого типа, как полупроводники, фоточувствительные полимеры и т. п.

В области непосредственно самих процессов поликонденсации есть все основания ожидать в ближайшем будущем новых успехов в овладении управлением поликонденсационными методами синтеза. Среди проблем этого рода следует указать на вопросы регулирования молекулярной массы с целью получения высокомолекулярных полимеров, а также поиск новых процессов проведения поликонденсации. Важнейшей задачей является также такое управление процессами синтеза, которое позволит регулировать структуру и разнозвенность полимеров и таким образом получать их с желаемым оптимальным комплексом свойств. Одним из важнейших путей решения этих проблем является широкое развитие исследований процессов катализа в поликонденсации, нахождение новых путей управления процессами синтеза полимеров в реакциях поликонденсации и расширение ассортимента таких реакций.

В заключение следует отметить, что, как видно из приведенных примеров, в области поликонденсации имеется большой прогресс. Открываются новые реакции синтеза полимеров и изучаются и усовершенствуются уже известные синтетические реакции. В результате этого наука обогащается большим числом новых полимеров, а значительное количество уже ранее известных полимеров, получаемых усовершенствованными методами, приобретает комплекс более ценных свойств. Для нашего времени характерно углубление во все более сложные химические реакции и получение новых полимерных структур весьма сложного строения, что характеризует возрастание химического искусства в полимерном синтезе. Устанавливаются пути образования аномальных звеньев, приводящих к возникновению разнозвенности полимеров, являющейся существенным фактором в установлении связи между строением и свойствами полимеров. Наконец, особенно характерной чертой поликонденсационного синтеза является синтез полимеров не только конструкционного назначения, но и все в большей мере синтез соединений со специфическими свойствами таких как термостойкие, полупроводниковые, электропроводящие, обладающие фотоэлектрической активностью, биологически активные, биополимеры, катализаторы, иониты и т. п. полимеры со специфическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В. Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик: Изд-во КБГУ, 1979, с. 3.
2. Gay-Lussak J., Pelouze J. Ann. 1833, B. 7, S. 40.
3. Liebig J. Ibid., 1853, B. 14, S. 140.
4. Berzelius J. J. Rapp. appl. Sur les Progres de la Chimie, 1847, p. 260.
5. Butlerov A. M. Ann., 1859, B. 35, S. 242.
6. Bayer A. Chem. Ber., 1872, B. 5, S. 1094.
7. Backeland L. Chem.-Ztg, 1909, S. 317.
8. Петров Г. С., Рутовский Б. Н., Лосев И. П. Технология синтетических смол и пластических масс. М.—Л.: Госхимиздат, 1946, с. 52.
9. Carothers W. H. Chem. Rev., 1931, v. 8, p. 353.
10. Андрианов К. А. Авт. свид. СССР 55899 (1937); Бюл. изобр., 1939, № 10, с. 26.
11. Андрианов К. А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
12. Коршак В. В., Виноградова С. В. Равновесная поликонденсация. М.: Наука, 1968.

13. Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972.
14. Korshak V. V. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1974, v. 81, p. 345.
15. Коршак В. В. Высокомолек. соед., 1979, т. 21 А, с. 3.
16. Harbordt C. Ann., 1862, B. 123, S. 287.
17. Curtius T., Jay R. J. prakt. Chem., 1889, B. 39, S. 51.
18. Einhorn A. Ann., 1898, B. 300, S. 135.
19. Bogert T. M., Ronshaw R. J. Amer. Chem. Soc., 1908, v. 30, p. 1140.
20. Wilkins J. P., Wittbecker E. L. Пат. США, 2659711, 1953; С. А., 1954, v. 48, 11109.
21. Schnell H. Angew. Chem., 1956, B. 68, S. 633.
22. Коршак В. В., Сосин С. Л., Чистякова М. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1957, с. 1271.
23. Hay H. S. J. Org. Chem., 1960, v. 25, p. 1275.
24. Brown H. J. Polym. Sci., 1960, v. 44, p. 9.
25. Коршак В. В., Бабушкина Т. А., Васнецов В. А., Виноградова С. В., Васильев А. В., Семин Г. К. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 1921.
26. Dall'Asta G., Stigliani G., Greco A., Motta L. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1972, v. 13, p. 910.
27. Технология пластических масс/Под ред. В. В. Коршака. М.: Химия, 1976, с. 16.
28. Экономика промышленности. Реферативный сборник. М.: ВИНТИ, 1980, 6B201.
29. L'Officiel des Plastiques et du Caoutchouc, 1982, № 297, p. 298.
30. Коршак В. В., Мозгова К. К. Успехи химии, 1959, т. 28, с. 783.
31. Коршак В. В. В сб.: Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул. М.: Наука, 1968, с. 127.
32. Коршак В. В. В сб.: Поликонденсационные процессы. София: Изд-во Болг. АН, 1976.
33. Жубанов Б. А. В сб.: Поликонденсационные процессы и полимеры, Нальчик: Изд-во КБГУ, 1979, с. 139.
34. Koršak V. V. J. prakt. Chem. 1971, B. 313, S. 422.
35. Korschak V. V. Pure and Appl. Chemistry, 1966, v. 12, p. 101.
36. Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970, с. 376.
37. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969.
38. Коршак В. В. Химия высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1950, с. 289.
39. Коршак В. В. Методы высокомолекулярной органической химии. Т. I. М.: Изд-во АН СССР, 1953, с. 472.
40. Korschak V. V. IUPAC, Macromolecules. Oxford—New York: Pergamon Press, 1982, p. 1.
41. Коршак В. В. Изв. АН Каз. ССР. Сер. хим., 1981, № 5, с. 2.
42. Kienle R. H. Ind. Eng. Chem., 1930, v. 22, p. 590.
43. Carothers W. H. Trans. Faraday Soc., 1936, v. 32, p. 39.
44. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры М.: Наука, 1979, с. 42.
45. Энтелис С. Г., Евреинов В. В., Кузнецов А. Н. Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1973, с. 201.
46. Дринберг А. Я. Тр. Ленингр. технол. ин-та, 1947, т. 14, с. 7.
47. Коршак В. В. Высокомолек. соед., 1982, т. 24А, с. 1571.
48. Романов А. К., Евреинов В. В., Энтелис С. Г. Там же, 1979, т. 21А, с. 1482.
49. Кучанов С. И. Там же, 1974, т. 16Б, с. 136.
50. Кучанов С. И., Королев С. В., Слиняко М. Г. Там же, 1982, т. 24А, с. 2160.
51. Кучанов С. И., Брун Е. Б. Успехи химии, 1979, т. 48, с. 297.
52. Кучанов С. И., Поводецкая Е. С. Высокомолек. соед., 1982, т. 24А, с. 2190.
53. Коршак В. В. Химия высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1950, с. 299.
54. Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Коршак В. В. Высокомолек. соед., 1970, т. 12А, с. 1987.
55. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г. Там же, 1970, т. 12А, с. 1866.
56. Коршак В. В., Русанов А. Л. Polimery-Tworzywa Wielkoczasteczkowe, 1970, № 8, p. 400.
57. Мизеровский Л. Н. Высокомолек. соед., 1983, т. 25А, с. 500.
58. Коршак В. В. Там же, 1977, т. 19А, с. 1179.
59. Коршак В. В. Разновненность полимеров. М.: Наука, 1977.
60. Коршак В. В. Докл. АН СССР, 1979, т. 247, с. 138.
61. Коршак В. В., Цейтлин Г. М., Журавков О. С., Шерман Ф. Б., Климова В. А. Высокомолек. соед., 1974, т. 16Б, с. 99.
62. Коршак В. В. Там же, 1973, т. 15А, с. 298.
63. Коршак В. В. Там же, 1976, т. 18А, с. 1443.
64. Коршак В. В. Успехи химии, 1973, т. 42, с. 695.
65. Коршак В. В., Козырева Н. М., Менчикова Г. Н., Горшкова А. В., Григорян Э. А., Дьячковский В. Ф. Высокомолек. соед., т. 21А, с. 144.
66. Бекасова Н. И., Коршак В. В., Сурикова М. А., Комарова Л. И., Волошина И. Ю. Там же, 1981, т. 23А, с. 138.
67. Коршак В. В. Пластмассы, 1983, № 2, с. 4.
68. Korschak W. W. Aus der Arbeit der Forschungsbereiche der AdW der DDR. Berlin: Akademie Verlag, 1980, S. 78.

69. Korshak V. V. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, 1980, v. C19 (2), p. 319.
70. Kamerbeek B., Kross G. H., Grolle W. *Soc. Chem. Ind. London*, 1961, v. 13, p. 357.
71. Staudinger H., Schmidt H. J. *Prakt. Chem.*, 1940, B, 155, S. 129.
72. Ордельт З. Высокомолек. соед., 1962, т. 4A, с. 1110.
73. Коршак В. В., Виноградова С. В., Силинг С. А. Там же, 1966, т. 8A, с. 1608.
74. Турска Э. А. Там же, 1973, т. 15A, с. 393.
75. Изынцев А. А., Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Курашев В. В. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1963, с. 1828.
76. Рабинович И. Б., Мачалов А. П., Павлинов Л. И., Коршак В. В., Русанов А. Л., Кацарава Р. Д. *Докл. АН СССР*, 1971, т. 198, с. 597.
77. Bruck S. D. *Polymer*, 1965, v. 6, p. 49.
78. Коршак В. В., Федорова Л. С., Мозгова К. К., Шацкая Н. А. Высокомол. соед., 1969, т. 11A, с. 43.
79. Коршак В. В., Цейтлин Г. М., Кулагин В. П., Заиков Г. Е., Мусеев Ю. В., Серенкова И. И. *Докл. АН СССР*, 1972, т. 205, с. 1153.
80. Берлин А. М., Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Никитина Р. Л., Кофман Н. М. Там же, 1973, т. 209, с. 1333.
81. Hergenrother P. M. *J. Macromol. Sci.*, 1973, v. 7A, p. 573.
82. Green B. K., Neuse E. W. *Polymer*, 1973, v. 14, p. 230.
83. Campbell R. W., Wayne Hill H., Jr. *Macromolecules*, 1973, v. 6, p. 492.
84. Коршак В. В. Разновненность полимеров. М.: Наука, 1977, с. 12.
85. Коршак В. В. Успехи химии, 1980, т. 49, с. 2286.
86. Korshak W. W. *Acta Polymerica*, 1980, B, 31, S. 90.
87. Коршак В. В., Козырева Н. М. Успехи химии, 1979, т. 48, с. 5.
88. Бучнева Т. М., Кулихихин С. Г., Габриэлян Г. А., Артемова М. Н., Ананьев А. А., Малкин А. Я., Роговин З. А. Высокомолек. соед., 1983, т. 25A, с. 799.
89. Алексеева С. Г., Виноградова С. В., Воробьев В. Д., Выгодский Я. С., Коршак В. В., Слоним И. Я., Спирина Т. Н., Урман Я. Г., Чудина Л. И. Там же, 1979, т. 21A, с. 2207.
90. Дамаева А. Д. Там же, 1982, т. 24A, с. 884.
91. Коршак В. В. В сб.: Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров. М.: Наука, 1980, с. 5.
92. Жданов А. А., Котрелез Г. В., Левин В. Ю., Тебенева Н. А., Котрелев В. Н., Мартыров В. А., Оболонкова Е. С. Высокомолек. соед., 1981, т. 23A, с. 2478.
93. Соколов Л. Б. Поликонденсационный метод синтеза полимеров. М.: Химия, 1966.
94. Виноградова С. В., Геращенко З. В., Выгодский Я. С. *Докл. АН СССР*, 1972, т. 203, с. 821.
95. Gnauck R., Raubach H., Schimke E. *Faseforsch. Textiltechnik*, 1974, B, 25, S. 137.
96. Лайус Л. А., Бессонов М. И., Флоринский Ф. С. Высокомолек. соед., 1971, т. 13A, с. 2006.
97. Праведников А. Н., Кардаш И. Е., Глухоедов И. П., Ардашников А. Я. Там же, 1973, т. 15A, с. 349.
98. Коршак В. В., Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Геращенко З. В. Там же, 1971, т. 13A, с. 1190.
99. Виноградова С. В., Тур Д. Р. Там же, 1973, т. 15A, с. 284.
100. Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Брагина И. П. Там же, 1972, т. 14A, с. 1036.
101. Коршак В. В., Кунчулла Д. П., Бекасова Н. И. Там же, 1973, т. 15A, с. 1731.
102. Виноградова С. В., Васильев А. В., Васнев В. А., Дубровина Л. В., Коршак В. В. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1971, с. 1770.
103. Коршак В. В., Тепляков М. М., Чеботарев В. П., Ли В. А., Калинин В. Н. Там же, 1973, с. 1091.
104. Виноградова С. В., Васнев В. А., Коршак В. В. Высокомолек. соед., 1967, т. 9Б, с. 522.
105. Коршак В. В., Турска Э. А., Синярска-Капустинска М., Васнев В. А., Виноградова С. В., Павлова С. А., Васильев А. В., Дубровина Л. В. Там же, 1974, т. 16Б, с. 147.
106. Дубровина Л. В., Павлова С. А., Васнев В. А., Виноградова С. В., Коршак В. В. Там же, 1970, т. 12A, с. 1308.
107. Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Коршак В. В. Там же, 1970, т. 12A, с. 1987.
108. Брагина И. П., Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Виноградова С. В., Тур Д. Р., Хомутов В. А., Крылова В. В. Там же, 1976, т. 18A, с. 2318.
109. Korshak V. V., Vinogradova S. V., Vasnev V. A., Markova G. D., Lecae T. V. *J. Polym. Sci.*, 1975, v. 13, p. 2741.
110. Виноградова С. В. Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик: Изд-во КБГУ, 1979, с. 95.
111. Величкова Р. С., Коршак В. В., Виноградова С. В., Иванов Н. В., Пономаренко А. И., Ениколов Н. С. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1969, с. 858.
112. Виноградова С. В., Коршак В. В., Папава Г. Ш., Майсурадзе Н. А., Величкова Р. С. Там же, 1970, с. 820.
113. Коршак В. В., Виноградова С. В., Васнев В. А., Митайшвили Т. И., Васильев А. В. *Докл. АН СССР*, 1969, г. 187, с. 1297.
114. Виноградова С. В., Митайшвили Т. И., Васнев В. А., Коршак В. В., Меламуд М. Б. Высокомолек. соед., 1971, т. 13A, с. 912.
115. Виноградова С. В., Коршак В. В., Кожарова Л. И., Васнев В. А., Митайшвили Т. И. Там же 1972, т. 14A, с. 2591.

116. Коршак В. В., Виноградова С. В., Васнев В. А. Докл. АН СССР, 1970, т. 191, с. 614.
117. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Вагин В. В., Изынин А. А. Высокомолек. соед., 1973, т. 15Б, с. 6.
118. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Вагин В. В., Изынин А. А. Докл. АН СССР, 1973, т. 210, с. 1.
119. Коршак В. В., Виноградова С. В., Кучанов С. И., Васнев В. А., Маркова Г. Д., Тарасов А. И. Высокомолек. соед., 1974, т. 16А, с. 1992.
120. Калякин Н. В., Рабинович И. Б., Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Мочалов А. Н., Сапожников В. Н. Там же, 1974, т. 16А, с. 691.
121. Михайлов А. К. В сб.: Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик: Изд-во КБГУ, 1979, с. 18.
122. Калниныш К. К., Любимова Г. В. Высокомолек. соед., 1982, т. 24А, с. 1446.
123. Коршак В. В., Виноградова С. В., Васнев В. А., Мусаева Э. Б., Горшков А. П., Семин Г. К., Гвоздева Л. Н. Докл. АН СССР, 1976, т. 226, с. 359.
124. Виноградова С. В., Васнев В. А., Коршак В. В., Васильев А. В., Дубровина Л. В. Высокомолек. соед., 1971, т. 13А, с. 770.
125. Коршак В. В., Виноградова С. В., Васнев В. А., Кешелава М. Г., Джананишивили М. М., Гвоздева Л. Н. Там же, 1977, т. 19А, с. 2625.
126. Korshak V. V., Vinogradova S. V., Vasnev V. A., Vasilyev A. V. Polymer Letters, 1972, v. 10, p. 429.
127. Коршак В. В., Виноградова С. В., Васнев В. А., Васильев А. А., Аскадский А. А., Бабушкина Т. А., Слонимский Г. А., Семин Г. К., Годовский Ю. К., Оболонко-ва Е. С. Высокомолек. соед., 1974, т. 16А, с. 291.
128. Koršak V. V., Vinogradova S. V., Vasnjov V. A. Faseforsch. Textiltechnik, 1977, B. 28, S. 491.
129. Koršak V. V. Ibid., 1977, B. 28, S. 561.
130. Павлова С. А. В сб.: Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик: Изд-во КБГУ, 1979, с. 132.
131. Турска Э. А. Там же, 1979, с. 89.
132. Кучанов С. И., Повоноцкая Е. С. Высокомолек. соед., 1982, т. 24А, с. 2179.
133. Flory P. J. Chem. Rev., 1946, v. 39, p. 137.
134. Соколов Л. Б., Игонин В. Б. Высокомолек. соед., 1980, т. 22А, с. 2741.
135. Котон М. М., Кудрявцев В. В., Склизкова В. П., Нефедов П. П., Лазарева М. А., Беленъкий Б. Г., Орлова И. А., Оприц З. Г., Френкель С. Я. Там же, 1980, т. 22Б, с. 273.
136. Павлова С. А., Тимофеева Г. И., Акопян Г. В. Там же, 1982, т. 24А, с. 161.
137. Тимофеева Г. И., Сенцова Т. Н., Павлова С. А., Даванков В. А., Рогожин С. В., Давыдович Ю. А., Курганов А. А., Коршак В. В. Там же, 1980, т. 22А, с. 35.
138. Благодатских П. В., Дубровина Л. В., Павлова С. А. Там же, 1982, т. 24А, с. 367.
139. Фармазян З. М., Павлова С. А., Дубровина Л. В. Там же, 1982, т. 24А, с. 124.
140. Semyon J. A. Adv. Polym. Sci., 1976, v. 21, p. 41.
141. Коршак В. В. В сб.: Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик: Изд-во КБГУ, 1979, с. 45.
142. Korshak V. V. Acta Polymerica, 1983, B. 34, S. 603.
143. Коршак В. В. Успехи химии, 1982, т. 52, с. 2096.
144. Жубанов Б. А., Любченко Н. П. Высокомолек. соед., 1979, т. 21Б, с. 287.
145. Жубанов Б. А., Бойко С. И., Зайнуллина А. Ш., Кубайкулова С. К. Там же, 1981, т. 23А, с. 2170.
146. Серенков В. И. В сб.: Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик: Изд-во КБГУ, 1979, с. 50.
147. Райниш Г. Там же, 1979, с. 104.
148. Энтелис С. Г., Кондратьева Г. П., Чирков Н. М. Высокомолек. соед., 1961, т. 3, с. 1170.
149. Ласло-Хедвич Ж., Тюдеш Ф., Сестаи М., Файкс Ф. Там же, 1983, т. 25А, с. 196.
150. Коршак В. В., Кудрявцев Ю. П., Сладков А. М. Вестн. АН СССР, 1978, № 1, с. 70.
151. Жданов А. А., Котрелев Г. В., Казакова В. В., Толчинский Ю. И. Высокомолек. соед., 1981, т. 23А, с. 1290.
152. Андрианов К. А., Румба Г. Я. Там же, 1962, т. 4, с. 1060.
153. Новиков С. В., Оприц З. Г., Смирнова А. И., Сорокин В. Е., Худошев И. Ф., Попик Н. И., Шаблыгин М. В., Кудрявцев Г. И. Там же, 1983, т. 25А, с. 565.
154. Коршак В. В., Васнев В. А., Виноградова С. В., Окулевич П. О., Перфильев Ю. И. Докл. АН СССР, 1972, т. 205, с. 1129.
155. Соколов Л. Б. Поликонденсационный метод синтеза полимеров. М.: Химия, 1980.
156. Логунова В. И., Соколов Л. Б., Савинов В. М. Высокомолек. соед., 1976, т. 18А, с. 450.
157. Korshak V. V., Vinogradova S. V., Vasnev V. A., Perfilov Y. I., Okulevich P. O. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1973, v. 11, p. 2209.
158. Андрианов К. А., Ноғайдели А. И., Слонимский Г. Л., Левин В. Ю., Макарова Н. Н., Квачев Ю. П., Мукбаниши О. В. Высокомолек. соед., 1976, т. 18Б, с. 359.
159. Curnick P. A., Michael M. E. Brit. Polym. J., 1973, v. 5, p. 21.

160. Виноградова С. В., Коршак В. В., Окулевич П. О., Перфилов Ю. И., Васнев В. А. Высокомолек. соед., 1973, т. 15Б, с. 470.
161. Коршак В. В., Виноградова С. В., Васнев В. А., Гогиашвили Т. М., Слоним И. Я., Урман Я. Г., Булат А. Х. Там же, 1982, т. 24А, с. 325.
162. Turska E., Boguniec S., Pietrasak L. J. *Appl. Polym. Sci.*, 1974, v. 18, p. 667.
163. Turska E., Boguniec S., Doms A. J. *Ibid.*, 1974, v. 18, p. 671.
164. Коршак В. В., Воробьев П. К., Бекасова Н. И., Чижова Е. А., Комарова Л. Г. Высокомолек. соед., 1976, т. 18А, с. 632.
165. Акутин М. С., Рейтский В. А., Журавлева И. И. Там же, 1982, т. 24А, с. 1259.
166. Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Волохина А. В., Раскина А. Б., Бибилешвили Д. В., Петровский П. В., Астафьев С. А., Окромчедидзе Н. П., Кудрявцев Г. И. Там же, 1982, т. 24А, с. 36.
167. Соколов Л. Б., Курицын Л. В., Федотов Ю. А., Бобко Л. А. Там же, 1982, т. 24А, с. 606.
168. Herlinger H., Hörner H.-P., Druschke F., Knöll H., Haiber F. *Angew. Makromol. Chem.*, 1973, B. 29—30, S. 227.
169. Харьков С. Н., Кабанов В. П., Гречушникова Л. П. Высокомолек. соед., 1974, т. 16А, с. 2045.
170. Кузнецов А. И., Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Миронцева Г. А., Травникова А. П. Там же, 1983, т. 25А, с. 396.
171. Коршак В. В. Химическая технология. Свойства и применение пластмасс. Л.: Химия, 1978, с. 9.
172. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугушин Д. С. Успехи химии, 1981, т. 50, с. 2251.
173. Соколов Л. Б., Кубим Т. В. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, с. 1899.
174. Дорофеев В. Т. Там же, 1981, т. 23Б, с. 925.
175. Соколов Л. Б. В сб.: Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик: Изд-во КБГУ, с. 1979, с. 185.
176. Соколов Л. Б., Логунова В. И. Высокомолек. соед., 1979, т. 21А, с. 1075.
177. Соколов Л. Б., Игонин В. Б. Докл. АН СССР, 1979, т. 245, с. 860.
178. Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Пельцбаум З., Чеснокова А. Е., Ормоцадзе Н. Ш. Высокомолек. соед., 1983, т. 25А, с. 617.
179. Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Ломтева А. Н., Постникова Л. В., Дорошенко Ю. Е., Зимин Ю. Б. Там же, 1978, т. 20А, с. 710.
180. Михаилов А. К., Коршак В. В., Шустов Г. Б. Там же, 1982, т. 24А, с. 2558.
181. Булат А. Х., Урман Я. Г., Слоним И. Я., Болотина Л. М., Рейтбурд Л. Е., Гольцер М. М., Шаповалова А. Н., Сивакова Р. Н. Там же, 1982, т. 24А, с. 1047.
182. Шелгаев В. Н., Шабаев А. С., Михаилов А. К. Там же, 1982, т. 24А, с. 2315.
183. Широкова Л. Б., Сторожук И. П., Воинцев В. С., Белоглазов В. А., Еремин В. С., Валецкий П. М., Рогозина Л. З., Слонимский Г. Л., Виноградова С. В., Коршак В. В. Там же, 1982 т. 24А, с. 1974.
184. Сергеев В. А., Неделькин В. И. Там же, 1980, т. 22А, с. 309.
185. Коршак В. В., Виноградова С. В., Салазкин С. Н. Там же, 1962, т. 4, с. 339.
186. Праведников А. Н. В сб.: Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик: Изд-во КБГУ, 1979, с. 5.
187. Адрова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полимида — новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968.
188. Мамаев В. П., Боровик В. П., Киселева Т. М., Котон М. М., Некрасова Е. М., Дергачева Е. Н., Николаева С. Н., Федорова Г. И. Высокомолек. соед., 1983, т. 25Б, с. 102.
189. Шибаев Л. А., Сазанов Ю. М., Степанов Н. Г., Булина Т. М., Жукова Т. И., Котон М. М. Там же, 1982, т. 24А, с. 2543.
190. Korshak V. V., Rusanov A. L., Iremashvili C. G., Plieva L. K., Lekae T. V. *Makromol. Chem.*, 1975, B. 176, S. 1233.
191. Русанов А. Л. В сб.: Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик: Изд-во КБГУ, 1979, с. 188.
192. Сайкина З. Ф., Дорошенко Ю. Е., Авдеева Н. К., Коршак В. В. Высокомолек. соед., 1982, т. 24А, с. 73.
193. Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Ормоцадзе Н. Ш., Чеснокова А. Е., Размерова М. П., Русанов А. Л., Берлин А. М., Лекишвили Н. Г. Там же, 1983, с. 25А, с. 624.
194. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Берлин А. М., Грибкова П. Н. Докл. АН СССР, 1963, т. 149, с. 602.
195. Vogel H., Marvel C. S. *J. Polym. Sci.*, 1961, v. 50, p. 511.
196. Stille J. K., Williamson J. R. *Ibid.*, 1964, v. 2B, p. 209.
197. Коршак В. В., Могнолов Д. М., Танганов Б. Б., Батоцыренова А. И., Никифоров В. В., Батлаев Е. К., Изынцев А. А. Высокомолек. соед., 1980, т. 22А, с. 1209.
198. Postelnek W. *Ind. Eng. Chem.*, 1958, v. 50, p. 1602.
199. Коршак В. В., Тепляков М. М., Сергеев В. А. Высокомолек. соед., 1972, т. 14Б, с. 800.
200. Коршак В. В., Тепляков М. М., Дворикова Р. А. Там же, 1982, т. 24А, с. 277.
201. Коршак В. В., Тепляков М. М., Чеботарев В. П. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1972, т. 17, с. 702.
202. Котон М. М., Киселева Т. М., Жукова Т. И., Николаева С. Н., Лайус Л. А., Сазанов Ю. Н. Высокомолек. соед., 1981, т. 23А, с. 1736.

203. Коршак В. В., Замятина В. А., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г., Изв. АН СССР, Сер. хим., 1964, с. 2223.
204. Коршак В. В., Касаточкин В. Н., Сладков А. М., Кудрявцев Ю. П., Усенбаев К. Докл. АН СССР, 1961, т. 136, с. 1342.
205. Košasac P., Koch F. W. J. Org. Chem., 1963, v. 28, p. 1864.
206. Fox T. G., Goode W. E., Gratch S., Huggett C. M., Kincaid J. F. J. Polym. Sci., 1958, v. 31, p. 173.
207. Берлин А. А., Иванов А. А., Миротворцев И. И., Суханов М. А., Тимохов В. Н. Высокомолек. соед., 1974, т. 16A, с. 2123.
208. Korshak V., Sosin S. Enciclopedia internazionale di chimica. Officine Grafiche Stian- ti: Edizioni Pem, 1973, v. VII, p. 1033.
209. Жданов А. А. В сб.: Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик: Изд-во КБГУ, 1979, с. 169.
210. Brown J. F., Vogr L. H., Katschman A., Eustance J. W., Kieser K. M. J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 6194.
211. Андрианов К. А., Кураков Г. А., Сушенкова Ф. Ф., Мягков В. А., Авилов В. А. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, с. 1477.
212. Андрианов К. Н., Жданов А. А., Аснович Э. З. Докл. АН СССР, 1958, т. 118, с. 1124.
213. Жданов А. А., Андрианов К. А. В сб.: Химия и практическое применение крем- нийорганических соединений. Вып. 2. Л.: Изд. Центр. бюро технич. информации, 1958, с. 100.
214. Андрианов К. А. Успехи химии, 1958, т. 27, с. 1257.
215. Коршак В. В. В сб.: Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров. М.: Наука, 1980.

Институт элементоорганических
соединений им. Н. А. Несмейнова,
АН СССР, Москва