

В этом номере, за исключением раздела «Методы исследования», журнал публикует материалы докладов, представленных на III симпозиуме по поликонденсации, который состоялся в период с 27 сентября по 3 октября 1971 г. в Киеве.

Материалы III симпозиума по поликонденсации публикуются под общей редакцией чл.-корр. АН СССР, профессора В. В. Коршака.

УДК 27.1.72

ПРОЦЕССЫ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ И СВОЙСТВА ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ

Ежегодное проведение симпозиумов по поликонденсации стало традиционной формой в многостороннем сотрудничестве Академий наук социалистических стран. Первый симпозиум по поликонденсации состоялся в 1969 г. в ПНР (Яблонна), второй в 1970 г. в ГДР (Дрезден) и третий в 1971 г. в СССР (Киев).

III симпозиум по поликонденсации способствовал дальнейшему углублению специализации и кооперирования в области полимерной науки и представлял один из примеров осуществления социалистической интеграции, представляющей одну из важнейших задач, выдвинутых XXIV съездом КПСС.

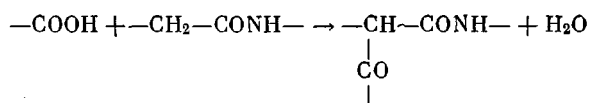
На III симпозиуме были представлены исследования, связанные с изучением основных закономерностей поликонденсации, синтезом новых полимеров и изучением свойств поликонденсационных полимеров.

В докладе Коршака (СССР) об образовании разноразветвленных полимеров показано, что привычные для нас формулы гомополимеров не отражают многих важных деталей строения макромолекул. На примере большого числа гомополимеров (простые и сложные полиэферы, полиамиды, поликарбонаты, полиимиды, пирроны и т. д.) докладчик показал, что известные нам реакции, используемые для синтеза полимеров, всегда сопровождаются побочными превращениями, которые приводят к образованию аномальных звеньев. Наличие аномальных звеньев в макромолекулах оказывает существенное влияние на их физические и химические свойства, и это влияние может быть различным, ввиду чего представления о разноразветвленных полимерах, как основном виде полимерных структур, приобретают принципиальное значение. В заключение докладчик подчеркнул необходимость проведения систематических работ с учетом развиваемых представлений о разноразветвленности с целью углубленного развития наших представлений о строении макромолекул.

Необходимость развития такого рода исследований также отчетливо прозвучала и в ряде других докладов.

Райниш и Гольке (ГДР) на основании новых качественных и количественных данных при изучении кинетики поликонденсации ϵ -капролактама в расплаве сообщили об аномальных реакциях, протекающих по

уравнению



Было отмечено, что такая аномальная дегидратация карбоксильных групп приводит к образованию нерегулярных структур и ее следует по возможности избегать при создании изделий из поли-ε-капроамида с очень высокими эксплуатационными свойствами.

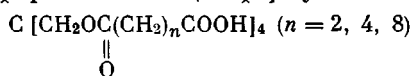
В докладе Турска (ПНР) проблема нерегулярности строения поликонденсационных полимеров обсуждалась на примерах синтеза макромолекул из нескольких мономеров. Докладчик отметил, что внимание ученых к проблеме неоднородности в настоящее время явно недостаточно.

Анализируя кинетику процессов с учетом литературных данных, докладчик указал, что нет оснований ожидать статистического распределения звеньев и композиционной однородности. В качестве примера рассмотрено образование ароматического смешанного полиэфира на основе хлорангидрида терефталевой кислоты с дианом и с 4,4'-диоксидинафтилом-1,1' при проведении поликонденсации в растворе α-хлорнафталина и низкотемпературной межфазной поликонденсации. В заключение докладчик подчеркнул важность работ в области исследования неоднородности, которая в значительной степени определяет физико-механические свойства полимеров.

Проблеме оценки разноразмерности полимеров был посвящен доклад Рабиновича, Русанова и Карякина (СССР), которые на основании полученных термохимических данных при изучении термодинамики синтеза полибензоиленимидазола, поли-(N-фенил)бензимидазола и поли-1,3,4-оксадиазола разработали метод оценки степени завершенности реакций циклодегидратации. Докладчики отметили, что термостойкость полигетероариленов зависит не только от химического строения макромолекул, но и от степени их циклизации.

В связи с проблемой синтеза теплостойких полимеров большое значение имеют вопросы, связанные с изучением процессов образования полимеров трехмерного строения. Однако количество исследований и наши представления об образовании и строении таких полимеров, особенно на глубоких стадиях завершенности реакции, явно недостаточны и не соответствуют значению таких полимеров для практики. Следует особо подчеркнуть в качестве положительного момента то, что на симпозиуме вопросу образования полимеров трехмерного строения было уделено значительное внимание.

В докладе Андрианова и Емельянова (СССР) были рассмотрены закономерности образования трехмерных структур путем поликонденсации олигомерных эфирокислот общей формулы



с три- и тетрафункциональными кремнийорганическими спиртами, гликолями и диаминами. Изучены особенности кинетики трехмерной поликонденсации в зависимости от расстояния между функциональными группами. При этом было показано, что увеличение расстояния между функциональными группами приводит к уменьшению степени завершенности реакции к началу гелеобразования и оказывает определяющее влияние на физико-механические свойства трехмерных структур. Данная работа открывает широкие синтетические возможности для направленного изменения свойств трехмерных сеток.

Доклад Липатовой (СССР) также был посвящен дальнейшему развитию наших представлений о механизме формирования трехмерных сеток

в реакциях поликонденсации и полиприсоединения. В докладе большое внимание уделено получению необходимой информации о структурных изменениях в системе в процессе химических превращений, что крайне важно для понимания механизма формирования трехмерных сеток, для чего были применены различные методы, в том числе метод молекулярного зонда. В докладе приведены экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что при формировании геля наблюдается образование сетчатых частиц коллоидных размеров, сосуществующих с золь-фракцией, а образование монолитной сетчатой структуры происходит путем связывания между собой микрочастиц при достижении ими критической концентрации.

Тудош (ВНР) рассмотрел возможности применения адиабатического метода для исследования процессов образования фенолформальдегидных полимеров на стадии перехода резолы в резит, что открывает широкие методические возможности для изучения особенностей трехмерной поликонденсации на глубоких степенях превращений при получении сетчатых структур различных классов.

Преимущественно к проблеме создания теплостойких полимеров относилась также часть докладов на симпозиуме, посвященных синтезу новых полимеров.

В докладе Котона (СССР) рассмотрены вопросы синтеза, строения и свойства полиимидоэфиров, содержащих эфирные группы в диаминной или в диангидридной компоненте. Были получены полиэфиримиды на основе *бис*-(4-аминофенил)изофталата и *бис*-(4-аминофенил)терефталата и диангидридов кислот (пиромеллитового и *бис*-(3,4-дикарбоксифенил)оксидного). В качестве диангидридов использованы также диангидриды *о*-, *м*- и *п*-фенилен-*бис*-тримеллитатов, диангидрид дифениленоксид-*бис*-тримеллитата, а в качестве диаминов использованы 4,4'-диаминодифениловый эфир и *бис*-(4-аминофениловый)эфир гидрохинона.

В отличие от полиимидов полиэфиримиды легко кристаллизуются и представляют собой достаточно упорядоченные системы. Докладчик привел интересные данные о том, что диэлектрический метод может быть использован в качестве чувствительного критерия полноты протекания реакции имидизации. По гидролитической устойчивости полиэфиримиды занимают промежуточное положение между ароматическими полиимидами и полиарилатами. На основе полиэфиримидов получены волокна с высокими характеристиками, термостабильность которых несколько ниже термостабильности волокон из полиимидов.

Виноградова и Тур (СССР) привели в своем докладе большой фактический материал о закономерностях образования кардовых ароматических поли-1,3,4-оксадиазолов. Кардовые полимеры или поликарды содержат в боковых цепях объемистые циклические группировки, один из углеродных атомов которых входит в состав основной полимерной цепи. На примере 4,4-дифенилфталиддикарбоновой кислоты и ее производных (хлорангидрид и дигидразид) с применением одно- или двухстадийного метода синтеза авторы сообщили о синтезе и свойствах поли-1,3,4-оксадиазолов 4,4-дифенилфталиддикарбоновой кислоты, а также о смешанных кардовых поли-1,3,4-оксадиазолах, содержащих звенья изофталевой, терефталевой, 4,4-дифенилдикарбоновой, 4,4-бензофенондикарбоновой кислот и звенья 4,4-дикарбоксидифенилоксида. Оказалось, что введение в полимеры боковой фталидной группы позволяет получать полигидразиды и полиоксадиазолы, имеющие хорошую растворимость в различных органических растворителях, что делает такие полимеры весьма интересными для практики. Следует отметить, что преодоление основного недостатка синтеза таких полимеров, заключающегося в необходимости использования полифосфорной кислоты, может привести к успешной реализации таких полимеров на практике.

На симпозиуме был обсужден интересный доклад Секей, Ландвель, Гарзо (ВНР), Андрианова и Жданова (СССР), посвященный

совместной работе по изучению кинетики термического разложения полиорганосилоксанов и полиметаллорганосилоксанов в динамических условиях с хроматографическим анализом продуктов распада. Показано влияние природы металла и концевых групп на процесс термического распада полиметаллосилоксанов. Проведение такого рода совместных работ следует приветствовать, так как они в наиболее отчетливой форме характеризуют творческое содружество ученых социалистических стран.

Доклад Раубаха (ГДР) был посвящен одному из наиболее интересных представителей теплостойких полигетероариленов — полихиноксалинам. Докладчик сообщил об особенностях синтеза и некоторых свойствах поли-2,2-(4,4'-оксидифенилен)-6,6'-бис-(3-фенилхиноксалина).

Доклад, посвященный полимерам ферроцена, сделал Лорковский (ГДР). В докладе была предпринята попытка оценить перспективность использования ферроцена для получения различных полимеров с повышенной теплостойкостью. На основании анализа имеющихся в литературе данных и собственных исследований автор сделал вывод, что пути увеличения термической устойчивости полимеров за счет введения ферроцена, вероятно, сомнительны или совсем невозможны; перспективными следует считать работы с ферроценом в области создания материалов со специальными электрическими свойствами.

Синтезу полимеров с системой сопряжения методами поликонденсации был посвящен доклад Берлина (СССР), который не состоялся ввиду болезни докладчика. В представленных материалах рассмотрен механизм образования полиинов, полифениленаминохинонов, полиариленов, полиариленаминов, полиазоариленов, «кубовых» полимеров, полифениленоксидов и обсуждены некоторые особенности ониевой полимеризации, поликонденсации диаминов по карбонильной группе и других реакций.

Доклад Борисова (БНР) был посвящен синтезу фосфорсодержащих олигомеров и полимеров методами поликонденсации с целью создания на их основе материалов с пониженной горючестью. В докладе рассмотрены особенности синтеза олигомеров на основе окиси ди-(галогенметил)-метилфосфина и натриевых солей, диана, 4,4'-диоксидифенилметана и 2,7-диоксинафталина, а также обсуждены данные об особенностях и механизме переэтерификации диалкилфосфитов диолами, глицерином и пентаэритритом. Олигофосфиты на основе глицерина и пентаэритрита далее обрабатывались хлоралем с целью синтеза фосфор- и хлорсодержащих эфиров. Далее на основе олигофосфитов и фосфор- и хлорсодержащих олигоэфиров и толуилендицианата были синтезированы полиуретаны с самозатухающими свойствами.

В докладе Соколова (СССР) была обсуждена взаимосвязь реакционной способности мономеров с общими закономерностями поликонденсации, в основном на примере мономерных пар диамины — дигалоидангидриды карбоновых кислот. В докладе было уделено внимание роли и оценке реакционной способности мономеров, рассмотрены мономеры с зависимыми функциональными группами, обсуждена поликонденсация в водно-органических средах, отмечена сложность реальных поликонденсациональных процессов и намечены некоторые пути направленного регулирования активности бифункциональных мономеров.

В докладе Праведникова, Кардаша, Глухоедова и Ардашников (СССР) были рассмотрены особенности механизма образования термостойких полимеров на различных стадиях их синтеза. На примере взаимодействия ароматических аминов с производными ди- и тетракарбоновых кислот выяснена природа элементарного акта, заключающегося в образовании комплексов с переносом заряда; разработан метод, позволяющий исследовать донорно-акцепторное взаимодействие, и обсуждено строение аддуктов.

Вопросу о химизме катализируемых ионами металлов реакций переэтерификации в процессе получения полиэтилентерефталата был посвя-

шен доклад Циммермана и Шаафа (ГДР). Докладчики подчеркнули, что проблема выбора катализатора является основным вопросом в общем процессе получения полиэтилентерефталата, так как катализатор оказывает влияние не только на скорость реакции синтеза, но и на скорость реакции деструкции и побочных процессов. Исследование этерификации проводилось на модельных системах 2-оксиэтилбензоат-*n*-октилбензоат — 2-этоксиэтилбензоат, подвергнутых переэтерификации *n*-октадециловым спиртом при 200° в присутствии ацетата марганца в качестве катализатора, и изучен процесс метанолиза β-замещенных диалкиловых эфиров терефталевой кислоты.

Изучению кинетики поликонденсации *bis*-(2-оксиэтил)терефталата в тонком слое при исключении влияния на процессы диффузионных факторов был посвящен доклад Чофелина (ЧССР). При этом было также сообщено о влиянии аминов, терефталонитрила, фосфорной кислоты, солей марганца и кобальта или их смесей, ацетата сурьмы на свойства образующегося полиэфира.

В докладе Ванчо-Смерчани (ВНР) на примере изучения реакции окислов двухвалентных металлов с моно- и дикарбоновыми кислотами и моноэфирами дикарбоновых кислот были приведены данные об особенностях образования и строения солей, которые расширяют наши представления о реакциях и свойствах поликонденсационных полимеров, содержащих карбоксильные группы в присутствии окислов двухвалентных металлов.

Молекулярной конформации, гидродинамике и оптике кремнийорганических лестничных полимеров был посвящен доклад Цветкова, Андрианова, Рюмцева, Штенниковой и др. (СССР), в котором было подчеркнуто, что общий характер зависимости поступательного трения и вязкости от молекулярного веса растворов лестничных полисилоксанов соответствует теории гидродинамических свойств червеобразных цепей, а наблюдаемые различия в равновесной гибкости, по-видимому, отражают степень возможной, дефектности лестничной структуры. Авторы предлагают рассматривать гибкость лестничного полимера, как результат деформаций валентных узлов и связей.

Доклад Павловой, Дубровиной и Васильевой (СССР) был посвящен установлению равновесных молекулярно-весовых характеристик при поликонденсации двух бифункциональных мономеров и одного трифункционального, приводящей к образованию разветвленных макромолекул.

В качестве мономеров были использованы анид фенолфталеина, хлорангидрид терефталевой кислоты и 2-оксиэтил-3,3-*bis*-(4-оксифенил)-фтальмидин, при высокотемпературной поликонденсации которых наблюдаются обменные реакции, а при низкотемпературной такие реакции не происходят. На симпозиуме был подвергнут специальному рассмотрению вопрос о содержании понятия поликонденсации. Было обсуждено предложение комиссии ЮПАК по определению термина поликонденсации как реакции синтеза полимеров, протекающей по механизму реакций замещения и сопровождающейся выделением низкомолекулярного продукта.

Работа симпозиума проходила при большой активности его участников, и каждый доклад сопровождался оживленной дискуссией. Состоявшийся научный обмен в области поликонденсационных процессов, безусловно, способствовал координации работ ученых социалистических стран, укреплению личных контактов и дальнейшему прогрессу полимерной химии.

В. А. Сергеев