

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

## СОЕДИНЕНИЯ

1974

№ 4

### ХРОНИКА

УДК 541.64 : 006.3

#### IV МИКРОСИМПОЗИУМ ПО ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

9–14 апреля 1973 г. в г. Будапеште (ВНР) под патронажем Проблемной комиссии по многостороннему сотрудничеству Академии наук социалистических стран в области высокомолекулярных соединений проходила работа IV Микросимпозиума по поликонденсации. В работе микросимпозиума приняли участие 77 ученых различных научных учреждений из шести стран: Болгарии, Венгрии, ГДР, Польши, СССР и ЧССР. В ходе работы микросимпозиума были заслушаны и обсуждены 20 докладов, посвященных различным проблемам химии поликонденсационных процессов.

В обобщающем докладе В. В. Коршака (СССР) «Современное состояние поликонденсаций» были проанализированы основные направления научных исследований в области поликонденсации, подробно рассмотрены особенности равновесной и неравновесной поликонденсации и подчеркнуты различия основных закономерностей этих процессов. В. В. Коршаком были сформулированы задачи дальнейших научных исследований в области поликонденсации, ставящих своей целью расширение синтетических возможностей этого метода и получение практически важных полимеров. Большое место в докладе было удалено определению понятия «поликонденсация» с ретроспективным анализом классификаций полиреакций. Следует отметить, что отсутствие единой терминологии создает большие неудобства и, в частности, совершенно недопустимо при создании информационно-поисковых систем по химии и технологии высокомолекулярных соединений.

Большинство экспериментальных работ, представленных на Симпозиуме, было посвящено двум основным проблемам: изучению общих и частных закономерностей, механизма и кинетики поликонденсации и исследованию процессов синтеза и свойств термостойких конденсационных полимеров.

Анализ докладов, посвященных первому направлению, наглядно демонстрирует широкий фронт работ в области, успешно развиваемой как у нас в стране, так и в братских социалистических странах. В докладе В. Звонаржа (ЧССР) «Равновесное получение полиангидридов» сообщалось о результате кинетического исследования поликонденсации алифатических дикарбоновых кислот, проводимой в присутствии уксусного ангидрида. Реакция протекает в две равновесные стадии: вначале образуются смешанные ангидриды дикарбоновой и уксусной кислот, которые затем конденсируются в полиангидрид с выделением уксусного ангидрида. На основании экспериментальных данных по равновесию пар – жидкость найдены константы скорости реакции адипиновой кислоты и уксусного ангидрида и на их основе вычислены кривые конверсии, которые хорошо совпадают с результатами опытов.

Больший интерес вызвал доклад С. В. Виноградовой, В. А. Васнева и Ю. И. Перфилова (СССР) «Некоторые проблемы совместной неравновесной поликонденсации в растворе». В этой работе на примере акцепторно-катализитической полизтерификации различных бисфенолов и гексаметиленгликоля с хлорангидридом терефталевой кислоты в присутствии триэтиламина впервые установлено, что введение в начале совместной поликонденсации всего количества интермономера в зону реакции, независимо от реакционной способности используемых сомономеров, приводит к образованию сополимеров со статистическим распределением звеньев по полимерным цепям. Более того, даже постадийное (последовательное) введение сомономеров в реакцию не является достаточным условием для получения блок-сополимеров. Для синтеза блок-сополимеров необходимо, чтобы не только исходные сомономеры отличались по своей активности, но и скорость введения интермономера была бы меньше скорости его взаимодействия с более реакционноспособным сомономером.

В докладе Э. Турской (ПНР) «Исследование протекания процесса поликонденсации в набухшей фазе» было показано, что в набухшем полимере реакция протекает только в условиях, благоприятствующих общесоединительному механизму катализа  $S_N1$ , поскольку не только маловероятно, но и невозможно протекание реакции между концевыми группами макромолекул по механизму нуклеофильного замещения  $S_N2$ .

Проблемам кинетики, переноса массы и механизма образования полизтиленитрофталата при катализе ионами металлов было посвящено сообщение Г. Рафлера,

Г. Райниса и Е. Багца (ГДР), в котором детально рассмотрена кинетика образования полиэтилентерефталата из бис-(β-этоксиэтилтерефталата) или его олигомеров в поликонденсационной системе с искусственным смещением при соблюдении постоянства переноса массы, а также при изменяющейся толщине слоя расплава. Было показано, что образование полиэтилентерефталата подчиняется уравнению второго порядка и характеризуется постоянной скоростью при разных температурах независимо от вида катализатора. На основе результатов изучения зависимости эффективной константы скорости от толщины слоя расплава вытекает, что скорость поликонденсации, измеренная макроскопически, является результатом совместного влияния реакции образования полимера, переноса гликоля и обратной реакции.

В докладе Т. Секея и Ф. Тиль (ВНР) «Исследование кинетики реакций синтеза и деструкции поликонденсатов с помощью установки, связывающей термовесы с масс-спектрометром» продемонстрировано, что данный метод может быть применен для рассмотрения двух параллельных реакций, для чего вводится новая функция, содержащая относительную скорость двух конкурирующих реакций. Привлечение масс-спектрометрического анализа позволяет решить поставленную задачу. Расчет экспериментальных данных осуществляли с помощью ЭВМ по заданной программе.

Получение металлокомплексов, содержащих координационно-связанных полимеров из нейтральных олигогифиров, содержащих свободные концевые карбоксильные группы, и окиси цинка была посвящена работа И. Смерчани-Банчо и П. Хиршберга (ВНР).

Работа Э. Борош-Деви и Ф. Тюдеша (ВНР) касалась исследования скорости реакций с помощью метода адабатической калориметрии на примере образования полиуретана. Этот метод особенно важен при оценке абсолютных степеней превращения при исследовании процессов, приводящих к образованию сшитых и нерастворимых продуктов.

В докладе П. Чечелина (ЧССР) «Эфирыные связи в полиэтилентерефталате» обсуждался механизм образования дефектных этиленоксидных звеньев в полиэтилентерефталате, а также возможности образования ацетальдегида и 2-метил-1,3-диоксолана в процессе поликонденсации бис-(2-гидроксиэтил)терефталата или терефталевой кислоты с этиленгликолем. Было показано, что одним из основных путей внедрения указанных дефектных фрагментов является побочное образование из этиленгликоля ацетальдегида и его взаимодействие с концевыми гидроксиэтильными группами.

По проблеме синтеза и свойств термостойких поликонденсационных полимеров одним из важных был доклад З. Едлинского (ПНР) «Успехи в области синтеза и технологии ароматических полизифиров, содержащих в основных цепях макромолекул конденсированные нафтильные группы», который был посвящен выяснению зависимости между строением и свойствами ароматических полизифиров, полученных на основе различных диоксидинафтильных соединений и дихлорангидридов бензоди-карбоновых кислот, в условиях межфазной, акцепторно-катализитической и высокотемпературной поликонденсации. На основании экспериментальных данных по термо- и теплостойкости полученных полимеров было найдено, что высокая термическая и химическая стойкость является следствием симметричного строения цепи полимера. В докладе рассмотрены также практические результаты данного исследования. Так, в ходе исследования были разработаны оптимальные условия синтеза и переработки полимеров в пленки и волокна с хорошими диэлектрическими свойствами.

В сообщении Г. Борисова и Ч. Девиджиева (НРБ) «Использование бис-(гидроксиметил)фосфиновой кислоты и ее производных для синтеза фосфорсодержащих олигомеров поликонденсационным методом» рассматривались пути использования доступного и дешевого мономера для получения негорючих фосфорсодержащих олигомеров и полимеров различного строения.

Изучению реакции взаимодействия диангидридов алициклических тетракарбоновых кислот с диаминами и последующей имидизации образующихся полиамиидокислот было посвящено сообщение Б. А. Жубанова, Г. И. Бойко, О. А. Ашабекова и Д. К. Салтыбаева (СССР) «Некоторые особенности образования полимеров на основе диангидридов тетракарбоновых кислот». Исследование свойств полученных полиимидов показало, что в отличие от обычных ароматических полиимидов они растворимы в полярных аprotонных растворителях.

В докладе М. М. Котона (СССР) «Полибензимидазопирролоны («пирроны»), содержащие фениленоксидные звенья в основной цепи» были приведены результаты синтеза и исследования свойств «пирронов», содержащих в основной цепи различное число фениленоксидных звеньев. Введение фениленоксидных звеньев в макромолекулы «пирроны» позволяет снизить температуру циклизации, обеспечивая таким образом некоторый температурный запас для проведения циклизации ниже температуры термического разложения. Это обстоятельство способствует достижению более высоких степеней циклизации. Проведено сравнительное исследование близких по строению «пирронов» и полиимидов. При этом показано, что полиимиды уступают «пирронам» по термической стабильности на 30–35°, а по теплостойкости – на 70–120°.

Некоторым результатам изучения кинетики образования полифенилхиноксалинов в растворе *m*-крезола была посвящена работа Х. Раубаха, Г. Шульца и П. Фийолки (ГДР) «Кинетика образования полихиноксалинов», в которой за основу были взяты два метода исследования: ИК-спектроскопия и вискозиметрия.

О новом методе синтеза полимеров полифениленового типа путем полициклоконденсации кеталей было сообщено в докладе М. М. Теплякова и В. П. Чеботарева (СССР). Авторы подробно исследовали модельную реакцию циклоконденсации кеталей и предложили механизм этого процесса. Синтез полифениленов осуществляли полициклоконденсацией этиловых кеталей диацетильных ароматических соединений с кеталем ацетофенона. При этом образовывались плавкие и растворимые полифенилены с молекулярным весом до 5000, способные к дальнейшей поликонденсации при нагревании. В результате термообработки из них получены высокотепло- и термостойкие полимеры сетчатого строения.

В докладе Г. Г. Хёрхольда, Р. Берманна, И. Готтшальдта и Г. Дрефала (ГДР) «Фенилзамещенные поли-*n*-ксилиидены, их синтез и свойства» приведены результаты исследования новых методов синтеза поли-*n*-ксилииденов. Авторами получены фенилзамещенные поли-*n*-ксилиидены с различным положением фенильных групп. Максимальный молекулярный вес при этом, однако, не превышал 35 000. Было обнаружено, что наличие фенильных заместителей в ароматическом ядре не придает растворимости поли-*n*-ксилииденам. Наличие же фенильных заместителей у алифатических углеродных атомов в ряде случаев позволяет получить растворимые пленкообразующие полимеры. Ценным свойством таких пленок является фотопроводимость в области поглощения.

Доклад А. А. Жданова (СССР) «Поликонденсация как метод синтеза полимеров с неорганическими главными цепями молекул» был посвящен обзору поликонденсационных методов синтеза полимеров с неорганическими цепями молекул, среди которых важнейшее значение имеют полиорганосилоксаны.

Доклад З. Лясоцкого (ПНР) касался некоторых проблем гетерополиконденсации силанов с гидроксисиланами. Автором был получен рядmono- и дифункциональных органогидроксисиланов и органосиланов. Исследованы условия проведения гетерополиконденсации выбранных пар силанов и гидроксисиланов. Кинетические исследования гетерополиконденсации силанов с гидроксисиланами были проведены в растворе диметилформамида в присутствии катализатора  $ZnCl_2$ . Были исследованы также структура и свойства некоторых метил- и фенилзамещенных смолообразных полисилоксанов после длительного воздействия различных температур, солнечного света и других факторов окружающей среды.

Р. Готфрид (ГДР) привел данные по изучению полисилоксанов, используемых в лакокрасочной промышленности для защиты различных материалов от вредного воздействия окружающей среды.

Все заслушанные доклады вызвали оживленную дискуссию со стороны участников микросимпозиума. Доклады будут опубликованы в одном из ближайших номеров журнала «Acta Chimica Hungarical».

Следует отметить, что успешное проведение IV Микросимпозиума по поликонденсации способствовало укреплению дружественных контактов между его участниками и явилось дальнейшим шагом в успешном развитии многостороннего сотрудничества социалистических стран в области высокомолекулярных соединений.

А. Л. Русанов, М. М. Тепляков