

# Тенденции развития поликонденсации и конденсационных полимеров

С.В.Виноградова, В.А.Васнев

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095) 135–5085

Рассмотрены и проанализированы тенденции развития новых методов поликонденсации, установления основных принципов макромолекулярного дизайна полимерной цепи и разработки новых перспективных конденсационных полимеров.

Библиография — 152 ссылки.

## Оглавление

|                                                         |     |
|---------------------------------------------------------|-----|
| I. Введение                                             | 526 |
| II. Новые разновидности поликонденсации                 | 526 |
| III. Макромолекулярный дизайн конденсационных полимеров | 531 |
| IV. Заключение                                          | 538 |

## I. Введение

Поликонденсация является одним из важнейших методов получения полимеров. Основанная на элементарной реакции замещения, она открывает широкие перспективы синтеза огромного числа разнообразных полимеров — от линейных алифатических до сложных конденсированных ароматических и гетероциклических систем, в том числе высокоразветвленных дендритных структур.

Начиная с 1833 г.<sup>1</sup> поликонденсация привлекает к себе неизменно большое внимание. В настоящее время эта область полимерной химии получила широкое развитие в связи с открытием новых реакций, приводящих к образованию высокомолекулярных соединений. Однако по-прежнему актуальными остаются поиск новых путей поликонденсации, возможностей интенсификации этих процессов, установление принципов макромолекулярного дизайна, разработка новых перспективных полимерных материалов и углубленное изучение их свойств. Настоящий обзор посвящен анализу этих аспектов развития поликонденсации.

## II. Новые разновидности поликонденсации

Начиная с 1980–1990 гг. вплоть до настоящего времени осуществляется цикл исследований по поиску путей вовлече-

ния в известные поликонденсационные процессы малореакционноспособных исходных веществ и новых типов мономеров. К таким процессам относятся: карбонилизационная поликонденсация,<sup>2–12</sup> поликонденсация способных к циклоцепной изомерии мономеров,<sup>13–19</sup> полинитрозамещение,<sup>20–22</sup> ион-радикальная поликонденсация с использованием иодида самария,<sup>23–29</sup> каталитическая поликонденсация галогенариленов<sup>30–43</sup> и др. Некоторые из этих направлений рассмотрены ниже.

### 1. Карбонилизационная поликонденсация

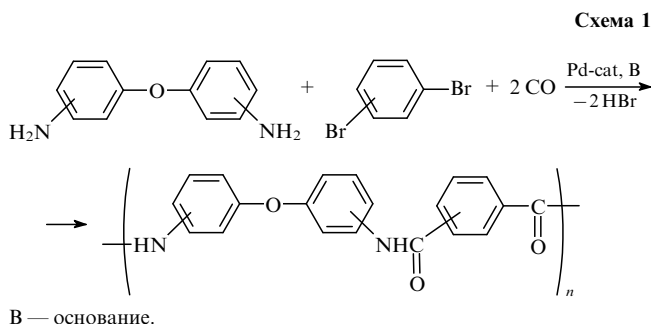
Недавно открытый метод карбонилизационной поликонденсации<sup>2–12</sup> основывается на использовании в реакциях вместо традиционных дикарбоновых кислот (или их активированных производных, чаще всего дихлорангидридов) монооксида углерода и ароматических диалогенпроизводных. Эти реагенты при взаимодействии с динуклеофилами (диаминами, дигидразидами, дифенолами, аминокислотами и др.) в присутствии палладиевых катализаторов образуют соответствующие высокомолекулярные соединения — полиамиды, полигидразиды, полиарилаты и т.п. Подобный подход к получению полимеров непосредственно из СО и галогенароматических соединений привлекателен тем, что последние легкодоступны (получаются прямым галогенированием ароматических соединений) и достаточно устойчивы, а монооксид углерода очень дешев; в то время как дихлорангидриды ароматических дикарбоновых кислот гидролитически нестабильны, а сами кислоты обычно получают многостадийными реакциями. Этим методом получены, например, полиамиды (схема 1).

Карбонилизационная поликонденсация была использована для синтеза ароматических, жирноароматических и кремнийсодержащих полиамидов. На примере поликонденсации *m*-дибромбензола, 4,4'-диаминодифенилоксида и СО было показано, что наилучшие результаты получаются при проведении реакции в диметилацетамиде (DMA) (115°C, 1.5 ч) и использовании в качестве катализатора комплекса

С.В.Виноградова. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории гетероцепных полимеров ИНЭОС РАН. Телефон: (095)135–9225.

В.А.Васнев. Доктор химических наук, профессор, заведующий той же лабораторией. Телефон: (095)135–9212, e-mail: vasnev@ineos.ac.ru  
Область научных интересов авторов: химия высокомолекулярных соединений, изучение процессов полимерообразования, синтез полимеров разного типа и исследование их свойств, установление взаимосвязи между строением и свойствами полимеров.

Дата поступления 24 ноября 2003 г.



[PdCl<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>]–Ph<sub>3</sub>P, а в качестве основания — 1,8-дизабизикло[5,4,0]ундец-7-ена (ДБУ).<sup>4</sup> При замене дибромпроизводных диодароматическими углеводородами скорость реакции увеличивается и растет длина полимерной цепи.<sup>5</sup> Так, при поликонденсации *m*-диодбензола с 4,4'-диаминодифенилоксидом при давлении СО 0.1 МПа и температуре 90°C через 2 ч образуется полиамид с молекулярной массой (*M*) 24 000, в то время как при использовании *m*-дибромбензола через 6 ч молекулярная масса полимера не превышала 14 000. Кроме того, полимер получается с более высокой молекулярной массой — до 91 000, если реакцию проводить в присутствии 5%-ного избытка диамина.

Карбонилизационная поликонденсация была использована для синтеза полиарилатов и жирноароматических сложных полиэфиров.<sup>4–6</sup> В первом случае получали полимеры с логарифмической вязкостью растворов в *o*-хлорфеноле до 0.69 дл·г<sup>–1</sup>, во втором — вязкость составила 0.18–0.36 дл·г<sup>–1</sup> (см.<sup>6,7</sup>). Поликонденсацию 4,4'-дибромдифенилоксида и 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана осуществляли при 115°C за 3 ч (атмосфера СО, растворитель — хлорбензол) в присутствии в качестве основания смеси ДБУ и К<sub>2</sub>СО<sub>3</sub> и катализатора — различных палладиевых соединений, например комплекса [PdCl<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>]–Ph<sub>3</sub>P. У полиарилата с логарифмической вязкостью ( $\eta_{\log}$ ) 0.51 дл·г<sup>–1</sup> (в хлорбензоле) *M<sub>n</sub>* = 70 000 и *M<sub>w</sub>* = 88 000.

Наилучшие результаты при синтезе полигидразидов из дибромароматических углеводородов, дигидразидов дикарбоновых кислот и СО получали при проведении поликонденсации в ДМСО или ДМФА (*T* = 95°C) в присутствии Pd(Ph<sub>3</sub>P)<sub>4</sub> и ДБУ.<sup>8</sup> На основе 4,4'-дибромдифенилоксида, СО и дигидразида терефталевой кислоты удалось получить полимер с  $\eta_{\log}$  = 0.65 дл·г<sup>–1</sup> (см.<sup>8</sup>).

Высокомолекулярные полиэфиркетонамиды синтезированы поликонденсацией ароматических дибромидов, содержащих эфироксогруппы, ароматических диаминов и СО, катализируемой соединениями палладия.<sup>9</sup> При взаимодействии диодароматических углеводородов, бис(*o*-аминофенолов) и СО образуются полигидроксиамиды с молекулярными массами *M<sub>w</sub>* = 34 000–49 000 и *M<sub>n</sub>* = 13 000–31 000, термической полициклизацией которых (*T* = 250–300°C) получены соответствующие полибензоксазолы.<sup>10</sup>

Для получения этим методом полиимидов в качестве галогенпроизводных были использованы тетраидбензол, тетраид-*n*-килол, 3,3',4,4'-тетраиддифенилсульфон и 1,4-дибром-2,5-диодбензол.<sup>4,11</sup> Например, из 1,2,4,5-тетраидбензола и 5-амино-3-(4-аминофенил)-1,1,3-триметилиндана при давлении СО 0.78 МПа в присутствии ДБУ, 6 мол.% комплекса [PdCl<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>] и 12 мол.% трифенилфосфина (ДМА, 115°C, 24 ч) получен соответствующий полиимид (выход 95%, *M<sub>w</sub>* = 28 000 и *M<sub>n</sub>* = 17 000).

Карбонилизационной поликонденсацией в ДМА или *N*-метилпирролидоне (*N*-МП) (*T* = 100°C) в присутствии

палладиевого катализатора из 4-хлор-*N*-(4-иодфенил)фталида, бис(аминофенил)оксида и монооксида углерода получены высокомолекулярные полиамидоимиды.<sup>12</sup>

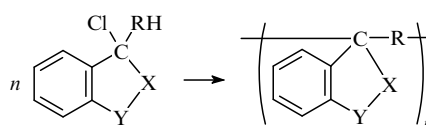
Предпринимались попытки замены в этих процессах дорогих палладиевых катализаторов на никелевые,<sup>2</sup> которые, к сожалению, не увенчались успехом. Несомненно, открытие более дешевых и эффективных каталитических систем для карбонилизационной поликонденсации — задача будущих исследований.

Таким образом, реакция карбонилизационной поликонденсации открывает новые возможности для синтеза разнообразных полимеров. Можно надеяться, что уже в ближайшем будущем она будет использоваться не только для синтеза новых полимеров, но и для оптимизации этих процессов.

## 2. Поликонденсация мономеров, способных к цикло-цепной изомерии

Один из новых путей синтеза ароматических полимеров включает реакцию электрофильного замещения мономеров, способных к цикло-цепной изомерии (или таутометрии). Такими нетрадиционными мономерами оказались псевдохлорангидриды карбоновых кислот.

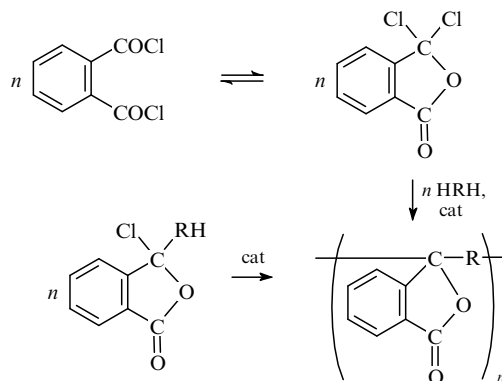
Согласно схеме



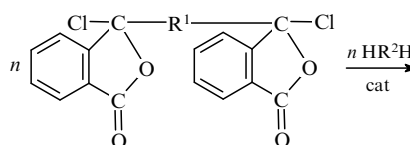
R — арилен; X = O, NAlk, NAr; Y = CO, SO<sub>2</sub>.

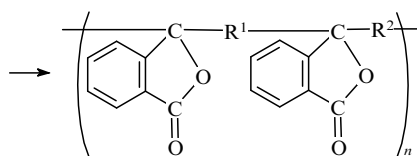
рост полимерной цепи происходит за счет образования связи С–С между атомами углерода ароматического и гетероциклического (фталидного, фталимидинового и сульфотфалимидного) ядер. В результате такой поликонденсации могут быть получены полиариленфталиды (X = O, Y = CO), полиариленфталимидины (X = NAr, Y = CO) и полиариленсульфотфалиды (X = O, Y = SO<sub>2</sub>).

Наиболее подробно исследовано получение этим методом полиариленфталидов из псевдохлорангидридов карбоновых кислот и изучены их свойства.<sup>13–19</sup>



R — арилен.

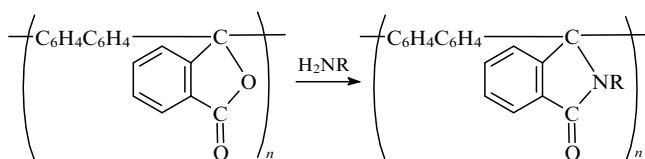




$R^1, R^2$  — арилен.

В качестве растворителя были использованы хлорированные углеводороды (метилхлорид, дихлорэтан и др.) или нитробензол, который оказался наиболее универсальным. Температуры варьировались в интервале от  $-70$  до  $140^\circ\text{C}$ , а в качестве катализаторов применяли галогениды металлов, например  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$  и др. (0.01–1.5 моль на одну хлорангидридную группу).<sup>13</sup> Например, в оптимальных условиях получения поли-*n*-дифениленфталата из 4-(3-фталил-3-хлор)дифенила (концентрации мономеров 2–3 моль  $\cdot$  л $^{-1}$ , катализатор —  $\text{SbCl}_5$  (7–10 мол.%) или  $\text{InCl}_3$  (3–10 мол.%) в нитробензоле,  $T = 100$ – $110^\circ\text{C}$ ) процесс протекает селективно и приводит к образованию полимера с  $M = 46\,000$ – $60\,000$ . Эту же реакцию осуществляли и в так называемой «осадительной системе»: в присутствии  $\text{AlCl}_3$  в дихлорэтано ( $20^\circ\text{C}$ , 24 ч).<sup>15</sup> Первоначально реакция протекает в гомогенной среде, а затем образующийся полимер осаждается, при этом получается более высокомолекулярный продукт.

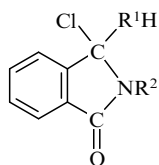
Наличие в составе полиарилефталидов реакционно-способных группировок открывает широкие возможности для дальнейшей химической модификации по лактонному циклу. Так, при взаимодействии с аминами такие полимеры образуют *N*-замещенные полиарилефталимидины.<sup>17, 18</sup>



$R = \text{Me}, \text{Bu}^n, \text{C}_8\text{H}_{17}, \text{C}_{18}\text{H}_{37}, \text{Ph}, \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$  и др.

Свойства этих соединений зависят от типа заместителя у атома азота. С увеличением длины алифатического заместителя (от  $\text{C}_1$  до  $\text{C}_{18}$ ) температуры размягчения полимеров понижаются с  $390$  до  $80^\circ\text{C}$ , а температуры разложения — с  $360$  до  $260^\circ\text{C}$ . Показана возможность термической дегидратации полибифенилен-*N*-(β-гидроксиэтил)фталимидина, приводящей к образованию нерастворимого структурированного полимера. Наилучшими термическими характеристиками обладает полимер, содержащий у атома азота фенильные заместители: температуры его размягчения и начала разложения составляют  $450$  и  $475^\circ\text{C}$  соответственно. Термообработка политерфениленфталата при  $390$ – $450^\circ\text{C}$  приводит не только к разрыву его полимерной цепи, но и к структурированию.<sup>16</sup>

Синтез полиарилефталимидинов можно проводить и непосредственной поликонденсацией мономеров соответствующего строения.



$R^1$  — арилен;  $R^2 = \text{Alk}, \text{Ar}$ .

Отмечается, что в этом случае (в отличие от синтеза полиарилефталидов) поликонденсацию в нитробензоле при использовании в качестве катализаторов  $\text{SbCl}_5$  и  $\text{InCl}_3$  осуществить не удастся. Лишь при катализе  $\text{AlCl}_3$  (2.5–3.5 экв.) был получен высокомолекулярный полиарилефталимидин.<sup>18</sup>

Осуществлен также синтез высокомолекулярных полиарилефталидов, содержащих в основных цепях макромолекул фениленовые фрагменты, чередующиеся с сульфоталидными группами.<sup>19</sup> Характерной особенностью этих полимеров является высокая реакционная способность сульфоталидных групп. Например, под действием водных растворов щелочей происходит раскрытие сульфоталидного цикла с количественным образованием соответствующих солей полисульфокислот. Такие сульфокислоты можно рассматривать как особый тип полиэлектролитов — ароматических полимеров с боковыми ионогенными сульфатными группами. Кроме того, фрагменты трифенилметанового типа определяют их необычные оптические свойства.<sup>19</sup>

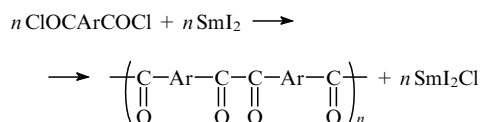
Таким образом, использование мономеров типа псевдохлорангидридов карбоновых кислот, способных к циклоцепной изомерии, для синтеза полимеров открывает интересные перспективы разработки новых полимеров. Материалы на их основе сочетают высокую тепло-, термо- и хемостойкость с прекрасной растворимостью в органических растворителях, хорошими физико-механическими показателями, а также обладают рядом уникальных свойств.

Начатые в 1990-х гг. исследования этого направления полимерной химии продолжают развиваться и в настоящее время, особенно по пути углубленного изучения специфических свойств таких полимерных систем (термических, электрических, оптических и др.).

### 3. Ион-радикальная поликонденсация в присутствии иодида самария

Сравнительно недавно появились сведения об эффективном синтезе ряда органических соединений с использованием галогенидов двухвалентных металлов семейства лантанидов, являющихся сильными восстановителями.<sup>23</sup> Применение подобных соединений в качестве инициаторов реакций и сореагентов обеспечивает протекание высокоселективных реакций в мягких условиях с большой скоростью. Из двухвалентных лантанидных галогенидов наиболее реакционно-способным является  $\text{SmI}_2$ , что обусловлено его высоким окислительно-восстановительным потенциалом, необычным для растворимых в органических растворителях соединений.

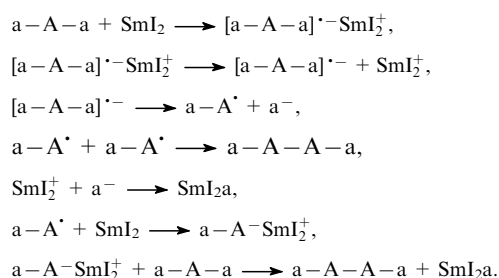
Так, из хлорангидридов ароматических кислот и  $\text{SmI}_2$  в ТГФ при комнатной температуре в течение нескольких минут образуются α-дикетоны с выходами 70–80%.<sup>24</sup> Использование в таких процессах дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот открыло возможность сравнительно простого способа получения поли-α-дикетонов.<sup>25–27</sup>



$\text{Ar} = m\text{-C}_6\text{H}_4, p\text{-C}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$  и др.

Основываясь на имеющихся в литературе представлениях о механизме конденсации хлорангидридов в присутствии  $\text{SmI}_2$ ,<sup>25</sup> можно предположить, что активными частицами в процессе поликонденсации являются ион-радикалы, возникающие под действием вещества с высоким окислительно-восстановительным потенциалом. Расщепляясь, они дают ацильные радикалы, быстро восстанавливающиеся в ациль-

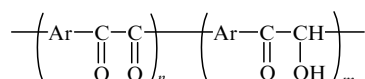
ные анионы, которые, в свою очередь, реагируют со второй хлорангидридной группой с образованием  $\alpha$ -дикетонных фрагментов:



$a = \text{Cl}, \text{F}; A = -\text{C}(\text{O})\text{ArC}(\text{O})-$ .

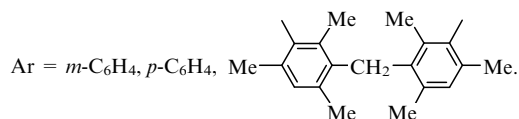
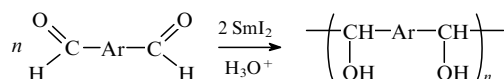
Таким образом, рассматриваемую поликонденсацию можно назвать ион-радикальной поликонденсацией.

Изучение закономерностей процесса показало, что на строение и выход образующегося полимера сильно влияют условия проведения реакции — порядок введения реагентов, их соотношение, концентрация, продолжительность реакции.<sup>27</sup> Часто этим полимерам свойственна разноразветвленность, характеризующая наличием в их составе, кроме  $\alpha$ -дикетонных, гидроксиметиленовых групп (за счет частичного восстановления карбонильной группы иодидом самария).



Полимеры, не содержащие гидроксикетонных групп, удалось получить лишь при добавлении раствора  $\text{SmI}_2$  (в смеси ТГФ и иодистого метила) к тетрагидрофурановому раствору дихлорангидрида (концентрация  $0.3-0.03$  моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup>, соотношение  $\text{SmI}_2$ : субстрат =  $2.8:1.0$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 20 мин). При добавлении же дихлорангидрида к раствору  $\text{SmI}_2$ , взятых в соотношении  $4:1$ , в аналогичных условиях получены разноразветвленные полимеры с равным содержанием дикетонных и гидроксикетонных групп.<sup>27</sup>

Ион-радикальная поликонденсация в присутствии  $\text{SmI}_2$  была использована и для получения полипинаконов из ароматических диальдегидов.<sup>28</sup>



Полимеры в этом случае получались со сравнительно невысокими молекулярными массами (12 000–15 000).

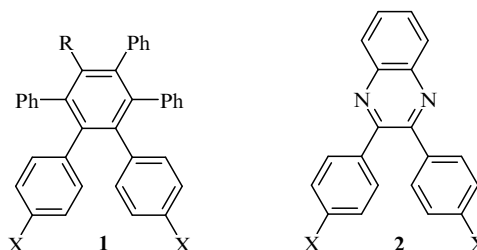
Наличие в поли- $\alpha$ -дикетонах и полипинаконах реакционноспособных функциональных (кетонных и гидроксильных) групп открывает возможности для их дальнейшей химической модификации. Например, цирконодихлорид реагирует с гидроксикетонными группами полимера как за счет ковалентного взаимодействия с гидроксильной группой, так и за счет координационного — с кетогруппами. Такие полимеры могут оказаться перспективными катализаторами некоторых органических реакций.<sup>29</sup>

#### 4. Поликонденсация с галогенариленами, катализируемая комплексами палладия и никеля

Стремление создать полимерные материалы с такими специфическими свойствами, как электропроводность, фото- и электролюминесценция, нелинейная оптическая активность третьего порядка и др., стимулировало с 1990-х гг. развитие исследований поликонденсации ароматических дигалогенидов с винил- и этинилсодержащими соединениями, с ароматическими диборными кислотами, с ароматическими металлоорганическими соединениями и др. Эти процессы дегидрогалогенирования и дегалогенирования с образованием  $\text{C}-\text{C}$ -связи, катализируемые комплексами палладия и никеля, получили в литературе название «реакции кросс-сочетания». С их помощью синтезированы полиариленэтинилены  $(-\text{Ar}-\text{C}\equiv\text{C}-)_n$ ,<sup>30-36, 42</sup> полисопряженные полиариленвинилены  $(-\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-)_n$ ,<sup>30, 32, 34, 37-40</sup> карбо- и гетероциклические полиарилены.<sup>32, 41</sup>

Преимуществом этого метода является использование гораздо более доступных, чем мономеры для традиционных поликонденсационных процессов, ароматических галогенидов. Обычно полисопряженные полимеры плохо растворимы в органических растворителях из-за жесткости их макромолекул, что существенно ограничивает возможности их практического использования. Метод Pd- и Ni-катализируемой поликонденсации преодолевает это ограничение, поскольку в исходные ароматические галогениды или этинильные соединения можно легко ввести различные боковые заместители, обеспечивающие хорошую растворимость, или получить галогениды с объемными группами.<sup>30, 33, 34</sup>

Так, из дибромидов и диiodидов, содержащих гетероциклические и разветвленные ароматические фрагменты (гекса- и пентафенилариленовые (соединения 1), хиноксалиновые (соединения 2), фенилимидазолиновые)



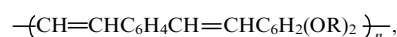
$\text{R} = \text{H}, \text{Ph}$  (1);  $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ .

и диэтинильных ароматических соединений в присутствии палладиевых катализаторов (ДМА,  $90^\circ\text{C}$ , 6–8 ч) синтезированы относительно короткоцепные ( $M = 5800-8000$ ) полиариленэтинилены, растворимые в амидных растворителях.<sup>30, 33</sup>

Pd-Катализируемой поликонденсацией из дибромидов и замещенных диэтинильных олиготиофенов, антраценов и бензолов получены новые полиариленэтинилены регулярного строения. Такие полимеры (особенно содержащие антраценовые звенья) обладают значительным квантовым выходом люминесценции.<sup>31</sup>

Синтез полиариленвиниленов осуществлялся с использованием в качестве исходных мономеров как этилена, так и дивинилбензолов.<sup>37, 38</sup>

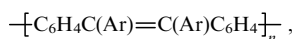
Взаимодействием *n*-дивинилбензола с диалкоксизамещенными производными *n*-диiodбензола удалось получить полимеры ( $M_w = 32\,000-62\,000$ ) общей формулы



$\text{R} = \text{C}_m\text{H}_{2m+1}, m = 4, 7, 8, 12, 16,$

хорошо растворимые в органических растворителях и проявляющие свойства жидких кристаллов.<sup>40</sup>

Гомополиконденсацией дибромтетраарилэтиленов в присутствии Ni(0)-комплекса (полученного *in situ* из безводного NiCl<sub>2</sub>, Ph<sub>3</sub>P, бипиридила и Zn в диполярном апротонном растворителе при 100°C в течение 2 ч) синтезированы полиариленилены с фенильными заместителями в виниленовой группе:<sup>43</sup>



Ar — фенил, 2,4,6-трифенилфенил, 2,4,6-трибифенилфенил.

Таким полимерам с разветвленными полифенильными заместителями свойственны довольно высокие квантовые выходы люминесценции (22–23%).

Авторами работы<sup>30</sup> осуществлен синтез ряда ненасыщенных полимеров типа полициннамидов



из ароматических N,N'-арилендиамидов и дигалогенаренов в присутствии палладиевых катализаторов. Так из 4,4'-диодидифенилоксида и бисакриламида с Ar' = n-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-m удалось получить высокомолекулярный полимер с M<sub>n</sub> = 93 000 и M<sub>w</sub> = 488 000.

Метод поликонденсационного кросс-сочетания с использованием в качестве катализаторов комплексов переходных металлов позволяет синтезировать также разнообразные карбо- и гетероцепные полимеры (различные замещенные полифенилены, полиимиды, полиэфиркетоны, политиофены и др.), что нашло отражение в специальном обзоре<sup>41</sup>.

Таким образом, рассмотренный метод поликонденсации, протекающий в сравнительно мягких условиях, открывает новые возможности для получения полимеров разнообразного строения. Однако он требует дальнейшего изучения, в том числе с целью получения полимеров с высокими молекулярными массами, в первую очередь линейных полисопряженных полимеров с перспективными электрическими и оптическими свойствами. Представляется также интересным и планомерное развитие этого направления в области создания разветвленных сопряженных полимеров дендритного типа и исследование их оптических свойств. И, конечно же, очень важным является поиск и разработка новых эффективных каталитических систем для реакций кросс-сочетания (в частности, новых каталитически активных и селективных металлополимерных композитов).

## 5. Поликонденсация в нетрадиционных средах

Как известно, многие поликонденсационные процессы требуют применения больших объемов токсичных и пожароопасных органических растворителей, подчас трудно регенерируемых. В связи с этим поиск альтернативных реакционных сред является актуальной задачей как с экологической, так и с экономической позиций. В последние десятилетия большое внимание в этом плане привлекают сверхкритический диоксид углерода<sup>44</sup> и так называемые «ионные жидкости».<sup>45, 46</sup>

Сверхкритический диоксид углерода интересен тем, что, во-первых, обычно обладает свойствами инертного растворителя для многих веществ, а во-вторых, полностью удаляется из реакционной смеси (в виде газа) при снятии давления.<sup>44</sup>

Ионные жидкости — это обычно органические соли либо смеси органических и неорганических солей, которые находятся в ионном жидком состоянии при комнатной или близкой к ней температуре. Они имеют низкое давление паров,

негорючи и неоднократно могут быть регенерированы, характеризуются достаточно высокой химической и термической стабильностью, хорошо растворяют самые разнообразные соединения. Их температуры плавления лежат в широком интервале от –90 до 200°C, они могут проявлять каталитическую активность и другие ценные качества.<sup>45, 46</sup>

Учитывая отмеченное выше, весьма заманчивым представляется использование сверхкритического диоксида углерода и ионных жидкостей и при проведении процессов поликонденсации, однако эта область еще очень мало изучена.<sup>46, 47</sup> В отличие от полимеризации примеры использования сверхкритического диоксида углерода в поликонденсации немногочисленны.<sup>44</sup> Недавно была опубликована работа по синтезу в этой среде полиимидов на основе диангидрида 2,2-бис(3,4-дикарбоксифенил)гексафторпропана и 2,2-бис(4-аминофенил)гексафторпропана (или диаминофлуорена).<sup>47</sup> Реакцию проводили при 130–180°C в течение 3–6 ч и давлении диоксида углерода 32.5 МПа. Интересно, что при поликонденсации в CO<sub>2</sub> высокой степени чистоты (> 99.997%, c(H<sub>2</sub>O) = 0.001%) получали полимер с логарифмической вязкостью раствора всего лишь 0.14 дЛ·г<sup>–1</sup>, в то время как при наличии в системе небольших количеств воды получались значительно более высокомолекулярные полимеры. Это указывает на то, что CO<sub>2</sub> в данном процессе можно рассматривать не только как растворитель, но и как катализатор поликонденсации. Поликонденсация в сверхкритическом CO<sub>2</sub>, несомненно, требует дальнейших исследований.

Недавно появились публикации и о проведении поликонденсации в ионных жидкостях.<sup>48, 49</sup> В них впервые продемонстрирована принципиальная возможность получения конденсационных полимеров (полиимидов и полиамидов) в растворителях ионной природы, которые являются альтернативными по отношению к традиционным органическим растворителям и проявляют в отдельных случаях (например, при образовании полиимидов) каталитическую активность. Реакционной средой служили соли 1,3-диалкилимидазолия (бромид (I) и тетрафторборат), 1,3-дибутилимидозолия и др. При поликонденсации диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты и 5-амино-2-(4-аминофенил)бензоимидазола в среде ионной жидкости I при 180°C и концентрации исходных веществ 0.4–0.6 моль·л<sup>–1</sup> были получены высокомолекулярные полинафтоиленимиды (логарифмическая вязкость раствора полимера в серной кислоте около 0.6 дЛ·г<sup>–1</sup>). Поликонденсацией в ионной жидкости удалось получить и высокомолекулярные ароматические полиамиды. Отмечается, что природа катионов ионной жидкости сильно влияет на поликонденсационный процесс и молекулярную массу образующегося полимера. На примере синтеза политерефаламида 5-амино-2-(4-аминофенил)бензоимидазола было также показано, что в данном процессе ионную жидкость можно многократно регенерировать.<sup>48</sup>

Приведенные данные следует рассматривать как начальные исследования поликонденсации в среде ионных жидкостей, которые, однако, уже показали свою перспективность и заслуживают дальнейшего развития.

\* \* \*

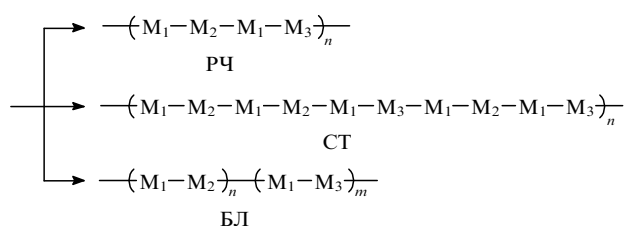
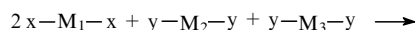
В целом, рассмотренные в этом разделе новые разновидности поликонденсации существенно расширяют синтетические перспективы данной реакции образования высокомолекулярных соединений. Такие методы открывают возможности получения специфических полимеров, используемых для специальных целей, где важная область применения довольствуется их небольшими количествами.

### III. Макромолекулярный дизайн конденсационных полимеров

#### 1. Конструирование полимерной цепи в процессе поликонденсации

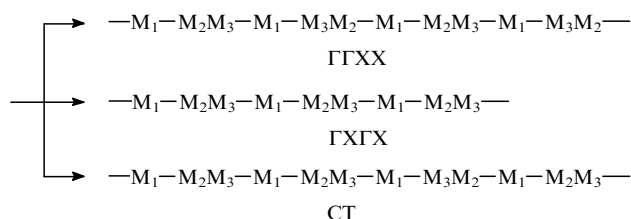
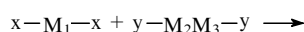
Важнейшей задачей в области поликонденсации является поиск путей направленного конструирования полимерных цепей, поскольку без этого невозможно создание материалов с желаемым комплексом свойств. Для решения этой проблемы могут быть использованы различные подходы. Один из них связан с варьированием химической структуры мономеров, которое широко применяется в последние годы (см. раздел III.3). Другой заключается в получении сополимеров или полимеров из несимметричных мономеров. Это очень важный путь, открывающий широкие возможности для изменения определенных свойств полимерных систем. Однако для этого необходимо направленное конструирование полимерной цепи, которое невозможно без знания фундаментальных закономерностей формирования такой цепи в поликонденсационном процессе, т.е. принципов макромолекулярного дизайна.

В качестве модельной системы была использована неравновесная акцепторно-каталитическая полиэстерификация. Именно детальное исследование этой разновидности поликонденсации позволило установить основные закономерности макромолекулярного дизайна, связанного с различными вариантами чередования по полимерной цепи сомономеров и несимметричных мономеров.<sup>50–53</sup> При сополиконденсации двух сомономеров —  $y-M_2-y$  и  $y-M_3-y$  (например, 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана, гексаметиленгликоля и др.) — с интермономером  $x-M_1-x$  (например, дихлорангидридом терефталевой кислоты и др.) могут быть реализованы различные чередования мономеров по цепи в предельных вариантах: регулярно-чередующиеся (РЧ), блочные (БЛ) и статистические (СТ).



$x, y$  — концевые функциональные группы.

Если же в поликонденсации участвуют два мономера и один из них имеет несимметричное строение «голова» и «хвост» (например,  $\beta$ -гидроксипропиловый эфир дифенола), то в предельных случаях может быть получено либо регулярное чередование типа «голова–хвост», «голова–хвост» (ГХГХ) или «голова–голова», «хвост–хвост» (ГГХХ), либо статистическое чередование.



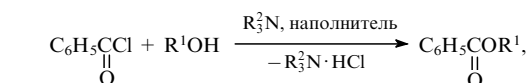
В литературе до начала этих исследований существовало ошибочное мнение, что в случае различной активности сомономеров в начале реакции образуются блоки из более активного мономера и в результате получаются блок-сополимеры. В случае же различной активности несимметричных мономеров на первом этапе будут реагировать более активные группы, приводя к образованию структур «голова–голова» или «хвост–хвост», что будет способствовать формированию регулярного полимера, содержащего преимущественно такие фрагменты.<sup>54,55</sup> Однако при этом не учитывалось нарушение очень важного для поликонденсации правила неэквивалентности функциональных групп, что и приводило к установлению неверных закономерностей.

Обобщение многочисленных экспериментальных результатов исследований этих процессов с учетом кинетической теории<sup>50–53</sup> позволило сформулировать основные принципы макромолекулярного дизайна для неравновесной поликонденсации. Наличие в реакционной смеси в начале взаимодействия всех мономеров независимо от их активности способствует образованию полимеров статистического строения, отклонение от которого связано с изменением реакционной способности функциональных групп интермономера (симметричного мономера). Последовательное введение сомономеров в зону реакции не является достаточным условием для получения блок-сополимеров.

В случае одностадийного процесса постепенное введение в раствор сомономеров симметричного интермономера способствует формированию блок-сополимеров (регулярных полимеров типа ГГХХ), длина блоков которых (доля фрагментов «голова–голова», «хвост–хвост») определяется различиями активностей используемых сомономеров. Для формирования блок-сополимеров в условиях одностадийной неравновесной сополиконденсации в гомогенной системе необходимо, чтобы сомомеры достаточно сильно отличались друг от друга по реакционной способности, а скорость поступления в зону реакции интермономера была бы меньше, чем скорость взаимодействия последнего с более активным сомономером. Переход от одностадийной поликонденсации к двухстадийному и многостадийному процессам существенно расширяет возможности макромолекулярного синтеза и позволяет получать блок-сополимеры с блоками нужной длины. Таким образом можно направленно изменять микроструктуру полимерной цепи, регулируя тем самым свойства образующихся полимеров.

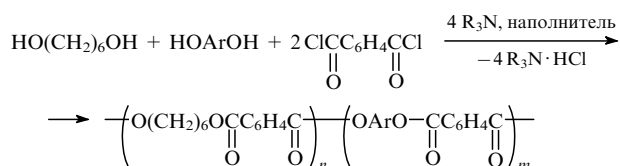
Дальнейшее развитие новых видов поликонденсации, в частности неравновесной матричной поликонденсации, выявило ряд интересных особенностей этих процессов, в том числе влияние гетерогенной матрицы на формирование микроструктуры сополимеров и на другие свойства полимерных систем.<sup>3,56–60</sup> В противоположность достаточно хорошо изученной полимеризации в присутствии наполнителей,<sup>61,62</sup> первые публикации по поликонденсации и полиприсоединению в присутствии твердой дисперсной фазы относятся к 1970-м годам. Объектами изучения стали полисилоксаны,<sup>63</sup> полиуретаны,<sup>64</sup> эпоксидные олигомеры.<sup>65</sup> Лишь в 1990-х годах начались систематические исследования неравновесной поликонденсации, проводимой в присутствии таких наполнителей, как графит и дисульфид молибдена.<sup>3,56,57</sup>

Изучение модельных реакций этерификации



$R^1 = Bu^a, Ph; R^1_3N = Et_3N, Py.$

и сополиэтерификации



показало, что сложные полиэфиры, полученные в бензоле в присутствии графита, имеют заметно более высокие молекулярные массы по сравнению с полимерами, синтезируемыми в его отсутствие (табл. 1). Причина этого заключается в том, что наполнитель в данном процессе играет роль гетерогенной матрицы: он влияет на реакционную способность функциональных групп и на соотношение скоростей реакций роста и обрыва цепи.

**Таблица 1.** Влияние матрицы (графита) на молекулярную массу полиарилата, полученного из 2,2-бис(4-гидрокси-3-хлорфенил)пропана и дихлорангидрида терефталевой кислоты.<sup>56</sup>

| Кол-во матрицы, мас. % | $S, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ | $[\eta], \text{ дЛ} \cdot \text{г}^{-1}$ | $M \cdot 10^{-3}$ |
|------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------|-------------------|
| —                      | —                                    | 0.68                                     | 30                |
| 30                     | 9.5                                  | 0.87                                     | 53                |
| 30                     | 14.0                                 | 0.92                                     | 60                |
| 60                     | 14.5                                 | 1.15                                     | 70                |

<sup>a</sup> Удельная поверхность матрицы. <sup>b</sup> Вязкость  $\eta$  измерена в ТГФ при 25°C.

В неполярном растворителе (бензоле) в отсутствие наполнителя реакционная способность фенола в 200 раз выше активности *n*-бутанола. Сополимеры, получаемые в этих условиях при постепенном введении дихлорангидрида терефталевой кислоты в зону реакции, имеют блочную структуру с коэффициентом микрогетерогенности  $K_M = 0.23$ .<sup>†</sup>

В присутствии 80 мас. % графита с удельной поверхностью  $14 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  активность фенола в реакции ацилирования хлорангидридами ароматических кислот в бензоле уменьшается в 3 раза по сравнению с реакцией без наполнителя, а активность бутанола в аналогичных условиях возрастает почти в 1.5 раза. В результате различие в активностях фенольных и спиртовых групп уменьшается с 200 до 40 раз, т.е. различие в реакционной способности ароматических и алифатических гидроксильных групп нивелируется. Это приводит к тому, что  $K_M$  сополимеров гексаметиленгликоля, 2,2-бис(4-гидрокси-3-хлорфенил)пропана и дихлорангидрида терефталевой кислоты, полученных в присутствии наполнителя, составляет величину не 0.23, а 0.53, т.е. структура сополимера становится более статистической.

Причиной изменения реакционной способности указанных компонентов является сорбция наполнителем активных комплексов, образующихся в процессе реакции. Поскольку ацилирование фенола и бутанола протекает по различным механизмам: общему основному (фенол) и нуклеофильному (бутанол) катализу,<sup>66</sup> влияние графита в каждом из этих каталитических потоков будет противоположным. Именно этот фактор и влияет на микроструктуру образующихся сополимеров. Проведение поликонденсации в присутствии графита положительно сказывается и на свойствах получаемых в процессе синтеза наполненных композиций. По-види-

<sup>†</sup> Коэффициент микрогетерогенности  $K_M$  характеризует степень упорядоченности звеньев сополимера. При  $K_M = 1$  звенья в цепи макромолекул распределяются статистически, при  $K_M \neq 1$  сополимер имеет блочное строение, размер блоков увеличивается с уменьшением величины  $K_M$ .

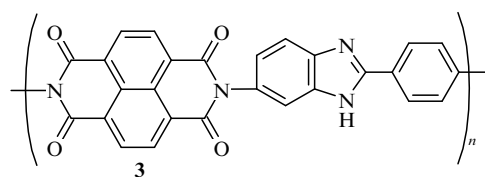
**Таблица 2.** Свойства композиций на основе политерефталата 2,2-бис(4-гидрокси-3-хлорфенил)пропана, полученных различными методами.<sup>56</sup>

| Свойство                                                                             | Механическое перемешивание | Синтез с наполнителем (графит, 30 мас. %) |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|-------------------------------------------|
| Температура размягчения, °C                                                          | 220                        | 260                                       |
| Термолиз (350°C, вакуум),<br>[CO], $\cdot 10^3 \text{ моль} \cdot \text{звено}^{-1}$ | 9                          | 1                                         |
| [CO <sub>2</sub> ], $\cdot 10^3 \text{ моль} \cdot \text{звено}^{-1}$                | 63                         | 2                                         |
| Удельная ударная вязкость, кДж $\cdot \text{м}^{-1}$                                 | 45                         | 118                                       |
| Удельная электропроводность, $\cdot 10^{13} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$     | 1                          | 500                                       |

мому, это обусловлено тем, что рост макромолекул в неполярном растворителе в присутствии наполнителя в значительной степени протекает на его поверхности, что приводит к более однородному распределению графита в полимере по сравнению с аналогичной смесью, получаемой традиционными механическим смешиванием компонентов.<sup>56</sup>

Как видно из табл. 2, «синтетическая» композиция сополиэфира превосходит соответствующую «механическую» смесь по температуре размягчения, термостойкости, удельной ударной вязкости и удельной электропроводности. Кроме того, ей свойственны значительно меньшие коэффициенты трения и износа.<sup>56</sup>

Интересные результаты были получены при проведении неравновесной акцепторно-каталитической сополиэтерификации в присутствии гетеро- и карбоцепных полимерных матриц.<sup>58–60</sup> Использовали «активные матрицы» — полимеры, содержащие в основной цепи атомы кислорода или азота, способные к образованию водородных связей с гидроксилсодержащими мономерами (полиэфир на основе 2-фенилхиноксалина (полифенилхиноксалин), полиимид на основе диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты и 5-амино-2-(4-аминофенил)бензоимидазола (полиафтаоиленимидобензоимидазол 3), полиэтиленоксид),



и «инертные матрицы», не способные к активному химическому взаимодействию с мономерами (образцы сверхсшитого полистирола). Последние имели развитую внутреннюю поверхность гранул и различались как размером пор, так и строением сшивающего агента (сшивающие мостики — группы  $-\text{CH}_2-$  или  $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2-$ , размер пор от 10 до 850 Å).

Анализ полученных экспериментальных результатов позволил заключить, что на микроструктуру формирующихся сополиэфиров при введении в реакционную систему полимерных матриц влияют следующие факторы: наличие и доступность нуклеофильных центров, приводящих к изменению кинетических параметров взаимодействия интермономера с сомономерами; сближение реакционных способностей бисфенола и гликоля; наличие и размер пор в матрицах, а также соотношение размеров пор и размеров молекул сомономеров.

В случае использования пористых матриц одновременно могут осуществляться два процесса, противоположно влияющих на формирование микроstructures сополимера: постепенная десорбция с поверхности матрицы (ведущая к росту  $K_m$ ) и селективная десорбция мономеров из объема пор матриц (понижающая величину  $K_m$ , т.е. проявление так называемого «эффекта губки»). В зависимости от соотношения размера пор полимерной матрицы и размеров молекул сомономеров возможно преобладание первого или второго процесса, что обуславливает изменение степени блочности образующегося сополимера. Использование полимерных матриц, имеющих различные физико-химические параметры частиц, открывает новые возможности синтеза сополимеров, поскольку позволяет изменять в желаемом направлении микроstructure формируемой цепи, а следовательно, и свойства образующегося продукта.

В частности, было установлено, что при синтезе сополиэфира из дихлорангидрида терефталевой кислоты, 2,2-бис(4-гидрокси-3-хлорфенил)пропана и гексаметиленгликоля в присутствии триэтиламина (бензол, 40°C) в зависимости от концентрации в реакционной смеси полифенилхиноксалина или сверхсшитого полистирола могут быть получены сополимеры различной микроstructures: блочной ( $0.3 < K_m < 1$ ) или статистической ( $K_m = 1$ ).<sup>58,59</sup> В табл. 3 в качестве примеров приведены данные о микроstructures ряда сополитерефталатов, полученных в присутствии различных полимерных матриц.

Таким образом, при использовании полимерных матриц в принципе можно ожидать проявления в поликонденсации таких эффектов, как изменение локальных концентраций функциональных групп реагирующих веществ и «эффекта губки» (первоначальная сорбция мономеров матрицей с последующей постепенной десорбцией по мере протекания реакции). Это обуславливает изменение активности функциональных групп, изменение конформации молекул, усиление взаимодействия образующихся макромолекул с матрицей.

Если кратко прогнозировать будущее матричной полиэтерификации, то представляется, что одно из ее направлений может быть связано с конформационной специфичностью данного процесса. Это позволило бы усовершенствовать микроstructure полимерной цепи, синтезировав конформационно-регулярные полимеры.

Полимерную матрицу применяли и для полициклоконденсации диангидридов тетракарбоновых кислот с диами-

нами.<sup>67</sup> В качестве матричных полимеров использовали аморфные, хорошо растворимые в органических растворителях и в реакционной среде кардовые полиимиды на основе пиромеллитового диангидрида и 3,3-бис(4-аминофенил)фталата, диангидрида дифенилоксид-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты и 9,9-бис(4-аминофенил)флуорена.

Целевыми полимерами являлись полиимиды на основе диангидрида дифенилоксид-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида или 5-амино-2-(4-аминофенил)бензоимидазола, а также полиимид пиромеллитового диангидрида и 9,9-бис(4-аминофенил)антрона, перерабатываемость которых из растворов в пленки или из расплавов в литьевые изделия затруднена (или практически невозможна) из-за их нерастворимости и высоких температур размягчения.

Последовательная полициклизация указанных мономеров в плавких каталитических средах, состоящих из *n*-нитротолуола (или дифенилсульфона) и бензойной кислоты и содержащих предварительно полученные в этой же реакционной среде матричные кардовые полиимиды, позволила получить новые полимерные системы. Они отличаются по структуре и свойствам (растворимость, теплостойкость, прочностные характеристики) от соответствующих кристаллических полиимидов, синтезированных традиционным методом, что расширяет возможности их переработки и практического использования. Полученные данные демонстрируют широкие возможности регулирования свойств этих полимер-полимерных систем. В результате такого синтеза должны образоваться сополимеры как блочной, так статистической структуры, хотя данное предположение нуждается в уточнении.

Отмечается, что несомненный интерес представляет расширение предмета этих исследований. В первую очередь следует обратить внимание на формирование систем из полимеров других классов и растворимых матричных полиимидов, а также на использование в качестве матриц других полимеров. Можно ожидать, что в таких системах удастся повлиять на скорость образования полимеров, их молекулярную массу, структуру, а также получать более тонкодисперсные и однородные продукты, а в ряде случаев — и молекулярные композиты. Таким образом открывается возможность улучшения свойств и перерабатываемости несовместимых или ограниченно совместимых полимеров по сравнению со смесями, получаемыми простым механическим смешиванием соответствующих компонентов.<sup>67</sup>

## 2. Поликонденсационно-полимеризационные системы

Хорошая растворимость полигетероариленов, имеющих в своей структуре кардовые и фторсодержащие группировки, не только в обычных органических растворителях, но и в ряде непредельных мономеров открыла интересную возможность создания новых поликонденсационно-полимеризационных систем. Радикальной полимеризацией и сополимеризацией (мет)акрилатов, фтор(мет)акрилатов, стирола, акрилонитрила и других полимеров в присутствии различных количеств полигетероариленов (кардовых и фторсодержащих полиимидов, полиарилатов и др.) синтезированы новые растворимые высокомолекулярные продукты.<sup>68–72</sup>

Совокупность полученных к настоящему времени результатов свидетельствует о том, что при радикальной полимеризации непредельных мономеров в присутствии растворимых полигетероариленов передача растущей цепи на бензольные ядра полигетероариленов не является единственным путем образования сополимеров.<sup>71</sup> Механизм образования таких конденсационно-полимеризационных сополимеров детально еще не установлен, однако важен сам факт их получения. Образующиеся сополимеры существенно

**Таблица 3.** Значения коэффициента микрогетерогенности сополитерефталатов, полученных в присутствии полимерных матриц (62 мас. % Et<sub>3</sub>N, бензол, 40°C).<sup>59</sup>

| Сомомеры | Матрица | $K_m$ |
|----------|---------|-------|
| ДХД–ГМГ  | ПФХО    | 1.11  |
| ДХД–ГМГ  | ПЭО     | 0.50  |
| ДХД–ГМГ  | ПС 10   | 0.89  |
| ДХД–ГМГ  | ПС 75   | 0.25  |
| ДМД–ГМГ  | ПС 10   | 0.92  |
| ДМД–ГМГ  | ПС 850  | 0.26  |
| ФФ–ДХД   | ПС 10   | 0.89  |
| ФФ–ДХД   | ПС 850  | 0.72  |

**Примечания.** Использованы следующие обозначения: ГМГ — гексаметиленгликоль, ДХД — 2,2-бис(4-гидрокси-3-хлорфенил)пропан, ДМД — 2,2-бис(4-гидрокси-3-метилфенил)пропан, ФФ — бис(4-гидроксифенил)флуорен, ПФХО — полифенилхиноксалин, ПС 10 — полистирол (размер пор 10–15 Å), ПС 75 — полистирол (размер пор 75–85 Å), ПЭО — полиэтиленоксид, ПС 850 — полистирол (размер пор 850–950 Å).



**Таблица 4.** Некоторые свойства полимерных систем, образующихся при полимеризации метилметакрилата в присутствии полиарилата 2,2-бис(4-гидроксифенил)гексафторпропана и терефталевой кислоты.<sup>70</sup>

| Концентрация полиарилата, мас. % | $\eta_{\text{лог}}$ , дл · г <sup>-1</sup> | $T_{\text{ст}}$ , °С | Свойства пленок |                   |                      |
|----------------------------------|--------------------------------------------|----------------------|-----------------|-------------------|----------------------|
|                                  |                                            |                      | $\sigma$ , МПа  | $\varepsilon$ , % | $E \cdot 10^3$ , МПа |
| 0                                | 3.85                                       | 110                  | 40              | 20                | 1.08                 |
| 4                                | 5.80                                       | 130                  | 60              | 4                 | 2.20                 |
| 100                              | 0.60                                       | 215                  | 55              | 75                | 1.83                 |

**Примечание.**  $\sigma$  — разрывное напряжение,  $\varepsilon$  — относительное удлинение,  $E$  — модуль упругости.

отличаются по растворимости, улучшенным термическим, механическим, термофрикционным и другим свойствам от соответствующих карбоцепных полимеров уже при незначительном содержании полигетероарилена<sup>69–71</sup> (табл. 4). Такие полимерные системы отличаются от исходных полигетероариленов лучшей растворимостью, а в отдельных случаях — и улучшенными прочностными свойствами.

В работе<sup>72</sup> показана принципиальная возможность анионной полимеризации  $\varepsilon$ -капролактама в присутствии ароматических полиимидов в качестве макромолекулярных активаторов анионной полимеризации капролактама. Вследствие участия в реакции пятичленных имидных циклов полигетероариленов открывается возможность получения новых поликонденсационно-полимеризационных систем: частично сшитых привитых сополимеров с улучшенными по сравнению с обычным поликапролактамом теплофизическими, трибологическими характеристиками и водостойкостью.

К такому «симбиозному» полимерообразованию можно отнести и создание новых полимерных систем на основе полигетероариленов и эпоксидных полимеров.<sup>73,74</sup> В частности, перспективным способом переработки кардовых полигетероариленов (например, полифенолфталеинтерефталата) в монолитные изделия является соединение их с эпоксидными олигомерами при умеренном нагревании. В результате химического взаимодействия эпоксиолигомера с полиарилатом, при котором происходит внедрение (с раскрытием) оксиранового цикла по сложноэфирной связи, образуется сетчатая система со специфическим комплексом свойств. Главное достоинство такой композиции — увеличение термостойкости по сравнению с традиционными композициями на основе олигоэпоксидов. Взаимодействие кардовых полиимидов с олигоэпоксидами способствует получению новых полимерных материалов с хорошими термическими, прочностными и электроизоляционными характеристиками.<sup>74</sup>

Это позволяет надеяться, что рассмотренные выше процессы могут быть перспективными с позиции направленного регулирования свойств как карбо-, так и гетерополимеров.

Рассмотренное выше полимерообразование целесообразно называть «симбиозным», поскольку реагирующие компоненты в конечном итоге дополняют полезные свойства друг друга. Однако, безусловно, это направление требует еще своего дальнейшего развития и совершенствования.

### 3. Варьирование химического строения мономеров

Быстрые темпы развития высокотехнологичных отраслей промышленности и их потребность в новых материалах ставят перед полимерной химией задачу создания высокомолекулярных соединений с такими специфическими свойствами, как термо- и теплостойкость, работоспособность в экстремальных условиях эксплуатации, при повышенных

нагрузках, фотохимическая стабильность, оптическая проводимость, пониженная диэлектрическая проницаемость и др. Многогранность и универсальность поликонденсации открывает возможности синтеза таких полимерных материалов. Как было отмечено выше, одним из путей макромолекулярного дизайна конденсационных полимеров является направленное варьирование структуры их полимерной цепи за счет использования мономеров соответствующего химического строения.

#### а. Полигетероарилены циклоцепного строения

Исследованию структуры полигетероариленов циклоцепного строения, обладающих ценным комплексом свойств, в последнее десятилетие уделяется большое внимание. Одна из наиболее актуальных проблем в этой области — получение модифицированных полигетероариленов, которые, в отличие от неплавких и нерастворимых полимеров, обладали бы лучшей растворимостью в органических растворителях, что способствует облегчению переработки их в изделия.

Эффективным путем улучшения растворимости различных полигетероариленов, как было показано в 1980-е и последующие годы, является введение в их состав кардовых группировок путем использования соответствующих мономеров.<sup>3,75</sup> Кроме того, улучшению растворимости полимеров способствует также наличие в их макромолекулах «шарнирных» звеньев, боковых групп, а также ассиметричность полимерной цепи.<sup>3,75,76</sup> Наиболее интересным представляется такое построение полимерной цепи, когда наряду с улучшением растворимости полимера удастся сохранить его высокие термические характеристики, а в ряде случаев — и придать определенные новые специфические свойства.

Для повышения растворимости, термопластичности, термоокислительной стабильности полигетероариленов циклоцепного строения оказалось перспективным введение в их макромолекулы фенильных заместителей.<sup>77</sup> Например, полимеры, синтезированные на основе диангидрида 5,6-дифенилбензол-1,2,3,4-тетракарбоновой кислоты, *n*- и *m*-фенилендиаминов или 4,4'-диаминодифенилоксида, размягчаются выше 400°С, температуры 5%-ного уменьшения их массы на воздухе составляют 487, 523 и 591°С соответственно. Такие полимеры растворимы в широком круге органических растворителей: *сим*-тетрахлорэтано (ТХЭ), *N*-МП, ДМСО, ДМА, ДМФА, *m*-крезоле.

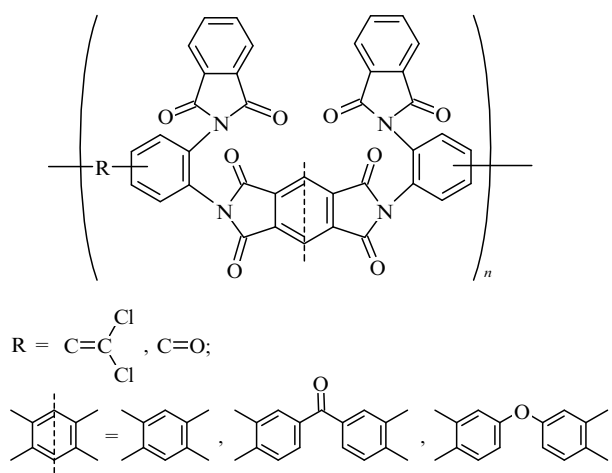
Новые растворимые фенилированные полиимиды синтезируются также на основе специально полученного для этих целей гексафенилзамещенного диангидрида (2,3,6-трифенил-4,5-дикарбоксифенил)бензофенона и различных ароматических диаминов. Эти полимеры аморфны, имеют температуру стеклования ( $T_{\text{ст}}$ ) 345–395°С, температуры их 10%-ной потери массы на воздухе составляют 565–624°С. Широкий интервал между температурами разложения и стеклования определяет возможность их успешной переработки прессованием. Из растворов полимеров образуются прочные пленки, их диэлектрические константы варьируются в пределах 2.72–3.00.<sup>78</sup> Из диангидрида 1,4-бис[2,3,4,5-тетрафенил-6-(1,8-дикарбокси-4-нафтил)фенил]бензола синтезированы растворимые термостойкие полинафтилимид (на основе бензидина) и так называемый полинафтоилбензимидазол (на основе 3,3',4,4'-тетрааминобифенила) с высокой эффективностью люминесценции, обусловленной этими ароматическими группами.<sup>79</sup> Осуществлен также синтез метокси- и феноксизамещенных полиимидов на основе 3,5-диаминоанизола,<sup>80</sup> 3-амино-5-(4-аминофеноксидифенилового эфира,<sup>81</sup> 3,5-диаминодифенилоксида<sup>82</sup> и диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот.

Феноксизамещенные полиимиды по сравнению с метокси- и незаменными аналогами в большинстве слу-

чаев характеризуются более хорошей растворимостью. Наилучшая растворимость свойственна феноксизамещенному полиимиду, содержащему в своем составе гексафторизопропилиденные группы.<sup>82</sup> Феноксизамещенные полиимиды на основе диангидридов тетракарбоновых кислот с «шарнирными» группами также хорошо растворимы в обычных органических растворителях. Они характеризуются большим интервалом между температурами деструкции и стеклования при сохранении высокой термостойкости.<sup>83</sup> На основе феноксизамещенных диаминов также синтезированы полинафтилимиды и полипериленимиды с улучшенной растворимостью.<sup>84</sup>

Взаимодействием 2,6-диамино-4-гидрокситолуола, бис-(3,5-диамино-4-гидроксифенил)оксида с диангидридами тетракарбоновых кислот получены новые растворимые гидроксисодержащие полиимиды с хорошими термическими характеристиками. Такие полиимиды способны к дальнейшей химической модификации: например, под действием акрилоилхлоридов они образуют фоточувствительные полимеры.<sup>85, 86</sup> Растворимые пленкообразующие серосодержащие полиимиды<sup>87–89</sup> синтезированы на основе ароматических диаминов с фенилсульфонильной, фенилсульфидной, бензотиазол-2-илсульфидной группами.

Интересная химическая модификация полиимидов была осуществлена путем включения в их состав фталимидных боковых фрагментов. Эти полимеры синтезировали на основе бис(фталевых ангидридов), бис(*o*-фенилендиаминов) и производных хлорала, с последующим взаимодействием полученных полимеров с фталевым ангидридом.<sup>90</sup>



Полиимиды такого строения хорошо растворимы в органических растворителях, имеют высокие термические характеристики и хорошую огнестойкость. Полимеры с 1,1-дихлорэтиленовыми группами способны структурироваться при термообработке, становясь при этом нерастворимыми.

Полиимиды с фталимидными заместителями были получены также на основе 2,4-диамино-6-фталимидотолуола и бисфталевых ангидридов,<sup>91</sup> а также из 2,4,6-триаминотолуола путем последовательной обработки его вначале эквимольным количеством фталевого ангидрида, а затем эквимольным количеством бисфталевого ангидрида.<sup>92</sup> Все модифицированные таким образом полимеры хорошо растворимы в N-МП, ДМФА, смеси ТХЭ с фенолом. Температуры их размягчения составляют 270–360°C, а температуры 10%-ной потери массы — 400–450°C.

Наличие боковых функциональных заместителей положительно сказывается на свойствах и других полигетероариленов циклоцепного строения. Например, полихиноксалины с диарилэфирными заместителями<sup>93, 94</sup> сочетают хорошую перерабатываемость с высокой термостойкостью и имеют пониженную (по сравнению с фенилхиноксалином) диэлектрическую проницаемость.<sup>94</sup>

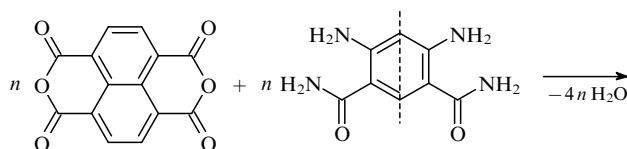
Положительно влияет на свойства полигетероариленов различного строения и наличие в их составе фторсодержащих групп: трифторметильных, гексафторизопропилиденных, трифторметилфеноксидных и др.<sup>95–102</sup> Так, полиимиды на основе 2,2-бис[4-(3,4-дикарбоксифенокси)фенил]гексафторпропана и ароматических диаминов<sup>87</sup> хорошо растворимы не только в *m*-крезоле, но и в хлороформе, метилхлориде, ДМФА, ДМА, N-МП. Температуры их размягчения составляют 200–220°C, а температуры 5%-ного уменьшения массы на воздухе — около 500°C. Они легко перерабатываются литьевым прессованием, экструзией и из раствора, образуя соответственно прочные монолитные изделия и пленки. Фенилзамещенные полиимиды 4,4'-бис[тетрафенил(4,5-дикарбокси-1-нафтил)фенил]бензофенона, содержащие трифторметильные и гексафторизопропилиденные группы, помимо растворимости, высокой тепло- и термостойкости, прочности, облегченной перерабатываемости, характеризуются низкими значениями диэлектрической постоянной (2.85 и 2.8 соответственно).<sup>96</sup>

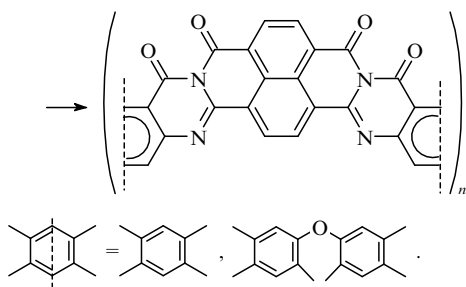
Имеются данные, что при переходе к фторзамещенным производным полиимидов изменяется электрическая проводимость этих полимеров. Так, замещение фтором четырех атомов водорода в бензольных ядрах полиимидов снижает диэлектрическую проницаемость, а замещение одного атома повышает ее.<sup>100</sup> Замена метильной группы на трифторметильную приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости. Авторы этой работы также отмечают, что диэлектрическая проницаемость фторсодержащих полиимидов составляет 2.58–2.85, в то время как у обычных полиимидов она равна 2.9–3.4.

Поиск путей получения перспективных для микроэлектроники полимерных материалов с низкой диэлектрической проницаемостью является одной из актуальных задач полимерной химии последнего десятилетия. В недавно опубликованном обзоре<sup>98</sup> рассмотрены основные подходы к созданию полимерных пленочных материалов с пониженной диэлектрической проницаемостью на основе различных конденсационных полимеров. Согласно компьютерным прогнозам,<sup>101</sup> значительный прогресс в этой области может быть связан с фенилированными полифениленами, свободными от полярных групп. На основе различных модификаций таких полимеров, возможно, удастся получить материалы с диэлектрическими постоянными 2.50–2.60.

В последние годы значительные успехи достигнуты также в области синтеза растворимых полинафтил- и полипериленимидов с шестизвенными имидными циклами. Эти полимерные системы обладают высокими термическими характеристиками, хемостойкостью, оптической проводимостью и необычными электрографическими свойствами; легко перерабатываются в изделия традиционными методами.<sup>103</sup>

Наряду с широкими возможностями химической модификации известных классов полигетероариленов циклоцепного строения за счет видоизменения бокового обрамления их полимерных цепей предпринимаются попытки модифицировать полимеры и путем образования новых гетероциклов в полимерной цепи. Например, использование для синтеза полимеров биснафталевых ангидридов и бисантраминаминов позволило получить термостойкие полигетероарилены нового класса — полинафтолиленхинозолы, содержащие шестичленные гетероциклы.<sup>104</sup>





На свойства полигетероариленов циклоцепного строения сильно влияет состав основной полимерной цепи, определяющий ее жесткость и гибкость.<sup>105</sup> Конструирование полимерных цепей с большой термодинамической жесткостью (с максимально выпрямленными полимерными цепями) обусловлено стремлением создать термостойкие, высокопрочные, высокомолекулярные материалы. Интересен в этом отношении жесткоцепной (сегмент Куна равен  $320 \cdot 10^{-8}$  см) высокомолекулярный ( $M = 1\,200\,000$ ) полинафтоиленимидобензоимидазол **3** (см. выше).

Изотропные пленки этого полимера, получившие название «иплон», характеризуются уникальными деформационными свойствами: разрывное напряжение  $\sigma = 4700$  кгс·см<sup>-2</sup> при относительном удлинении  $\varepsilon = 40\%$  и модуле упругости  $E = 46\,000$  кгс·см<sup>-2</sup> (см.<sup>106</sup>). Их ориентацией (60%) получены анизотропные пленки с  $\sigma = 9300$  кгс·см<sup>-2</sup>,  $\varepsilon = 10\%$  и  $E = 200\,000$  кгс·см<sup>-2</sup>.

По этим показателям «иплон» не имеет аналогов среди гетероциклических некомпозиционных полимерных материалов. Намечались пути дальнейшего повышения прочностных показателей пленок полинафтоиленимидобензоазолов за счет дополнительного включения в их полимерную цепь жестких стержнеобразных фрагментов. С этой целью синтезированы сополимеры на основе диангида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты, 5-амино-2-(4-аминофенил)бензоимидазола и стержнеобразных ароматических диаминов.<sup>107</sup> Так, прочность на разрыв ориентированных пленок такого сополимера, полученного с использованием 4,4'-диаминодифенила (30 мол.%), достигает  $1.5 \cdot 10^4$  кгс·см<sup>-2</sup> при модуле упругости  $38 \cdot 10^4$  кгс·см<sup>-2</sup>.

Перспективными материалами, обладающими улучшенными физико-механическими показателями, являются молекулярные композиты. Они состоят из смеси жесткоцепного и гибкоцепного полимеров. Первый играет роль армирующего наполнителя, диспергированного на молекулярном уровне в гибкоцепном полимере, который представляет собой непрерывную матрицу. Отмечается, что микроструктуру такой полимерной системы можно тонко (по сравнению с механической смесью полимеров) регулировать за счет синтеза

блочных молекулярных композитов соответствующего строения. Для этой цели были синтезированы,<sup>108</sup> в частности, блок-сополимеры на основе жесткоцепного полинафтоиленимидобензоимидазола с сегментом Куна  $320 \cdot 10^{-8}$  см и гибкоцепного полинафтоиленимидобензоимидазола (сегмент Куна равен  $50 \cdot 10^{-8}$  см) (схема 2). Эти полимеры характеризуются высокими физико-механическими показателями ( $\sigma = 4100$  кгс·см<sup>-2</sup>,  $\varepsilon \approx 20\%$ ,  $E = 82\,000$  кгс·см<sup>-2</sup>). С помощью электронной микроскопии установлено армирование на молекулярном уровне гибкой матрицы жесткоцепным блоком. Подробные сведения о молекулярных композитах на основе жесткоцепных полибензобис(азолов) обобщены в обзоре<sup>109</sup>. Авторы отмечают, что эти композиты являются наиболее перспективными материалами для использования в областях, где необходим малый вес композита, его высокая прочность, термо- и хемостойкость, прозрачность к радиолучению.

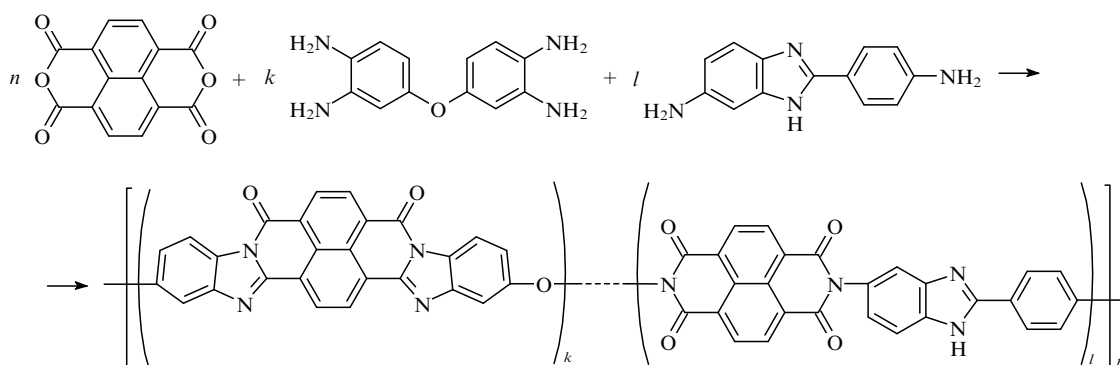
В ряде работ последнего десятилетия отражены свойства полигетероариленов циклоцепного строения и различные аспекты их практического использования в качестве антифрикционных самосмазывающихся пластмасс, композиционных материалов, пленочных, мембранных, пеноматериалов, волокон, волноводов, адгезивов, фоторезистов и т.д. в самых разнообразных отраслях современной техники.<sup>3, 77, 79, 98, 103, 104, 109–115</sup>

## 6. Полиарилены

Большое внимание привлекают исследования последнего десятилетия в области синтеза и химической модификации полиариленов,<sup>116–119</sup> полиариленилинов, полиариленилинов.<sup>30–32, 120–124</sup> В частности, гомоконденсацией 2,5-дифенил-3,4-бис[4-(фенилэтинил)фенил]циклопентадиенона по реакции Дильса–Альдера получен высокоразветвленный тепло- и термостойкий полифенилен с  $M_w$  160 000, хорошо растворимый в органических растворителях.<sup>116</sup> Полициклоконденсацией 4,4'-бис(4-ацетилфенокси)дифенилсульфона синтезированы полифенилены с аценафтильными группами. Последующее их дегидрирование до аценафтильных фрагментов привело к структурированию полимера. В работе<sup>113</sup> отмечается перспективность использования полимеров с реакционноспособными аценафтиленовыми группами для создания тепло- и термостойких пластмасс.

В условиях реакции Дильса–Альдера получены гексафторизопропилиденсодержащие фенилзамещенные полифенилены, сочетающие высокую термостойкость с растворимостью в органических растворителях и имеющие низкие диэлектрические постоянные.<sup>119</sup> На основе диэтиларенов и толанов, содержащих фенилированные циклопентадиеновые заместители,<sup>120–122</sup> и других подобных исходных соединений<sup>123, 124</sup> в аналогичных условиях синтезирована серия тер-

Схема 2



мостойких термореактивных фенилированных полифениленов с ацетиленовыми звеньями. Некоторые представители этого класса хорошо растворимы в органических растворителях, имеют низкие диэлектрические постоянные<sup>120</sup> и обнаруживают сильную флуоресценцию.<sup>121</sup>

Синтез полисопряженных полимеров типа полиариленилениленов был осуществлен взаимодействием соответствующих дибромариленов и диэтиларенов в присутствии комплексов палладия или никеля.<sup>30–32</sup> Максимумы флуоресценции полученных полимеров находятся в областях от желтой до синей.

Выполнен ряд исследований по изучению различных физических характеристик фенилзамещенных полифениленов: электрического двойного лучепреломления,<sup>125</sup> гидродинамических, оптических и конформационных свойств,<sup>126</sup> радиационной электропроводности.<sup>127</sup> Несомненно, это интересное направление требует дальнейшего совершенствования процессов синтеза полимеров с высокими молекулярными массами и углубленного изучения их специфических свойств.

Успешное развитие исследований по синтезу рассмотренных выше конденсационных полимеров не было бы возможным без должного развития химии соответствующих мономеров на доступной сырьевой базе. Таким исходным сырьем оказались 2,4,6-тринитротолуол и хлораль. Так, для получения полигетероариленов циклоцепного строения с метокси-, фторметокси-, фенокси-, гидрокси-, серосодержащими и другими боковыми группами из 2,4,6-тринитротолуола были синтезированы соответствующие ароматические диамины.<sup>80, 82, 83, 87–89</sup> Разнообразные полиариленилены стали доступными благодаря дигалогенариленам, синтез которых был разработан на основе хлоралья.<sup>33, 128, 129</sup>

### в. Полиарилениленилы

В настоящее время выполнен цикл исследований по направленному конструированию полимерной цепи полиарилениленилов. Эти полимеры привлекают к себе большое внимание, начиная с 1960–1970-х гг., и рассматриваются как перспективные термопласты благодаря высокой термостойкости и целому комплексу ценных конструкционных свойств.<sup>130</sup> Однако они недостаточно термостойки, в связи с чем возникла необходимость их дальнейшей модификации. Актуальным является также изучение основных закономерностей их образования и влияния молекулярной массы (т.е. длины полимерной цепи) на физико-механические свойства.

Синтез полиарилениленилов чаще всего осуществляют реакцией нуклеофильного замещения дигалогенариленов с фенолятами щелочных металлов или реакцией электрофильного замещения (например, взаимодействием дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот с диарилowymi эфирами в сильноокислительной среде). Выполненное недавно детальное исследование<sup>131</sup> синтеза полиарилениленилов из 4,4'-дифтор- или 4,4'-дихлорбензофенона и бисфенолятов кардового типа (фенолфталеина, фенолфлуорена, фенолантрона, анилида фенолфталеина) существенно расширило

представления о закономерностях этого поликонденсационного процесса, позволило его оптимизировать и оценить влияние химического строения мономеров на свойства полимеров, а также открыло возможность получения полимеров с регулируемой молекулярной массой от 10 000 до 100 000 и выше.<sup>131</sup>

При введении в макромолекулы объемных кардовых группировок существенно повышается их термостойкость: температуры стеклования приведенных выше полимеров составляют 230–240°C. Эти полимеры аморфны, хорошо растворимы, термостойки. Наличие в их составе кардовых группировок способствует также повышению прочности и увеличению модуля упругости пленочных материалов на их основе.<sup>132</sup> Физико-механические свойства полимера, полученного из фенолфталеина и 4,4'-дифторбензофенона, практически не изменяются, начиная с  $M = 40\,000–60\,000$ . В области этих молекулярных масс полиэфиркетоны легко формируются из расплава благодаря хорошей текучести. Из таких полимеров литьем под давлением получены ненаполненные монолитные материалы, стекло- и углепластики с уникально высокой удельной ударной вязкостью. Так, ударная вязкость ненаполненного образца без надреза составляла  $92\text{ кДж}\cdot\text{м}^{-2}$ .

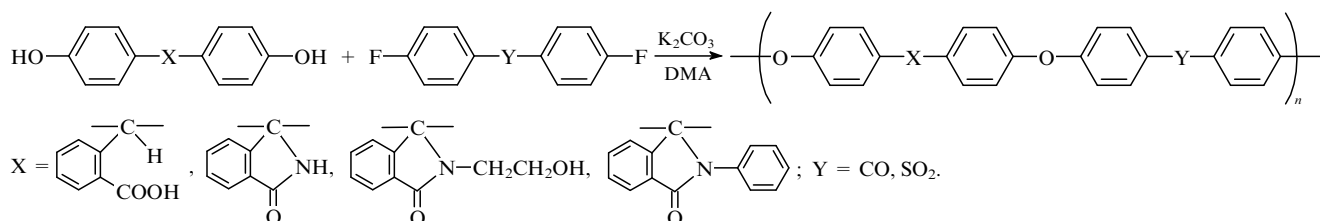
Фталидные группировки в полиарилениленилы были введены и нетрадиционным методом — при использовании в качестве мономера специально синтезированного высоко-реакционноспособного дифторпроизводного (3,3-бис[4-(4-фторбензоил)фенил]фталида).<sup>133</sup> Из этого соединения и фенолятов различных бисфенолов синтезированы новые полиарилениленилы с температурами размягчения до 250°C. Отмечается, что монолитные образцы кардовых сополиарилениленилов с фрагментами 2,2-бис(4-гидрокси-фенил)пропана имеют уникально высокую ударную вязкость с надрезом (до  $44\text{ кДж}\cdot\text{м}^{-2}$ ).<sup>134</sup>

Получены также кардовые сополиарилениленилы, способные к кристаллизации, что обеспечивается сочетанием в них фрагментов кардовых бисфенолов и гидрохинона (или 4,4'-дигидроксибифенила).<sup>135, 136</sup> Их температуры стеклования достигают 250°C, а температуры плавления лежат в интервале 300–350°C.

Дальнейшие перспективы в области химии рассматриваемых полимеров связаны с включением в состав их полимерных цепей реакционноспособных групп.<sup>137–145</sup> С этой целью разрабатываются способы получения исходных мономеров, содержащих различные функциональные группы (карбоксильную, спиртовую, фталимидную).<sup>137–139</sup> На основе таких мономеров были синтезированы полиарилениленилы с боковыми группами, позволяющими проводить их дальнейшие химические превращения (схема 3).

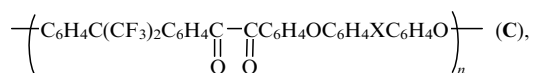
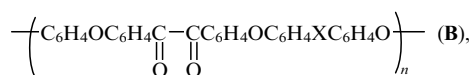
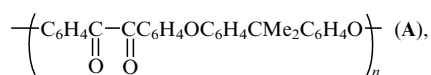
Полученные полимеры имеют высокие температуры размягчения (до 260–290°C). Производные со свободными карбоксильными группами растворимы в ДМА, пиридине, циклогексаноне, ТГФ, диоксане, но нерастворимы в хлорированных углеводородах. Отмечается, что круг растворителей этих полимеров расширяется за счет включения в их число неполярных или малополярных растворителей благо-

Схема 3



даря способности к образованию водородных связей, а также внутри- и межмолекулярным взаимодействиям.<sup>140</sup> Такие полиариленафты со свободными карбоксильными группами могут представлять интерес в качестве полиэлектролитов и полимерных композитов.<sup>139</sup>

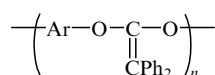
Использование в качестве мономеров дифторариленов, содержащих фрагменты  $\alpha$ -дикетона, открыло возможность синтеза соответствующих полиариленафтиркетонов:<sup>26, 140–143</sup>



X = CMe<sub>2</sub>, C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и др.

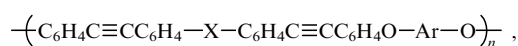
Температуры стеклования полимеров **B** и **C** варьируются в пределах 165–245°C, температуры 10%-ной потери массы на воздухе около 460–540°C, диэлектрические постоянные 2.90–3.25, эти полимеры растворимы в органических растворителях.<sup>142, 143</sup> Наличие в макромолекулах фрагментов  $\alpha$ -дикетонных открывает возможность их дальнейшего превращения, например в линейные полимеры с хиноксалиновыми и триазиновыми фрагментами, а также в шитые полимерные структуры с хиноксалиновыми фрагментами между цепями. При этом можно ожидать повышения термических и механических характеристик конечных полимеров по сравнению с исходными.

Химическая модификация полиариленафтиров возможна и при включение в их состав двойных связей и ацетиленовых групп. Взаимодействием 1,1-дихлор-2,2-дифенилэтилена с бисфенолами синтезированы олигомеры общей формулы



Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CMe<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,

перспективные в качестве терморезистивных и огнестойких конструкционных материалов.<sup>144</sup> Поликонденсацией различных бисфенолов и дифторариленов с ацетиленовыми группами получены ненасыщенные полиариленафтиркетоны<sup>145</sup>



X = CO, COCO; Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CMe<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CMePhC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> и др.,

термообработка которых сопровождается структурированием по тройным связям с повышением их термических характеристик.

Таким образом, область исследования полиариленафтиров успешно развивается как по пути совершенствования процесса их синтеза, так и в направлении создания новых перспективных полимерных структур. Продолжается также поиск новых активаторов электрофильных мономеров, используемых в синтезе полиариленафтироксинов. Например, содержащиеся в молекуле дигалогенариленов ациклические и гетероциклические группы способны активировать атомы галогена. Это направление исследований перспективно как для оптимизации нуклеофильного замещения, так и для получения новых полимерных структур с ценным комплексом свойств, что подробно рассмотрено в специальном обзоре<sup>146</sup>.

## IV. Заключение

Из-за ограниченности объема настоящего обзора не было возможности остановиться на всех новых достижениях поликонденсации и на всех новых полимерах, синтезируемых этим методом, поскольку такие примеры очень многочисленны. В частности, успехи в области карборансодержащих,<sup>147</sup> серосодержащих<sup>148</sup> конденсационных полимеров, полиорганосфосфазенов<sup>149, 150</sup> уже нашли отражение в недавно опубликованных обзорах. Отметим еще одно очень перспективное направление, успешно развиваемое в последнее десятилетие, — это исследования по созданию и изучению высоко-разветвленных дендритных полимеров, подробному обсуждению которых посвящены специальные обзоры<sup>151, 152</sup>.

В целом же можно заключить, что область исследования поликонденсации по-прежнему многогранна и продолжает интенсивно развиваться по пути поиска новых полимерообразующих реакций, способов макромолекулярного дизайна в поликонденсационных процессах, направленного конструирования полимерных цепей перспективных классов полимеров для придания им желаемого комплекса свойств, а также по пути разработки новых полимерных систем. Есть все основания полагать, что в будущем нам предстоит узнать еще много интересного в этой области полимерной химии.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-03-07011).

## Литература

1. J.Gay-Lussak, J.Pelouze. *Annalen*, **7**, 40 (1833)
2. Y.Imai. In *Polymer Science Contemporary Themes. Vol. 1*. McGraw-Hill, New Delhi, 1991. P. 3
3. S.V.Vinogradova, V.A.Vasnev. *Chem. Rev. Harwood Acad. Publ., Pt. 2*, **21**, 1 (1995)
4. А.Л.Русанов, И.А.Хотина. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **36**, 1399 (1994)
5. R.J.Perry, S.R.Turner, R.W.Blevins. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **33**, 491 (1992)
6. Y.Imai. *Chem.-Tech. (Heidelberg)*, **21**, 560 (1991)
7. M.Yoneyama, M.Kakimoto, Y.Imai. *Macromolecules*, **22**, 2593 (1989)
8. M.Yoneyama, M.Kakimoto, Y.Imai. *Macromolecules*, **22**, 4152 (1989)
9. M.Yoneyama, M.Kakimoto, Y.Imai. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **27**, 1985 (1989)
10. R.J.Perry, S.R.Turner, R.W.Blevins, B.D.Wilson. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **35**, 706 (1994)
11. R.J.Perry, S.R.Turner. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **54/55**, 159 (1992)
12. R.J.Perry, S.R.Turner, R.W.Blevins. *Macromolecules*, **28**, 2607 (1995)
13. С.Н.Салазкин, С.Р.Рафиков, Г.А.Толстиков, М.Г.Золотухин. *Докл. АН СССР*, **262**, 355 (1982)
14. С.Н.Салазкин. В кн. *V Всероссийская конф. «Конденсационные полимеры: синтез, структура, свойства»*. Москва, 1999. П-3
15. М.Г.Золотухин, В.А.Ковардаков, С.Н.Салазкин, С.Р.Рафиков. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **41**, 1984 (1999)
16. В.А.Крайкин, З.Н.Мусина, Э.А.Седова, Ю.И.Позин, С.Н.Салазкин, Ю.Б.Монаков. *Докл. АН*, **373**, 635 (2000)
17. В.А.Крайкин, С.К.Беленькая, Ф.Г.Валямова, С.Н.Салазкин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **41**, 1655 (1999)
18. С.Н.Салазкин, С.К.Беленькая, З.Г.Земскова, М.Е.Шуманский, Ш.С.Ахметзянов, В.А.Крайкин. *Докл. АН*, **357**, 68 (1997)
19. В.Г.Васильев, Г.Г.Никифорова, Л.З.Роговина, Л.В.Дубровина, Т.П.Брагина, Л.И.Комарова, Г.И.Тимофеева, М.И.Бузин, С.Н.Салазкин, В.В.Шапошникова, В.С.Папков. *Докл. АН*, **382**, 649 (2002)

20. D.M.White, T.Takekoshi, F.J.Williams, H.M.Relles, P.E. Donahul, H.J.Klopfer, G.R.Loucks, J.S.Manello, R.O.Matthews, R.W.Schluez. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1635 (1981)
21. W.Sederel. *Kunststoffe*, **76**, 905 (1986)
22. I.W.Serfary. In *Engineering Thermoplastics: Properties and Applications*. (Ed. J.M.Margolis). Marcel Dekker, New York, 1985. P. 283
23. Н.В.Кэган. In *Fundamental and Technological Aspects of Organo-f-element Chemistry*. Reidel, Boston, 1985. P. 49
24. P.Girard, R.Coffinal, Н.В.Кэган. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 3959 (1981)
25. Н.Е.Брандукова, Я.С.Выгодский, С.В.Виноградова. *Успехи химии*, **63**, 361 (1994)
26. Н.Е.Брандукова, Я.С.Выгодский, С.В.Виноградова, Н.Рабач. *Acta Polym.*, **42**, 82 (1991)
27. Н.Е.Брандукова, Я.С.Выгодский, Т.В.Стрелкова. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **38**, 1803 (1996)
28. Н.Е.Брандукова, Я.С.Выгодский, С.В.Виноградова. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **36**, 10 (1994)
29. О.А.Платонова, М.В.Серегина, Л.М.Бронштейн, П.М.Валецкий, М.Г.Езерницкая, И.Я.Яновская, Я.С.Выгодский, Н.Е.Брандукова. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **38**, 1619 (1996)
30. А.Л.Русанов, И.А.Хотина, М.М.Бегретов, М.Л.Кештов, А.И.Ковалев, Г.И.Тимофеева. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **40**, 909 (1998)
31. S.Destri, W.Porzio, I.A.Khotina, C. Botta, R.Consonni. *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 2572 (2001)
32. И.А.Хотина, М.Л.Кештов, S.Destri, W.Porzio, А.Л.Русанов. В кн. *V Всероссийская конф. «Конденсационные полимеры: синтез, структура, свойства»*. Москва, 1999. П-6
33. А.Л.Русанов, М.Л.Кештов, М.М.Бегретов, И.А.Хотина, А.К.Микитаев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1229 (1996)
34. И.А.Хотина, М.М.Тепляков, А.Л.Русанов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 447 (1994)
35. J.S.Moore, Z.Xu. *Macromolecules*, **24**, 5893 (1991)
36. T.Yamamoto, K.Honada, N.Ooba, S.Tomaru. *Macromolecules*, **31**, 7 (1998)
37. W.-K.Chan, L.Yu. *Macromolecules*, **28**, 6410 (1995)
38. A.Helber, H.-Y.Brouwer, D.-J.Scheer. *Macromolecules*, **28**, 4525 (1995)
39. M.Jikei, Y.Ishida, Y.Seo, M.Kakimoto, Y.Imai. *Macromolecules*, **28**, 7924 (1995)
40. Z.Bao, Y.Chen, R.Cai, L.Yu. *Macromolecules*, **26**, 5281 (1993)
41. А.Л.Русанов, И.А.Хотина. *Успехи химии*, **65**, 852 (1996)
42. K.Kondo, M.Okuda, T.Fujitani. *Macromolecules*, **26**, 7382 (1993)
43. I.A.Khotina, V.A.Izumrudov, N.V.Tchebotareva, A.L.Rusanov. *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 2360 (2001)
44. J.L.Kendall, D.A.Canelas, J.L.Young, J.M.De Simone. *Chem. Rev.*, **99**, 543 (1999)
45. T.Welton. *Chem. Rev.*, **99**, 2071 (1999)
46. Я.С.Выгодский, Е.И.Лозинская, А.С.Шаплов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. С*, **43**, 2350 (2001)
47. Э.Е.Саид-Галиев, Я.С.Выгодский, Л.Н.Никитин, Р.А.Винокур, М.О.Галямов, А.Р.Хохлов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **43**, 1434 (2001)
48. Я.С.Выгодский, Е.И.Лозинская, А.С.Шаплов. *Докл. АН*, **381**, 634 (2001)
49. Ya.S.Vygodskii, E.I.Loizinskaya, A.S.Shaplov. *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 676 (2002)
50. V.A.Vasnev, S.I.Kuchanov. In *Advances in Polymer Chemistry*. (Ed. V.V.Korshak). Mir, Moscow, 1986. P. 117
51. K.R.Papava, V.A.Vasnev, S.V.Vinogradova, G.D.Markova. *Acta Polym.*, **42**, 91 (1991)
52. S.V.Vinogradova, V.A.Vasnev. *Chem. Rev. Harwood Acad. Publ., Pt. 1*, **21**, 1 (1995)
53. В.А.Васнев, С.В.Виноградова, Г.Д.Маркова, В.Ю.Войтекунас. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **39**, 412 (1997)
54. Э.А.Турска. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **15**, 313 (1973)
55. J.Preston, W.Black, J.Hofferbert. *J. Macromol. Sci. Chem.*, **7A**, 119 (1973)
56. V.N.Ignatov, A.I.Kuznetsov, V.A.Vasnev, I.A.Gribova, S.V.Vinogradova, G.I.Gureeva, B.D.Lavrukhin, A.P.Krasnov. *Macromolecules*, **25**, 1652 (1992)
57. A.I.Kuznetsov, V.A.Vasnev, I.A.Gribova, A.P.Krasnov, G.I.Gureeva, V.N.Ignatov. *Polymer Yearbook. Vol. 14*. (Ed. R.A.Pethrick). Gordon and Breach, London, 1997. P. 33
58. В.В.Истратов, В.А.Васнев, А.И.Тарасов, С.В.Виноградова. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **44**, 357 (2002)
59. В.В.Истратов, В.А.Васнев, А.И.Тарасов, С.В.Виноградова. *Рос. хим. журн.*, **45**, 1628 (2001)
60. В.В.Истратов, В.А.Васнев, А.И.Тарасов, О.С.Копысова. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **43**, 616 (2001)
61. С.С.Иванчев, А.В.Дмитриенко. *Успехи химии*, **51**, 1178 (1982)
62. М.Т.Брык, А.Ф.Бурбан. *Успехи химии*, **58**, 664 (1989)
63. М.Т.Брык, И.А.Варавко, О.Д.Куриленко. *Укр. хим. журн.*, **41**, 1080 (1975)
64. Т.Э.Липатова. *Композиционные полимерные материалы*. (Под ред. Ю.С.Липатова). Наукова думка, Киев, 1975
65. Е.Б.Тростянская, А.М.Пойманов, Е.Ф.Носов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **15**, 1080 (1973)
66. В.А.Васнев, С.В.Виноградова. *Успехи химии*, **48**, 30 (1979)
67. Я.С.Выгодский, Н.А.Чурочкина, С.В.Лавров, Б.В.Котов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **41**, 1557 (1999)
68. Я.С.Выгодский, А.П.Краснов, Л.С.Федорова, А.А.Сахарова, О.В.Афоничева, И.О.Волков. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **41**, 74 (1999)
69. Я.С.Выгодский, А.А.Сахарова, А.М.Матиева. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **42**, 538 (2000)
70. Я.С.Выгодский, Т.В.Волкова, А.А.Сахарова, Д.А.Сапожников, А.М.Матиева. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **44**, 2096 (2002)
71. Ya.S.Vygodskii, A.M.Matieva, A.A.Sakharova, D.F.Sapozhnikov, T.V.Volkova. *High Perform. Polym.*, **13** (Spec. Issue), 317 (2001)
72. Я.С.Выгодский, Т.В.Волкова, Т.А.Баталова, Д.А.Сапожников, И.И.Дубовик, Л.А.Чекулаева. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **45**, 188 (2003)
73. Л.И.Комарова, С.Н.Салазкин, Я.С.Выгодский, С.В.Виноградова. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **32**, 1571 (1990)
74. Я.С.Выгодский, Л.И.Комарова, Ю.В.Антипов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **37**, 197 (1995)
75. С.В.Виноградова, В.А.Васнев, Я.С.Выгодский. *Успехи химии*, **65**, 266 (1996)
76. А.А.Аскадский. *Структура и свойства термостойких полимеров*. Химия, Москва, 1981
77. Z.Y.Wang, Y.Qi. *Macromolecules*, **28**, 4207 (1995)
78. М.Л.Кештов, А.Л.Русанов, А.Р.Хохлов, В.В.Киреев, А.А.Кириллов, С.В.Кештова, F.W.Harris. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **43**, 547 (2001)
79. И.А.Хотина, С.В.Толкачев, А.Л.Русанов, П.М.Валецкий. *Докл. АН*, **389**, 648 (2003)
80. А.Л.Русанов, Л.Г.Комарова, А.М.Трушин, С.А.Шевелев, М.Д.Дутов, О.В.Серушкина, А.М.Андреевская. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **35**, 883 (1993)
81. А.Л.Русанов, Л.Г.Комарова, М.П.Пригожина, Т.С.Шевелева, А.А.Аскадский, С.А.Шевелев, М.Д.Дутов, И.А.Вацадзе. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **38**, 2060 (1996)
82. А.Л.Русанов, Л.Г.Комарова, М.П.Пригожина, Т.С.Шевелева, А.А.Аскадский, К.А.Бычко, С.А.Шевелев, М.А.Дутов, И.А.Вацадзе, О.В.Серушкина. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **38**, 1462 (1996)
83. А.Л.Русанов, Л.Г.Комарова, М.П.Пригожина, Т.С.Шевелева, А.А.Еськов, С.А.Шевелев, М.Д.Дутов, И.А.Вацадзе. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **39**, 1701 (1997)
84. А.Л.Русанов, Е.Г.Бульчева, Л.Б.Елшина, С.А.Шевелев, М.Д.Дутов, И.А.Вацадзе. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **42**, 2082 (2000)

85. А.Л.Русанов, Л.Г.Комарова, М.П.Пригожина, С.А.Шевелев, А.Х.Шахнес, С.С.Воробьев. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **43**, 1430 (2001)
86. В.Ю.Войтекунас, Л.Г.Комарова, М.Аbadie, А.Л.Русанов, М.П.Пригожина. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **44**, 768 (2002)
87. А.Л.Русанов, Л.Г.Комарова, М.П.Пригожина, С.А.Шевелев, М.Д.Дутов, О.В.Серушкина. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **44**, 2039 (2002)
88. А.Л.Русанов, М.П.Пригожина, Л.Г.Комарова, Т.С.Шевелева, С.А.Шевелев, М.Д.Дутов, О.В.Серушкина. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **41**, 70 (1999)
89. А.Л.Русанов, Л.Г.Комарова, М.П.Пригожина, С.А.Шевелев, М.Д.Дутов, О.В.Серушкина. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **42**, 705 (2000)
90. М.Л.Кештов, Ю.Н.Маргалитадзе, Л.Х.Плиева, З.Б.Шифрина, А.Л.Русанов, А.К.Микитаев. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **38**, 1066 (1996)
91. А.Л.Русанов, Л.Г.Комарова, М.П.Пригожина, С.А.Шевелев, В.И.Гулевская, А.Х.Шахнес, Е.Ф.Литвин, Л.М.Козлова, В.З.Шарф. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **44**, 1276 (2002)
92. А.Л.Русанов, Л.Г.Комарова, М.П.Пригожина. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **44**, 2228 (2002)
93. А.Л.Русанов, М.Л.Кештов, Н.М.Беломоина, О.Н.Будылина, А.К.Микитаев, Ф.Мерсер. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **38**, 1797 (1996)
94. А.Л.Русанов, М.Л.Кештов, Н.М.Беломоина, П.В.Петровский. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **41**, 66 (1999)
95. Г.С.Матвелашвили, А.Л.Русанов, В.М.Власов, Г.В.Казакова, О.Ю.Рогожникова. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **37**, 1941 (1995)
96. М.Л.Кештов, А.Л.Русанов, А.А.Аскадский, В.В.Киреев, А.А.Кириллов, С.В.Кештова, F.W.Harris. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **43**, 399 (2001)
97. G.Maier, S.Banerjee, R.Hecht, J.M.Schneider. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **39**, 798 (1998)
98. А.Л.Русанов, Т.А.Стадник, К.Мюллен. *Успехи химии*, **68**, 760 (1999)
99. P.E.Cassidy. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **34**, 1 (1994)
100. G.Hougham, G.Tesoro, A.Viehbeck, J.D.Chapple-Sekol. *Macromolecules*, **27**, 5964 (1994)
101. А.А.Аскадский, А.Л.Русанов. In *Polyimides and Other Low K Dielectrics. (Abstracts of Reports of the 6th International Conference)*. New York, 1997. P. 12
102. А.Л.Русанов, М.Л.Кештов, А.А.Кириллов, В.В.Киреев, С.В.Кештова, П.В.Петровский. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **42**, 1947 (2000)
103. А.Л.Русанов, Л.Б.Елшина, Е.Г.Булычева, К.Мюллен. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **41**, 7 (1999)
104. И.И.Пономарев, Н.А.Скуратова, С.В.Линденман, М.К.Синичкин, С.В.Виноградова, А.Л.Русанов. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **36**, 730 (1994)
105. З.Б.Шифрина, А.Л.Русанов. *Успехи химии*, **65**, 648 (1996)
106. О.Г.Никольский, И.И.Пономарев, А.Л.Русанов, С.В.Виноградова, В.Ю.Левин. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **32**, 636 (1990)
107. И.И.Пономарев, О.Г.Никольский, Ю.А.Волкова, А.В.Захаров. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **36**, 1429 (1994)
108. И.И.Пономарев, О.Г.Никольский, А.Л.Русанов, С.В.Виноградова, Е.С.Оболонкова, Н.Г.Метвелашвили, В.Ю.Левин. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **32**, 637 (1990)
109. Л.Г.Комарова, А.Л.Русанов. *Успехи химии*, **70**, 88 (2001)
110. *Mod. Plast. Int.*, **72**, 87 (1995); *РЖХим.*, 18Т215 (1995)
111. I.A.Gribova, A.P.Krasnov, A.N.Chumaevskaya, H.M.Timofeeva, N.I.Antonova. *Polymer Yearbook. Vol. 14*. (Ed. R.A.Pethrick). Gordon and Breach, London, 1997. P. 69
112. В.М.Светличный, Л.А.Мягкова, В.В.Нестеров, Н.Г.Бельникевич, И.В.Гофман, Г.Н.Губанова, В.Е.Юдин, Т.А.Костерева, Ю.Н.Панов, А.И.Григорьев, Т.Е.Суханова, В.В.Кудрявцев. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **44**, 373 (2002)
113. И.В.Булгаровская, В.М.Возженников, В.М.Щечка, Д.В.Пебалк. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **39**, 131 (1997)
114. В.В.Кудрявцев, В.П.Склизкова, Ю.Г.Бакалагина, Ю.Н.Сазанов, Т.А.Костерева, А.Я.Волков, Н.Д.Степин, В.В.Клечковская, В.В.Беляев, А.З.Казак-Казакевич, Л.А.Фейгин. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **43**, 1211 (2001)
115. Е.И.Мальцев, Д.А.Лыпенко, Б.И.Шапиро, М.А.Брусенцева, Е.В.Лунина, В.И.Берендяев, Б.В.Котов, А.В.Ванников. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **41**, 1480 (1999)
116. А.Л.Русанов, М.Л.Кештов, А.Н.Щеголихин, П.В.Петровский, Н.М.Беломоина, С.В.Кештова, Г.И.Тимофеева, И.А.Ропова, К.Мюллен, Ф.Торгенрот. *Изв. АН. Сер. хим.*, 953 (1999)
117. Р.А.Дворикова, А.И.Ковалев, Ю.И.Федотова, П.В.Петровский, А.А.Русанов. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **41**, 923 (1999)
118. А.И.Ковалев, А.Л.Русанов, И.А.Хотина. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **41**, 1212 (1999)
119. А.Л.Русанов, М.Л.Кештов, Н.М.Беломоина, А.Н.Щеголихин, П.В.Петровский, А.Р.Хохлов, И.В.Благодатских, А.А.Аскадский. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **42**, 404 (2000)
120. А.Л.Русанов, А.Л.Кештов, А.Р.Хохлов, С.В.Кештова, А.С.Перегутов. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **43**, 581 (2001)
121. М.Л.Кештов, А.Л.Русанов, В.В.Киреев, А.А.Кириллов, С.В.Кештова, Б.М.Ужинов. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **43**, 957 (2001)
122. М.Л.Кештов, А.Л.Русанов, С.В.Кештова, П.В.Петровский, В.М.Меньшов. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **44**, 20 (2002)
123. А.Л.Русанов, М.Л.Кештов, С.В.Кештова, П.В.Петровский, Ю.Ф.Кундина. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **42**, 1931 (2000)
124. А.Л.Русанов, М.Л.Кештов, Н.М.Беломоина. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **42**, 399 (2000)
125. Н.В.Цветков, И.В.Ксенофонов, В.О.Куракина, М.С.Аверина, М.Л.Кештов, З.Б.Шифрина, А.Л.Русанов. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **44**, 297 (2002)
126. Л.М.Андреева, С.В.Бушин, Е.В.Беляева, М.А.Безрукова, М.С.Аверина, М.Л.Кештов, З.Б.Шифрина, А.Л.Русанов. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **44**, 248 (2002)
127. А.П.Тютнев, М.Л.Кештов, В.С.Саенко, Е.Д.Пожидаев, А.Л.Русанов, Ю.И.Сезонов. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **43**, 911 (2001)
128. А.Л.Русанов, М.Л.Кештов, Н.М.Беломоина, А.Н.Щеголихин, П.В.Петровский, С.В.Кештова, А.К.Благодатских, А.К.Микитаев. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **40**, 902 (1998)
129. М.Л.Кештов, А.Л.Русанов, В.В.Киреев, С.А.Кештова, П.В.Петровский, А.А.Каримов. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **43**, 963 (2001)
130. P.A.Staniland. In *Comprehensive Polymers Sciences: The Synthesis, Characterisation, Reactions and Applications of Polymers. Vol. 5*. Pergamon Press, Oxford; New York, 1989. P. 473
131. В.В.Шапошникова, С.Н.Салазкин, К.И.Донецкий, Г.В.Горшков, А.А.Аскадский, К.А.Бычко, В.В.Казанцева, А.В.Саморядов, А.П.Краснов, Б.С.Льознов, О.В.Афоничева, Н.А.Светлова, А.С.Коган, А.С.Ткаченко. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **41**, 217 (1999)
132. В.В.Казанцева, А.А.Аскадский, С.Н.Салазкин, В.В.Шапошникова, Т.И.Киселева, К.И.Донецкий. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **43**, 125 (2001)
133. С.Н.Салазкин, В.В.Шапошникова, К.И.Донецкий, Г.В.Горшков, П.В.Петровский, Л.И.Комарова, М.М.Генина, А.С.Ткаченко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1099 (2000)
134. В.В.Шапошникова, С.Н.Салазкин, К.И.Донецкий, Г.В.Горшков, Д.С.Ширапов, И.А.Мамедова, П.В.Петровский, А.А.Аскадский, К.А.Бычко, В.В.Казанцева, А.П.Краснов, О.В.Афоничева, А.С.Ткаченко, М.М.Генина. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **44**, 925 (2002)
135. С.Н.Салазкин, К.И.Донецкий, Г.В.Горшков, В.В.Шапошникова, Я.В.Генин, М.М.Генина. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **39**, 1431 (1997)
136. V.V.Shaposhnikova, K.I.Donetskii, G.V.Gorshkov, S.N.Salazkin. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **38**, 253 (1997)
137. С.Н.Салазкин, К.И.Донецкий. *Докл. АН*, **362**, 789 (1998)

138. С.Н.Салазкин, К.И.Донецкий, Г.В.Горшков, Л.И.Комарова. В кн. *V Всероссийская конф. «Конденсационные полимеры: синтез, структура, свойства»*. Москва, 1999. С. 1-6
139. К.И.Донецкий, С.Н.Салазкин, Г.В.Горшков, В.В.Шапошникова. *Докл. АН*, **350**, 213 (1996)
140. Л.В.Дубровина, С.Н.Салазкин, Г.И.Тимофеева, К.И.Донецкий, Т.П.Брагина, Л.З.Роговина. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **43**, 2170 (2001)
141. А.Л.Русанов, М.Л.Кештов, С.В.Кештова, Н.М.Беломоина, А.Н.Щеголихин, А.К.Микитаев, А.А.Аскадский. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **39**, 1539 (1997)
142. М.Л.Кештов, А.Л.Русанов, С.В.Кештова, П.В.Петровский, Г.Б.Саркисян. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **43**, 2059 (2001)
143. М.Л.Кештов, А.Л.Русанов, С.В.Кештова, А.Н.Щеголихин, П.В.Петровский. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **43**, 2071 (2001)
144. Р.М.Кумыков, Е.Г.Булычева, А.А.Беев. В кн. *V Всероссийская конф. «Конденсационные полимеры: синтез, структура, свойства»*, Москва, 1999. С. 1-12
145. А.Л.Русанов, М.Л.Кештов, С.В.Кештова, Н.М.Беломоина, А.К.Микитаев, А.Н.Щеголихин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **40**, 397 (1998)
146. А.Л.Русанов, Г.Б.Саркисян, М.Л.Кештов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **41**, 27 (1999)
147. С.В.Виноградова, П.М.Валецкий, Ю.А.Кабачий. *Успехи химии*, **64**, 390 (1995)
148. Б.А.Зачернюк, Е.Д.Савин, В.И.Неделькин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. С*, **44**, 2322 (2002)
149. S.V.Vinogradova, D.R.Tur, V.A.Vasnev. *Chem. Rev. Harwood Acad. Publ. Pt. 1*, **24**, 1 (1998)
150. С.В.Виноградова, Д.Р.Тур, В.А.Васнев. *Успехи химии*, **67**, 573 (1998)
151. Ю.Д.Семчиков, М.Н.Бочкарев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. С*, **44**, 2293 (2002)
152. С.А.Пономаренко, Н.И.Бойко, В.П.Шабаев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. С*, **43**, 1601 (2001)

## THE TRENDS IN THE DEVELOPMENT OF POLYCONDENSATION AND CONDENSATION POLYMERS

**S.V.Vinogradova, V.A.Vasnev**

*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences  
28, Ul. Vavilova, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5085*

The trends in the development of new polycondensation methods, elucidation of the main principles of the macromolecular design of a polymer chain and development of new promising condensation polymers are considered and analysed.

Bibliography — 152 references.

*Received 24th November 2003*