

УДК 541.64:542.953

ОБ ОБРАЗОВАНИИ РАЗНОЗВЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ
В ПРОЦЕССАХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

В. В. Коршак

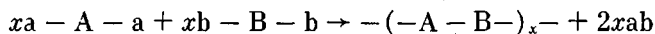
Известные реакции поликонденсации, находящие применение при синтезе полимеров, всегда сопровождаются различного рода побочными превращениями, которые приводят к образованию в полимерной цепи аномальных звеньев различного рода [1].

Наличие аномальных звеньев в макромолекулах приводит к образованию разноразветвленных полимеров, строение которых в общем виде можно изобразить следующей формулой $-[(M)_m - (A)_n]_x-$, где M — нормальное, а A — аномальное звено.

Наличие аномальных звеньев в макромолекулах разноразветвленных полимеров оказывает существенное влияние на их физические и химические свойства. Это влияние может быть различного рода. Поэтому для правильного решения вопросов, касающихся связи между свойствами полимеров и их строением, в настоящее время уже недостаточно тех представлений, которые основаны на изучении только гомополимеров. Привычные для нас формулы гомополимеров, как, например $-[CH_2-CHX]_x-$, не отражают многих важных деталей строения макромолекулы, и это является одной из причин того, что мы часто забываем о роли тех особенностей строения, которые не выражаются этой формулой. Для правильного понимания этих зависимостей необходим новый подход, основанный на учете всех особенностей строения полимерной макромолекулы. В этой связи принципиальное значение приобретает представление о разноразветвленных полимерах как основном виде полимерных структур.

Целью данной статьи является рассмотрение причин образования разноразветвленных полимеров в реакции поликонденсации и того влияния, которое оказывает на свойства полимеров наличие аномальных звеньев в макромолекуле.

Как известно, реакция поликонденсации основана на использовании реакции замещения и в общем виде может быть выражена следующим химическим уравнением:



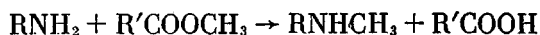
Изучение закономерностей поликонденсации привело к выявлению двух групп поликонденсационных процессов, которые существенно отличаются по механизму протекающих в каждом случае реакций и получили название «равновесная» и «неравновесная» поликонденсация. Поэтому нам при рассмотрении отдельных примеров реакций каждого типа необходимо учитывать их отличия [2-6].

Приведем несколько примеров образования разноразветвленных полимеров, относящихся к реакции равновесной поликонденсации.

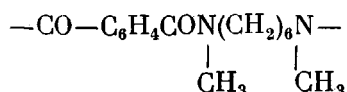
Так, например, равновесная поликонденсация этиленгликоля с терефталевой кислотой или ее диметилловым эфиром в присутствии большинства

катализаторов приводит к образованию полиэтилентерефталата, который плавится при 256° [7]. Однако применение такого катализатора, как серная кислота, приводит к образованию более низкоплавкого полиэфира вследствие побочной реакции образования простых эфирных связей путем дегидратации гликолей, впервые обнаруженной еще Максоровым [8]. В результате образуется диэтиленгликоль и полиэтиленгликоли, которые реагируют с диметилтерефталатом, давая равнозвенный полиэтилентерефталат, содержащий звенья диэтиленгликоля и плавящийся при более низкой температуре [9].

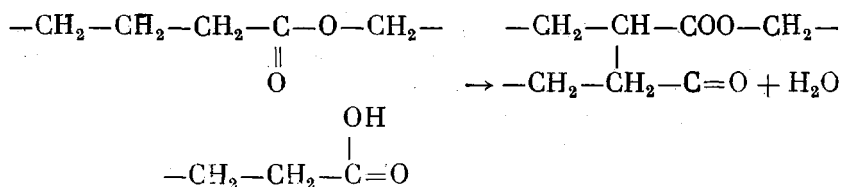
Равновесная поликонденсация гексаметилендиамина с диметилтерефталатом приводит к образованию полигексаметилентерефталамида, плавящегося при более низкой температуре, чем полимер, полученный из терефталевой кислоты [10]. Причина этого отличия заключается в наличии метильных групп у атомов азота, возникающих в результате протекания побочной реакции метилирования, по уравнению



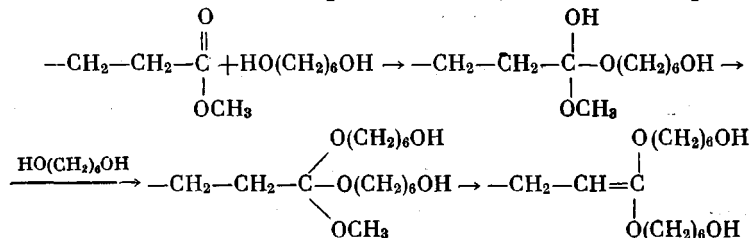
Эта реакция приводит к возникновению в макромолекуле полиамида следующих аномальных звеньев:



Образование разветвленных полиэфиров, содержащих различные аномальные звенья, может происходить, как предполагали Штаудингер и Шмидт [11], двумя путями. Во-первых, путем ацилирования α -углеродного атома полиэфира по реакции

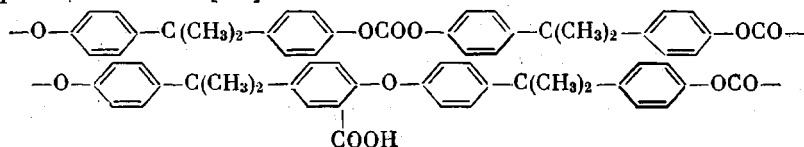


Вторая возможность состоит в образовании кетала кетена по реакции

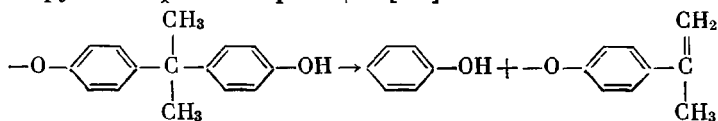


Эти реакции происходят при длительном нагревании полиэфира из гексаметиленгликоля и себациновой кислоты при 250° в вакууме, в результате чего образуется разветвленный и даже нерастворимый трехмерный продукт.

При получении поликарбонатов из дифенилкарбоната и бисфенолов при нагревании в присутствии щелочных катализаторов Шнелл считает возможным образование разветвлений за счет процесса, протекающего по типу реакции Кольбе [12]

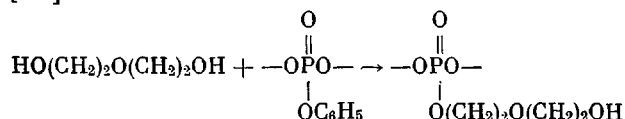


При этом возможна также и другая побочная реакция, приводящая к разветвлению, а именно, расщепление концевых групп на изопретилен-фенольные группы и фенол по реакции [13]

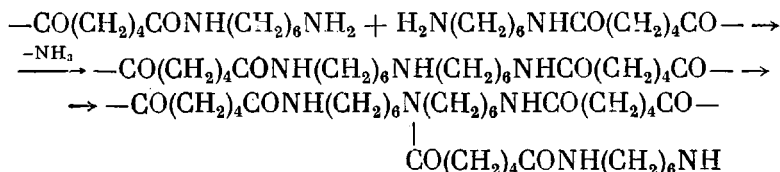


Далее, образовавшиеся таким образом изопретиленовые группы за счет последующей реакции полимеризации могут приводить к возникновению разветвленных и сшитых структур [9].

В случае полиэфиrow фенилфосфорной кислоты возможно образование разветвленного полимера вследствие протекания реакции переэтерификации по схеме [14]

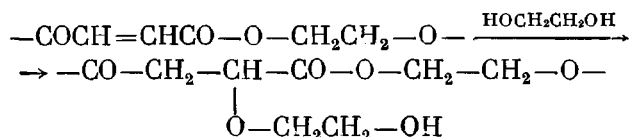


Образование разветвленных полиамидов, по мнению Камербека и др. [15], происходит в результате возникновения вторичных аминогрупп по реакции



Наличие различных функциональных групп в молекулах исходных мономеров, а затем и в макромолекуле полимеров приводит к разветвлению и в конечном счете к образованию трехмерных полимеров, как это было показано на примере N-цианэтилированных полиамидов [16].

В случае применения для поликонденсации ненасыщенных мономеров, таких как, например, малеиновая или фумаровая кислоты, во время процесса полиэтерификации, как показал Ордельт [17], происходит побочная реакция присоединения гликоля к двойной связи с образованием эфиров оксиэтоксиянтарной кислоты по реакции

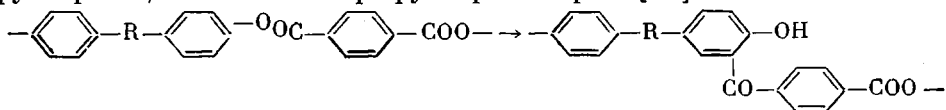


Эта реакция приводит к разветвлению и структурированию на глубоких стадиях реакции. Малеиновая кислота в процессе поликонденсации с гликолями изомеризуется в фумаровую кислоту, в результате чего получают полиэфиры, представляющие собой разноразветвленные полимеры, которые можно рассматривать как сополимеры малеиновой и фумаровой кислот [18, 19]. Степень превращения зависит как от природы гликоля, так и от условий протекания реакции поликонденсации.

Хотя закономерности неравновесной поликонденсации, так же как и строение получаемых полимеров, исследованы менее глубоко, однако известны примеры, показывающие, что и в случае неравновесной поликонденсации происходит образование разноразветвленных полимеров. Поэтому мы рассмотрим теперь примеры, относящиеся к неравновесной поликонденсации.

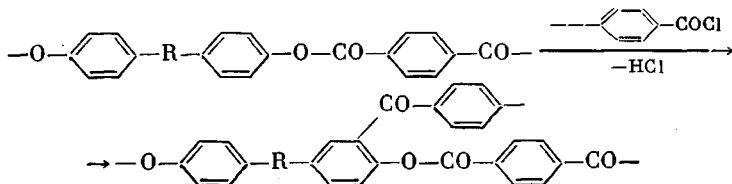
Образование разветвленных полиарилатов в неравновесной поликонденсации может происходить в результате реакции ацилирования или пере-

группировки, аналогичной перегруппировке Фриса [20]

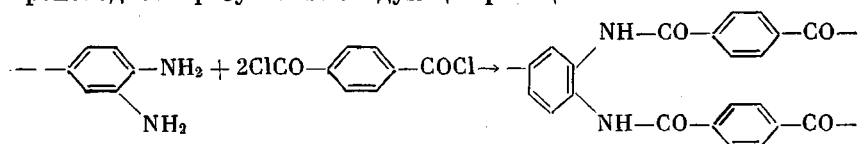


Возникший таким образом фенольный гидроксил может вступать далее в реакцию с хлорангидридом, образуя разветвление.

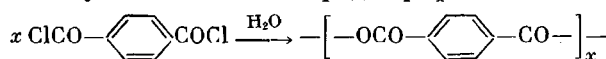
Разветвление в результате ацилирования может происходить по реакции



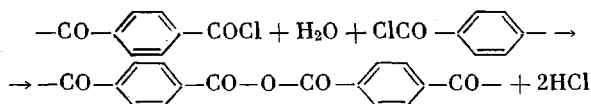
В реакциях дихлорангидридов дикарбоновых кислот с тетраминами, бис-(*o*-оксиаминами) и бис-(*o*-тиоаминами) образование разветвлений может происходить в результате следующей реакции:



При действии воды на раствор дихлорангидрида дикарбоновой кислоты в триэтиламине получается полиангидрид терефталевой кислоты [21]

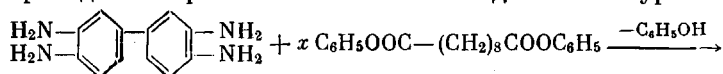


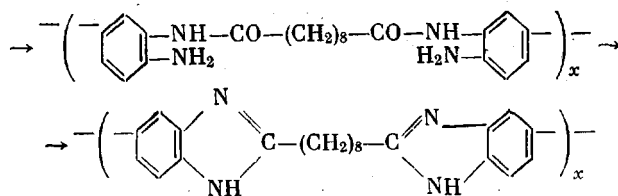
Поэтому в случае низкотемпературной поликонденсации хлорангидрида с бисфенолами присутствие следов влаги может приводить к возникновению ангидридных группировок в макромолекуле по реакции



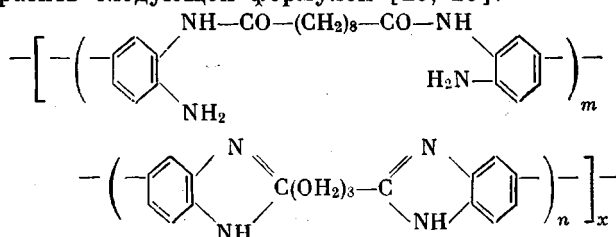
Полициклизация является одним из важнейших типов реакций, относящихся к неравновесной поликонденсации [22]. Полициклизация представляет собой двустадийный процесс: первая стадия состоит в образовании линейного полимера, который на второй стадии претерпевает реакцию циклизации, превращаясь в циклоцепной полимер. Однако, как это было показано на ряде полимеров, вторая стадия превращения практически никогда не протекает полностью. Одной из причин этого является возрастание жесткости цепи, создающее пространственные препятствия для циклизации. Это выражается в том, что энергия активации реакции циклизации возрастает по мере ее протекания, как это показано на рис. 1, где приведены результаты исследования реакции циклизации полигидрида [23]. Поэтому в макромолекулах образовавшегося циклоцепного полимера всегда сохраняется какая-то часть незациклизовавшихся звеньев, представляющих остаток незавершенного процесса циклизации, т. е. являющихся аномальными звеньями в составе образовавшегося разноразветвленного полимера.

Так, реакция поликонденсации ароматических бис-(*o*-диаминов) с дифениловыми эфирами ароматических дикарбоновых кислот по способу Марвела приводит к образованию полибензимидазолов по уравнению [24]





Однако полимер, получаемый по этой реакции на любой ее стадии, является разноразмерным полимером, содержащим как аминокамидные, так и бензимидазольные звенья в макромолекуле, и поэтому его строение правильно выразить следующей формулой [25, 26]:



Исследование полибензимидазолов, подвергавшихся дегидратации при 270°, показало, что они содержат около 69 бензимидазольных и 31% аминокамидных звеньев [26].

Пирроны, являющиеся продуктами реакции ангидридов тетракарбоновых кислот с бис-(*o*-диаминами), также являлись объектом особенно внимательного изучения их строения в связи с ожидавшейся у них особенно высокой термостойкостью [27-31].

Применение термодинамического метода [27] позволило установить, что в макромолекуле пиррона содержится 66% бензоилбензимидазольных и 34% звеньев, представляющих собой остаток незавершенного процесса циклизации. В результате этого их строение более правильно выразить следующей формулой:

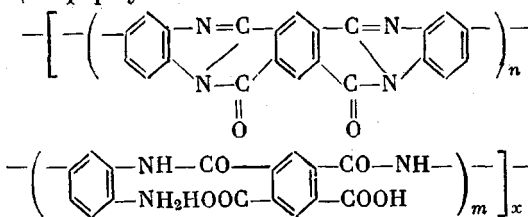
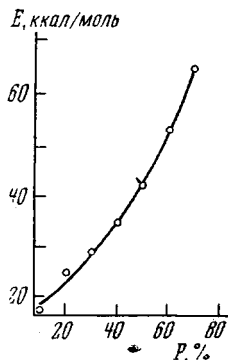
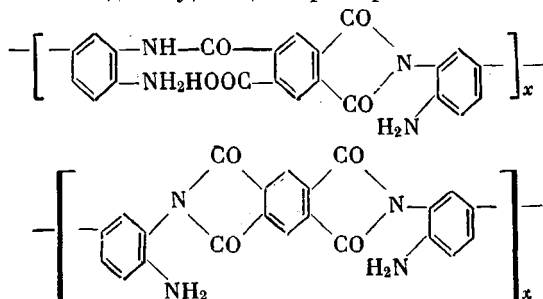
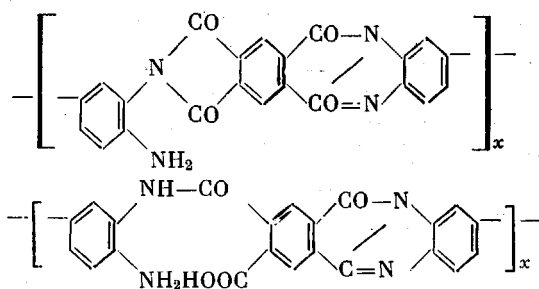


Рис. 1. Изменение энергии активации реакции полициклизации полигидрида дифенилфтальдидикарбоновой кислоты в зависимости от степени превращения *P*

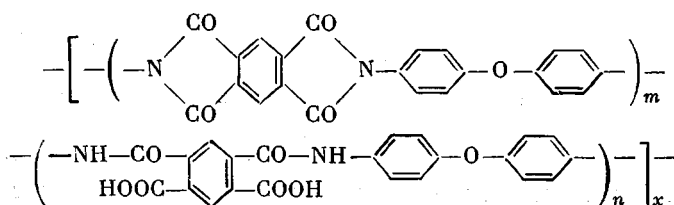


Конечно, следует иметь в виду, что эта формула содержит лишь две крайние структуры звена. Кроме них могут существовать еще несколько промежуточных структур, образующихся по мере перехода от аминокамидокислоты к бензоилбензимидазолу, как, например





Исследование полипирромеллитимидов показало, что они также содержат значительное количество незациклизованных звеньев. Так, полипирромеллитимид, полученный из 4,4'-диаминодифенилоксида, содержал, по данным [32], только 78% имидных звеньев, а 22% амидокислотных звеньев остались незациклизованными. Поэтому более правильной формулой для этого полимера будет следующая:



Исследование ряда полигетероариленов, полученных в последнее время, показало, что наличие значительного количества незациклизованных звеньев имеется также у полихиноксалинов [33], полибензоксазолов [34], полихиноксалиноксазинов [35], полихиноксалинотиазинонов [36], полиоксадиазолов [25].

Подавляющее большинство полимеров, получаемых поликонденсационными методами, имеют симметричные звенья, и поэтому стереорегулярность их построения не привлекает внимания исследователей. Однако, так же как и в случае полимеров, получаемых с помощью полимеризационных методов, следует предвидеть возможность синтеза стереорегулярных полимеров методами поликонденсации. Естественно, что

первым необходимым условием для достижения этой цели является применение мономеров, способных образовывать асимметричные звенья. Этот путь уже был реализован на практике, для чего в качестве исходных веществ применяли оптически активные мономеры, что позволяло синтезировать полимеры с пространственно-регулярным чередованием звеньев. Но применение мономеров с двумя различными и двумя одинаковыми заместителями приводит, однако, к получению полимеров, имеющих строение, аналогичное тому, которое имеют атактические полимеры, т. е. со звеньями пространственно неодинаковыми. Следовательно, эти звенья тоже можно рассматривать как аномальные по отношению друг к другу, а подобные полимеры — как разноразличные.

Примером такого типа полимеров являются полиарилаты фенолфталеина и различных дикарбоновых кислот. Следующая схематическая формула

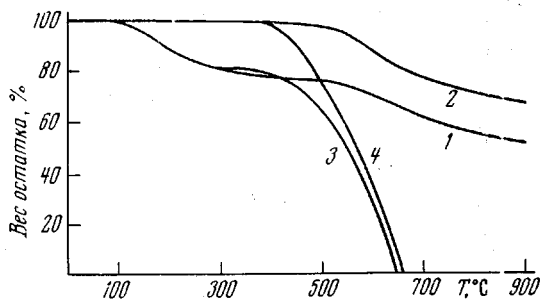
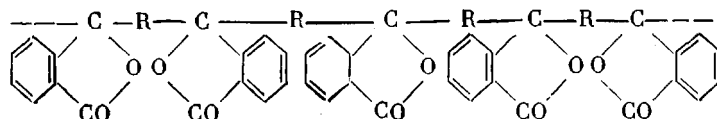


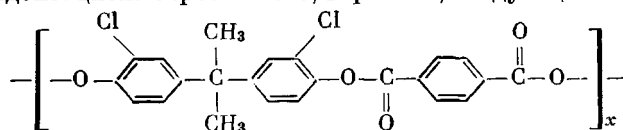
Рис. 2. Динамический термогравиметрический анализ полиамида (1, 3) и полибензоилбензимидазола (2, 4) при скорости нагрева 5 град/мин: 1, 2 — в аргоне, 3, 4 — на воздухе

показывает строение подобного «атактического» полиарилата фенолфта-
леина:



Подобное представление о строении указанного полиарилата подтверждает
его физические свойства [37].

В случае полиарилатов с заместителями в ядре бисфенола в зависимо-
сти от природы растворителя образуются полимеры с различными кристал-
лографическими формами. Так, полиарилат бис-(4-окси-3-хлорфенил)-2,2-
пропана и терефталевой кислоты, полученный в присутствии пиридина,
является кристаллическим и дает узкие сигналы спектра ядерного квадра-
польного резонанса, свидетельствующие о наличии преимущественно
одной кристаллографической формы полимера [38], что позволяет рас-
сматривать этот полимер как первый стереорегулярный полимер, получен-
ный поликонденсацией. Строение его, вероятно, следующее:



В то время как поликонденсация бифункциональных мономеров приво-
дит к получению линейных полимеров, применение три- и тетрафункцио-
нальных мономеров приводит к образованию беспорядочно «сшитых»

трехмерных структур различного строения. Однако Андрианов [39] показал, что путем поликонденса-
ции крестоподобных олигомеров полититаноорганиосилоксанов мож-
ет быть получен пространственный полимер с регулярным распо-
ложением циклов.

Приведенные примеры отно-
сятся к гомополимерам и иллю-
стрируют различные случаи образо-
вания разноразветвленных полимеров.
Для полноты картины мы должны
указать еще на один способ полу-
чения разноразветвленных полимеров,
а именно, реакцию совместной по-
ликонденсации, в результате кото-
рой получают разнообразные со-
полимеры или, как их иногда на-
зывают, смешанные полимеры.
Все сополимеры имеют различные
звенья в составе макромолекулы и
следовательно являются разнораз-
ветвленными полимерами.

Рассмотрим, далее, как влияет
присутствие аномальных звеньев в
разноразветвленном полимере на их фи-
зические и химические свойства.

Химические свойства разнораз-
ветвленных полимеров изменяются
тем в большей степени (по сравне-
нию со свойствами идеального од-

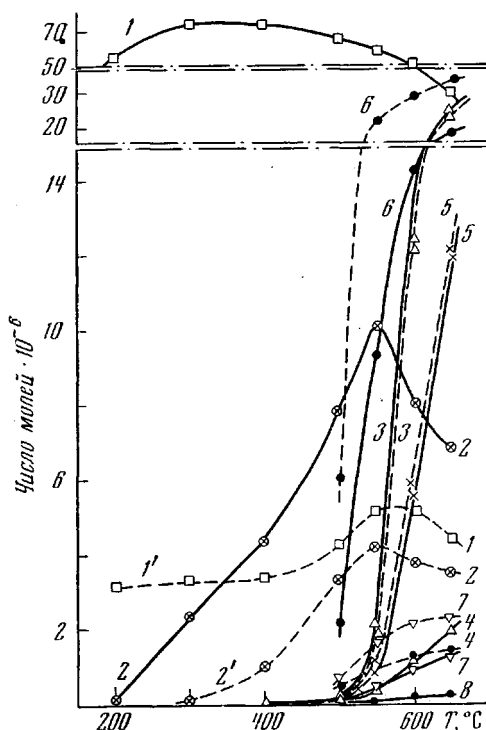


Рис. 3. Состав летучих продуктов пиролиза
полиамидоаминокислоты (сплошные ли-
нии) и полибензоилбензимидазола (пун-
тирные линии):

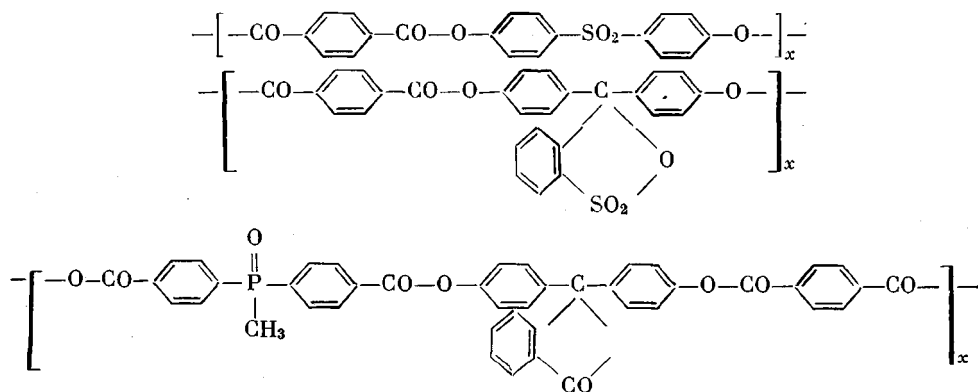
1 — вода; 2 — CO₂; 3 — H₂; 4 — этилен; 5 — ме-
тан; 6 — CO; 7 — этан; 8 — углеводороды C₃.
Время нагревания в атмосфере аргона при
каждой температуре 8 мин., навеска образца
15 мг

нотипнозвенного полимера, являющегося исходным стандартом), чем в большей степени свойства аномальных звеньев отличаются от свойств основных звеньев, составляющих макромолекулу.

Термостойкость полимеров является одной из важнейших характеристик химической устойчивости полимерной структуры. Наличие дефектных звеньев в макромолекуле, представляющих остаток незавершенного процесса циклизации, приводит к понижению термостойкости полимеров [41]. На рис. 2 приведены результаты динамического термогравиметрического анализа пиррона и соответствующей полиамидоаминокислоты [31]. Как видно из этого рисунка, полиамидоаминокислота является менее термостойким полимером, чем пиррон. Однако наблюдаемое различие может зависеть от превалирующего значения в первом случае реакции дегидратации. Поэтому на рис. 3 показано, какие летучие продукты выделяются при разных температурах. Как видно из этого рисунка, различие в продуктах распада наблюдается не только на примере воды, но и в случае CO_2 [31]. Выделение двуокиси углерода из полиамидоаминокислоты начинается при более низкой температуре (200°), чем в случае пиррона (300°), и количество ее у первого полимера гораздо больше. Таким образом, можно считать, что дефектность полимерной структуры, состоящая в наличии аномальных звеньев, вероятно, является одной из причин понижения термостойкости полимеров.

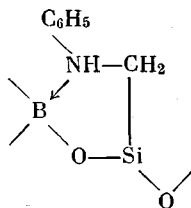
Наличие разветвления в макромолекуле обычно приводит к повышению склонности к окислению. В случае алифатического разветвления это объясняется тем, что третичные атомы водорода, находящиеся у разветвления, окисляются гораздо легче, чем вторичные и первичные [40]. В случае ароматического — по одной из приведенных ранее реакций появляется более легко окисляющееся фенильное кольцо, содержащее три заместителя.

Однако имеются случаи, когда наличие аномальных групп приводит к повышению стойкости к окислению, что особенно ярко проявляется на примере «самозащищающихся» полиарилатов [20, 41]. Самозащищающиеся полиарилаты под влиянием облучения или под воздействием катализаторов, как показано в [20, 41], претерпевают перегруппировку Фриса, в результате которой возникают оксисбензофеноновые звенья, наличие которых заметно повышает фотохимическую и термическую стойкость полиарилатов. Такое же повышение термостойкости наблюдается при введении в полиарилаты звеньев, содержащих фенольные гидроксилы, фосфиновые группировки и сульфогруппы, как это было показано Рафиковым и др. на примере соединений [42—44]



Большое значение для понимания роли аномальных звеньев имеют работы Андрианова, показавшего существенное изменение свойств полиме-

ров при введении в их состав небольших количеств «легирующих» добавок [45]. Так, на примере полиборорганиксилосанов в [46, 47] показано, что наличие фениламинометильных групп, связанных с кремнием, весьма сильно увеличивает гидролитическую стойкость этих полимеров вследствие образования донорно-акцепторной связи между бором и азотом по схеме



Физические свойства полимеров также весьма чувствительны к присутствию аномальных «чужих» звеньев, поскольку они обычно нарушают упаковку полимерных цепей, мешают их кристаллизации и созданию наиболее плотных структур. В результате этого понижается механическая прочность волокон, пленок и других изделий из данного полимера и, наоборот, повышается растворимость, понижается температура плавления и размягчения, т. е. понижается теплостойкость полимеров.

В противоположность этому бездефектные полимеры, не содержащие аномальных звеньев, очевидно, должны обеспечивать более плотную упаковку цепей, легкую кристаллизацию полимера, большую прочность волокон и других изделий из него, высокую теплостойкость и плохую растворимость.

Некоторым подтверждением подобного предположения могут служить данные о зависимости температурных характеристик, а именно, температур плавления сополимеров от количества второго мономера, введенного в состав сополимера. Если ограничиться рассмотрением только тех сополимеров, которые содержат лишь небольшие количества второго мономера, то наблюдается достаточно ясная закономерность, изображенная на рис. 4 [48, 49].

В большинстве случаев, как это видно из рис. 4, наблюдается понижение температур плавления по мере увеличения содержания второго мономера, т. е. по мере повышения количества аномальных звеньев в полимерной цепи.

Понижение температур плавления свидетельствует о том, что введение второго мономера уменьшает упорядоченность полимера и следовательно силы взаимодействия между макромолекулами.

Химическая дефектность макромолекул является также важным фактором, определяющим способность полимеров к кристаллизации. Чем большей дефектностью характеризуется данный разноразветвленный полимер, т. е., чем больше в нем аномальных звеньев и чем беспорядочнее они расположены, тем менее выражена способность кристаллизоваться при прочих равных условиях.

Влияние строения звена на способность к кристаллизации проявляется в случае ряда поликонденсационных полимеров. В качестве примера укажем на полиэфиры бисфенолов и дикарбоновых кислот, которые могут в зависимости от их строения являться кристаллическими или аморфными. Среди них, как показали Виноградова и др., осо-

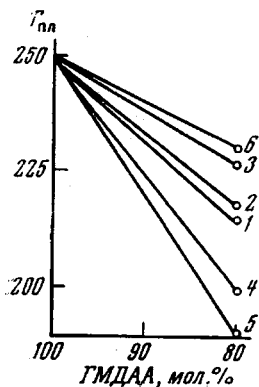
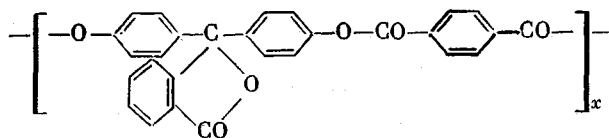
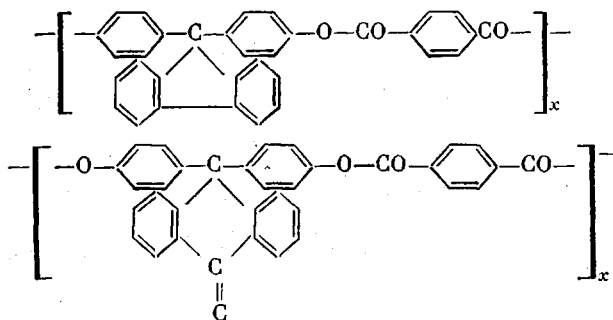


Рис. 4. Зависимость температуры плавления смешанных полиамидов от состава. Смешанные полиамиды из гексаметилендиаммонийадипината (ГМДАА) и гексаметилендиаммонийазелаината (1), гексаметилендиаммонийсебацината (2), гексаметилендиаммонийпимелината (3), *m*-фенилендиаммонийадипината (5) и ω -аминоэнантовой кислоты (6)

бенно интересными являются полиарилаты фенолфталеина, относящиеся к группе «кардовых» полимеров; такие полимеры содержат в каждом звене атом углерода, входящий в состав основной цепи макромолекулы и бокового цикла [37]. Так, например, в случае фенолфталеинтерефталата звено построено следующим образом:



Все полиарилаты фенолфталеина являются аморфными не кристаллизующимися полимерами [37]. Для объяснения этой особенности мыдвигаем предположение о том, что их строение подобно строению атактических полимеров. Тогда полиарилаты фенолфталеина должны иметь статистическое расположение несимметричного заместителя, т. е. фталидной группы в звене полиарилата, как это было показано ранее. В определенных условиях, вероятно, можно будет достигнуть стереорегулярного расположения этого заместителя и тогда станет возможным получить кристаллический полиарилат фенолфталеина. В пользу этого предположения свидетельствует обнаруженная в [50] способность к кристаллизации у полиарилатов с симметричным боковым заместителем. Примерами подобного рода являются полиарилаты на основе 4,4'-диоксидифенилфлуорена и 9,9'-диоксидифенилантрацена, формулы которых приведены ниже



Эти полиарилаты являются кристаллизующимися веществами в отличие от полиарилатов фенолфталеина. Точно также полигексаметилен- α, α' -дибутилсебацат [51] не кристаллизуется в отличие от кристаллического полигексаметиленсебацата. Причина этого лежит в том, что полигексаметилен- α, α' -дибутилсебацат также является атактическим полимером вследствие того, что исходная кислота взята в рацемической форме, поэтому он имеет нерегулярное расположение боковых бутильных групп. Сополимер, полученный из себациновой и α, α' -дибутилсебациновой кислот, начинает кристаллизоваться лишь при соотношении этих кислот 5 : 1, что соответствует содержанию одной бутильной группы на каждые 54 атома в цепи полимера [51]. Очевидно, в этом случае наличие аномальных звеньев становится достаточно малым, чтобы не препятствовать кристаллизации полиэфира.

Как видно из приведенных примеров, различные побочные реакции приводят к образованию аномальных звеньев и вследствие этого к возникновению разноразмерных полимеров. Эту особенность процесса поликонденсации до сих пор еще не подвергали систематическому исследованию, и поэтому наши знания в этой области носят случайный характер. Однако, исходя из приведенных данных, можно сделать вывод о том, что практически все реальные полимеры являются разноразмерными, и это необходимо учи-

тывать при рассмотрении проблемы связи строения полимеров с их свойствами, так как представление о разноразветвленных полимерах как основном виде полимерных структур приобретает принципиальное значение для химии полимеров.

Выводы

Изучено образование аномальных звеньев в результате побочных реакций при синтезе полимеров различного строения.

Показано, что практически все реальные полимеры являются разноразветвленными, и это необходимо учитывать при рассмотрении проблемы связи строения полимеров с их свойствами.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
2 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Химическое строение и температурные характеристики полимеров, изд-во «Наука», 1970, стр. 376.
2. В. В. Коршак, Pure Appl. Chem., 12, 101, 1966.
3. В. В. Коршак, Успехи химии, 35, 1030, 1966.
4. В. В. Коршак, Сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, изд-во «Наука», 1968, стр. 127.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Равновесная поликонденсация, изд-во «Наука», 1968.
6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Е. С. Кронгауз, К. К. Мозгова, Polymer, 15, 374, 1970.
7. J. R. Whinfield, J. T. Dickson, Англ. пат. 578079, 1946; Chem. Zbt., 118, 1813, 1947.
8. Б. А. Максоров, Сб. Вопросы изоляции в электротехнике (Труды конференции по электроизолирующим материалам), Госхимиздат, 1930, стр. 128.
9. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Равновесная поликонденсация, изд-во «Наука», 1968, стр. 179, 183.
10. P. R. Thomas, Kurzmitteilungen, Symposium über Makromolekule, Wiesbaden, Sektion IV, 1959.
11. H. Staudinger, H. Schmidt, J. prakt. Chem., 155, 129, 1940.
12. H. Schnell, Angew. Chemie, 68, 633, 1956.
13. H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, New York — London — Sydney, 1964.
14. В. Д. Майборода, Л. А. Дацкевич, Высокомолек. соед., 6, 1907, 1964.
15. В. Камербеек, G. H. Kross, W. Grolle, Soc. Chem. Ind. (London), 13, 357, 1961.
16. О. Я. Федотова, М. И. Штильман, И. П. Лосев, В. М. Богданова, Т. В. Зеленецкая, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, изд-во «Наука», 1964, стр. 139.
17. З. Ордельт, Высокомолек. соед., 4, 1110, 1962.
18. Y. Tsuzuki, Bull. Chem. Soc. Japan, 10, 17, 1935.
19. А. Я. Дринберг, В. В. Жебровский, Ж. прикл. химии, 13, 1143, 1940.
20. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. А. Силинг, Высокомолек. соед., 8, 1608, 1966.
21. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев, Т. И. Митайшвили, Высокомолек. соед., A12, 1113, 1970.
22. В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии, изд-во «Наука», 1965, стр. 131.
23. В. В. Коршак, Г. М. Берестнева, И. П. Брагина, Высокомолек. соед., A14, 1036, 1972.
24. H. Vogel, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., 50, 511, 1961.
25. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, А. А. Изынеев, Докл. АН СССР, 149, 104, 1963.
26. А. А. Изынеев, В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 1828.
27. И. Б. Рабинович, А. П. Мочалов, Л. И. Павлинов, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, Докл. АН СССР, 198, 597, 1971.
28. M. M. Tessler, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2521, 1966.
29. F. Dawans, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., A3, 3549, 1965.
30. Э. Н. Телешов, Н. Б. Фельдблюм, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A10, 422, 1968.
31. В. В. Коршак, Ю. Е. Дорошенко, В. А. Хомутов, Р. Д. Федорова, Докл. АН СССР, 200, 1361, 1971.
32. S. D. Bruck, Polymer, 6, 49, 1965.
33. J. K. Stille, E. Mainen, J. Polymer Sci., B4, 39, 1966.

34. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, А. И. Павлов, *Высокомолек. соед.*, 8, 1599, 1966.
35. R. Wolf, M. Okada, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, 6, A-1, 1503, 1968.
36. M. Okada, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, 6, A-1, 1259, 1968.
37. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, *Высокомолек. соед.*, 4, 339, 1962.
38. В. В. Коршак, Т. А. Бабушкина, В. А. Васнев, С. В. Виноградова, А. В. Васильев, Г. К. Семиц, *Изв. АН СССР, серия химич.*, 1970, 1921.
39. К. А. Андрианов, *Докл. АН СССР*, 140, 1310, 1961.
40. H. C. Beachell, G. W. Tarbet, *J. Polymer Sci.*, 45, 451, 1960.
41. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. А. Силинг, С. Р. Рафиков, З. Я. Фомина, В. В. Родэ, *J. Polymer Sci.*, 7, A-1, 157, 1969.
42. С. В. Виноградова, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, З. Я. Фомина, *Высокомолек. соед.*, A9, 1797, 1967.
43. С. Р. Рафиков, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, З. Я. Фомина, Б. В. Локшин, В. В. Родэ, *Высокомолек. соед.*, 8, 2189, 1966.
44. С. Р. Рафиков, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, З. Я. Фомина, *Высокомолек. соед.*, A9, 98, 1967.
45. К. А. Андрианов, *Изв. АН СССР, серия химич.*, 1969, 123.
46. *Итоги науки. Хим. науки 8. Химия и технология синтетических высокомолек. соед. Гетероцепные полимеры*, изд-во «Наука», 1966, стр. 551.
47. К. А. Андрианов, В. С. Тихонов, А. М. Хананашвили, Хань Энь-Цзе, Хань Жу-Юй, *Пласт. массы*, 1962, № 12, 25.
48. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, *Изв. АН СССР, Отд. хим. н.*, 1955, 163, 555.
49. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, *Изв. АН СССР, Отд. хим. н.*, 1956, 100.
50. С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе, А. И. Мжельский, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, *Изв. АН СССР, серия химич.*, 1969, 931.
51. H. Batzer, *Makromolek. Chem.*, 10, 13, 1953.

ON THE FORMATION OF POLYMERS WITH DIFFERENT REPEATING UNITS IN POLYCONDENSATION PROCESSES

V. V. Korshak.

Summary

The reactions of equilibrium and nonequilibrium polycondensation are always accompanied by various side reactions leading to formation of anomalous units. The formation of anomalous units of various kinds in equilibrium polycondensation, leading to appearance of branchings and side groups is considered, as exemplified by polyamides and polyesters. The influence of uncyclized units on the thermal stability and chemical properties of polymers in the case of nonequilibrium polycondensation is illustrated by polyheteroarylenes. Due to the presence in polymers with different repeating units of hydroxyl, sulfone, phosphone and other groups, it is possible to obtain «self-defending» polymers. The influence of anomalous units on the physical properties of various polycondensation polymers has been considered and certain dependences have been established. Thus, in the case of phenolphthalein based polyarylates, the presence of an asymmetric cardiac (loop) substituent leads to formation of amorphous polymers, which is ascribed to the macromolecular structure of this polyarylate, similar to the atactic one, whereas the presence of a symmetric substituent yields crystalline polymers. The investigation of the polyarylate based on *bis*-(4-hydroxy-3-chlorophenyl)-2,2-propane has shown that under certain conditions mainly one crystallographic form of polyarylate arises and therefore this case can be considered as being the first synthesis of a stereospecific polymer carried out by the polycondensation method.