

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

1976

№ 7

УДК 541.64:542.952/954

УСПЕХИ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ *

Обзор

B. V. Коршак

Рассматривается состояние синтетической химии полимеров в настоящее время и перспективы ее развития в будущем. Показан круг мономеров, используемых в полимеризации и поликонденсации, и типы образующихся полимеров. В статье обращено внимание на то важное обстоятельство, что образование разнозвездных полимеров сопровождается всеми реакции синтеза и поэтому подчеркивается необходимость учета разнозвездности полимеров при рассмотрении вопроса о зависимости свойств полимеров от их строения. Показаны основные требования, которые современная промышленность выдвигает в качестве задач, решаемых синтетическими методами. Выявлены особенности развития процессов синтеза полимеров методами полимеризации и поликонденсации, а также посредством модификации полимеров. Рассмотрены разновидности процессов полимеризации и поликонденсации, а также модификации уже готовых полимеров главным образом на примерах новых реакций, особенно тех, которые приводят к получению полимеров нового типа. В историческом аспекте показаны перспективы развития синтетической химии и подчеркнута выявившаяся в настоящее время тенденция ко все более широкому синтезу полимеров со специфическим комплексом свойств.

Химия высокомолекулярных соединений является в настоящее время одной из наиболее интенсивно развивающихся областей химической науки. Быстрый темп ее развития объясняется тем, что синтетическая химия высокополимеров обеспечивает развитие таких важных областей полимерной техники, как пластические массы, синтетический каучук, синтетическое волокно и синтетические пленкообразующие. В свою очередь производство этих материалов играет важную роль в развитии ряда важнейших отраслей промышленности: авиационной, автомобильной, электро- и радиотехнической, машиностроительной, строительной и др.

Начало синтетической химии полимеров датируется 1833 г. [1], когда Берцелиус [2] сформулировал понятие о полимерии, Гей-Люссак [3] синтезировал первый полимер, а Браконно [4] получил тринитрат целлюлозы. За истекшие после этого 143 года область высокомолекулярных соединений обогатилась большим числом новых синтетических методов и полимеров различного строения.

Вклад советских ученых в развитие полимерной химии очень существен. Труды Бутлерова, Лебедева, Фаворского, Шорыгина, Каргина, Медведева, Ушакова и др. заложили основы полимерной науки.

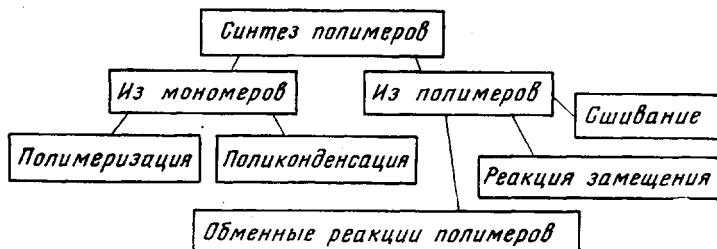
Сейчас синтезом новых полимеров занимается огромная армия химиков: 50% химиков-органиков прямо или косвенно работают на полимеры, еще большее количество работников занято использованием результатов этих исследований в промышленности, производящей, перерабатывающей и применяющей полимеры. Для иллюстрации того размаха, какой имеют работы по синтезу полимеров, можно указать, что в течение одного года синтезируется теперь ~50 тыс. новых полимеров, т. е. более 160 новых по-

* Доклад на XI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, г. Алматы, сентябрь, 1975 г.

лимеров каждый день или каждые 3 мин. 1 новый полимер [5]. Синтезированы сотни тысяч различных полимеров, но, несмотря на это, темп развития синтеза с каждым днем возрастает.

Это объясняется тем, что именно в области синтеза усилия исследователей дают наибольший эффект как для развития всей полимерной науки, так и для промышленности, обогащая ее новыми полимерными материалами. Поэтому с полным основанием можно сказать, что синтетическая химия полимеров есть стратегическое направление полимерной науки.

Ниже схематически показаны основные методы синтеза

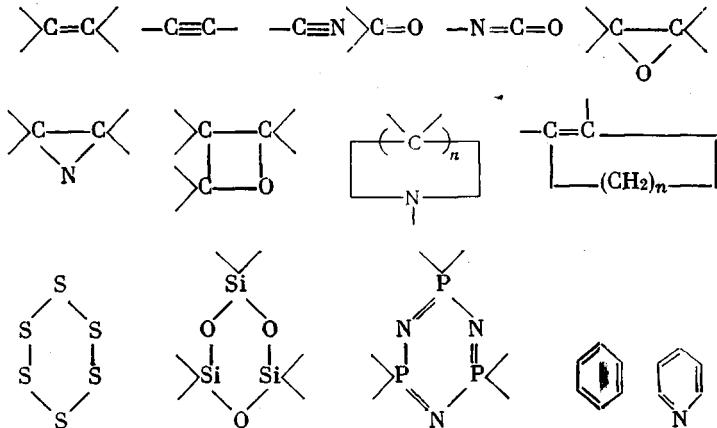


Как видно из этой схемы, мы имеем в своем распоряжении два направления синтеза полимеров: это синтез полимеров из низкомолекулярных веществ путем полимеризации или поликонденсации и второй путь — это модификация готовых полимеров путем реакций замещения, спшивания и обмена.

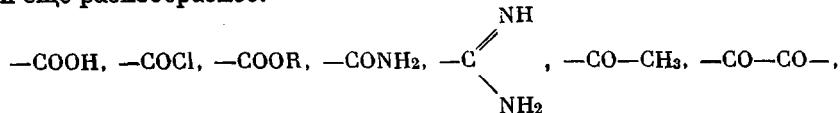
Развитие методов синтеза привело к тому, что в настоящее время удается получать макромолекулы разнообразных форм, как это показано на рис. 1, причем в каждой из этих форм тоже имеется большое разнообразие. Так, линейные макромолекулы могут быть по крайней мере нескольких типов (рис. 2).

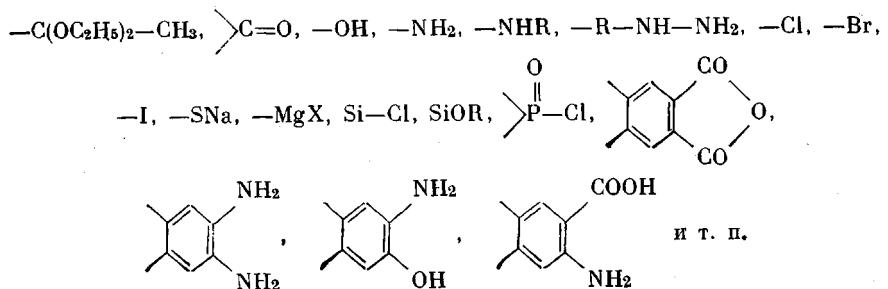
Большое разнообразие имеется в строении цепи макромолекулы. На рис. 3 показано, как изменяется состав цепи по ее длине у различных типов сополимеров [6].

Сильно расширился круг активных функциональных групп, используемых для получения полимеров. Ниже показаны важнейшие из них, пригодные для проведения полимеризации



Число групп, используемых в процессах поликонденсации, еще больше, и они еще разнообразнее:





Изучение механизмов полимеризации и поликонденсации позволило понять законы, управляющие их течением, и создать учение об этих реакциях.

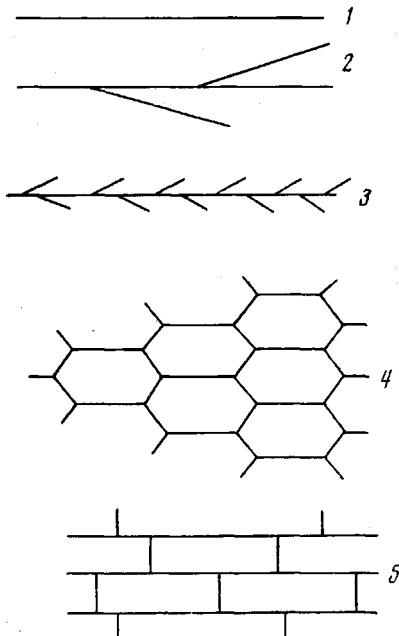


Рис. 1

Рис. 1. Форма макромолекул:

1 — линейная, 2 — разветвленная с малым числом длинных ответвлений, 3 — разветвленная с большим числом коротких ответвлений, 4 — плоская паркетная, 5 — пространственная, трехмерная

Рис. 2. Виды линейных макромолекул:

1 — прямая («карбин»); 2 — зигзагообразная; 3 — циклопептическая; 4 — циклоспиральная; 5 — лестничная

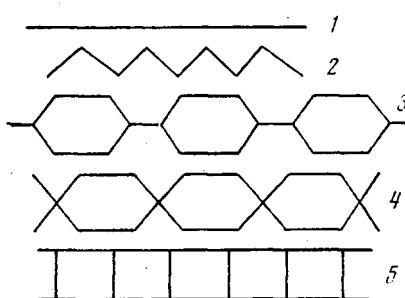


Рис. 2

Необходимо отметить также появление все большего числа «гибридных» полимеров, получение которых осуществляется с использованием как полимеризации, так и поликонденсации, или же модификацией готовых полимеров с помощью полимеризационных или поликонденсационных методов [5].

Примером образования «гибридных» полимеров является получение насыщенных полиэфиров путем поликонденсации и последующей сополимеризации их с ненасыщенными мономерами.

Остановимся вкратце на некоторых характерных моментах современного состояния синтеза полимеров.

В ходе научных исследований установлено большое влияние чистоты исходных мономеров на ход и результат синтеза полимеров. В процессе полимеризации наличие примесей вызывает ранний обрыв цепи, разветвление макромолекул, возникновение различных нестойких группировок и образование разнозвездных полимеров. В процессе поликонденсации наличие примесей также снижает молекулярную массу и приводит к образованию концевых групп иной природы, а также вызывает разветвление макромолекул. Поскольку примеси никогда не бывают нейтральными по отноше-

нию к процессу синтеза полимера, они вызывают не поддающуюся контролю модификацию, приводящую к образованию разнозвенных полимеров [7, 8].

Вместе с тем, различные побочные превращения (например, изомеризация полимеризации, разветвление и др.) приводят к изменению строения звеньев полимера.

Вследствие этого, а также по другим причинам разнозвенные полимеры

общей формулы $\left[(-M-)_{[m]} - (-A-)_{[n]} \right]_x$ образуются во всех процессах син-

теза полимеров, получаемых методами полимеризации и поликонденсации [7, 8]. Точно также процессы модификации полимеров (замещение, вулканизация и обменные превращения) приводят к образованию разнозвенных

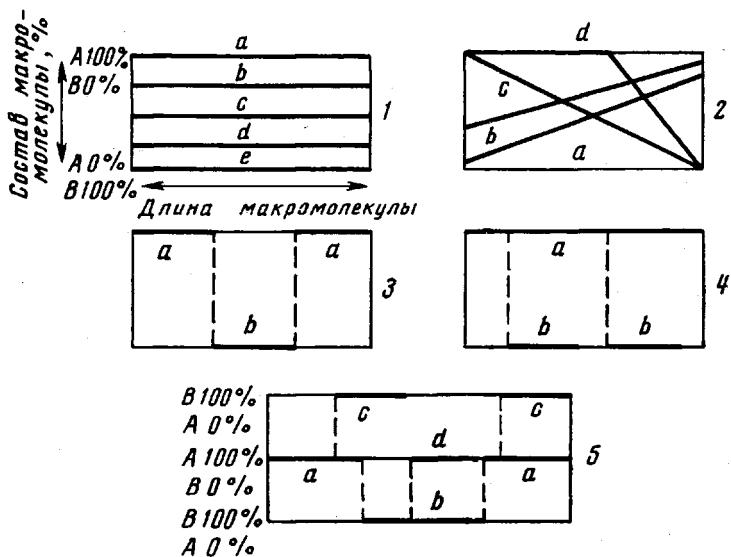


Рис. 3. Изменение интегрального состава по длине макромолекулы у различных сополимеров:

1 — обычные сополимеры; 2 — сополимеры изменяющегося состава (a, b), диагональный сополимер (c), асимметричный сополимер (d); 3 — блок-сополимер; 4 — привитый сополимер; 5 — привитый блок-сополимер

полимеров [8]. Поэтому изучение закономерностей образования макромолекулы и ее микроструктуры является важнейшей задачей полимерной науки, так как только в этом направлении может быть решена проблема получения полимеров с заранее заданным комплексом свойств [8].

Все большее внимание уделяется проблеме стереорегулирования в процессе синтеза полимеров. В области полимеризации — это получение стереорегулярных (изотактических и т. д.) полимеров, синтез оптически активных полимеров, получение *цис*-1,4- и *транс*-1,4-полидиенов и синтез стереобlockовых полимеров. В области поликонденсации примерами регулирования структуры в процессе синтеза являются стереоспецифическая поликонденсация, а также получение глобуллярных или фибриллярных структур у полиирилатов в зависимости от условий синтеза и образование правых или левых спиралей у полипептидов.

Интенсивно развивается изучение совместной полимеризации с целью получения практически ценных сополимеров [9]. Большое развитие получили привитая и блок-сополимеризация, открывающие новые пути разнообразной модификации полимеров [10].

Блок-сополимеры позволяют получать новые типы эластомеров, не нуждающихся в вулканизации, полимерные системы, пригодные для получения мембран, способных избирательно разделять газовые смеси.

Исключительно важные перспективы открывает «химическое формование» полимеров, позволяющее в процессе синтеза получать готовые изделия, например, листовой полиметилметакрилат. С помощью межфазной поликонденсации могут быть получены полиамиды в виде пленок или волокон.

Очень интересен процесс анионной полимеризации ε -капролактама, позволяющий получать поли- ε -капроамид в виде готовых изделий любой формы, не нуждающихся в механической обработке. Несомненно, «химическое формование» полимеров в процессе синтеза является одним из прогрессивных направлений, позволяющим устранить трудоемкие процессы переработки, обычно применяемые в случае полимеров, получаемых в виде порошка. В этом случае мы лишь копируем природу, которая давно научилась синтезировать из мономеров шелк, хлопок и др. волокна, формовать кожу у животных, кровеносные сосуды и т. п.

Несомненно, полимерная технология будущего будет в значительной степени базироваться на процессах химического формования.

Задача огромной важности заключается в получении полимеров, обладающих высокой тепло- и термостойкостью, негорючестью, светостойкостью, особыми электрофизическими и др. свойствами [11].

Особенно важной задачей является также получение композиционных и иных материалов с высокой прочностью [12–14]. Теоретическая прочность стали и асбеста составляет 2000, стеклянного волокна – 1000 кГ/мм². В то же время их реальная прочность гораздо ниже и составляет у стали 250, стеклянного волокна и асбеста 300 кГ/мм². Таким образом, теоретически имеется возможность значительно повысить прочность изделий из полимерных материалов. Действительно, волокно из углерода уже теперь достигает прочности 300–400 кГ/мм². Поэтому, очевидно, проблема получения прочных материалов будет решаться и химическим путем.

Интереснейший вид композиционных материалов представляют собой антифрикционные самосмазывающиеся пластмассы (АСП-пластики), которые нашли широкое применение при конструировании узлов трения (шарикоподшипники и т. д.) [16].

Важным направлением синтеза полимеров является получение термостойких полимеров, способных длительное время работать при высоких температурах (300° и выше). С этой целью было синтезировано большое количество полимеров, среди которых особенно интересными оказались различные полигорганосилоксаны, особенно лестничного строения, полигетероарилены, полилимиды и т. п. структуры [11]. Весьма большое развитие получили работы по полимерам различного электротехнического назначения, изоляторам, электропроводящим материалам, полупроводникам, полимерам, обладающим фотоэлектрической активностью, и т. п. Большое внимание ряда исследователей привлекает проблема синтеза полимерных полупроводников и сверхпроводников. С этой целью получают полимеры с сопряженными связями типа поливинилена, полиацетилена, полифенилена и т. п., а также полигетероарилены и их производные [15].

Задача защиты окружающей среды поставила перед синтетиками проблему получения полимеров, которые обладают способностью к разрушению после их использования, что особенно важно для упаковочных материалов. Эта проблема решается различными путями, среди которых одним из важнейших является синтез полимеров, способных разрушаться под действием света.

С другой стороны, запросы практики выдвигают задачу получения негорючих и самозатухающих полимеров, что крайне важно для строительства и ряда отраслей новой техники [17].

Весьма актуальной является задача получения полимеров для медици-

Таблица 1

Химические элементы, входящие в состав полимеров

Пе- риоды	Группы элементов									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
1							H			
2	Li	Be	B	C	N	O	F	—		
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	—		
4	K	Ca	—	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
5	Cu	Zn	—	Ge	As	Se	Br	—	Ru	Pd
6	Ag	Sr	Cd	—	Nb	Mo	—	—	Rh	Ir
	—	Ba	—	Sn	Sb	—	I	—	Os	Pt
	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—	—		

ны с разнообразным комплексом свойств, таких, как отсутствие тромбогенности, способность рассасываться в организме и, наоборот, устойчивость в средах живого организма, наличие фармакологического действия и т. п., что необходимо для создания искусственного сердца, почек, печени и других органов.

Интересные проблемы синтеза катализаторов — аналогов ферментов, а также различных биоподобных полимеров привлекают внимание ряда исследователей.

Большого значения задача состоит в нахождении путей получения широкого ассортимента полимеров, включающих все богатство элементов периодической системы [18]. Так, известные в настоящее время полимерные структуры включают 51 элемент Менделеевской таблицы, как это показано в табл. 1.

Следует отметить, что каждый элемент вносит свой вклад в комплекс свойств. Ярким примером такого рода являются кремнийорганические полимеры, успешно разрабатываемые К. А. Андриановым, которые проложили свой путь в полимерной науке и, несмотря на близкое родство углерода и кремния, оказались совершенно своеобразной и очень интересной группой полимеров [19].

Остановимся на характеристике тех методов синтеза полимеров, которыми являются полимеризация, поликонденсация и модификация полимеров.

В 1974 г. из опубликованных в журнале «Высокомолекулярные соединения» химических статей 89,4% были посвящены синтезу полимеров [20]. Они распределяются по методам синтеза, как показано в табл. 2.

Таблица 2

Распределение статей по методам синтеза

Название метода	Количество статей, %
Полимеризация	51,4
Поликонденсация	27,1
Модификация	21,5

Из общего числа химических статей на долю тех статей, в которых описан синтез новых полимеров, приходится 32,8%. В табл. 3 показано, как распределяются эти статьи по методам синтеза.

На основании этих данных можно отметить, что исследования в области полимеризации главным образом посвящены усовершенствованию мето-

Таблица 3
Распределение статей по методам синтеза новых полимеров

Название метода	Количество статей в % от общего числа статей по синтезу новых полимеров	Количество статей в % от общего числа статей по данному методу
Полимеризация	38,9	27,7
Поликонденсация	49,3	66,6
Модификация	11,8	20,0

дов полимеризации, поискам более активных катализаторов и нахождению оптимальных условий синтеза уже известных полимеров. Для поликонденсации более характерным является синтез новых полимеров и в меньшей степени — усовершенствование реакций синтеза. Модификация подобно полимеризации также направлена главным образом на изучение химических превращений полимеров и усовершенствование реакций модификации. Далее мы рассмотрим положение дел в каждом из этих трех направлений синтеза полимеров.

Полимеризация

Особенно интенсивно изучаются процессы полимеризации, и в этой области можно отметить большие успехи. В табл. 4 приведены известные в настоящее время процессы полимеризационного типа и даты их открытия.

Для современного периода характерно бурное развитие процессов полимеризации. Наряду с большим прогрессом в развитии таких классических методов, как радикальная, катионная и анионная полимеризация непредельных соединений, а также полимеризация гетероциклов, были открыты и подробно исследованы новые полимеризационные процессы. В их числе укажем прежде всего ионно-координационную полимеризацию, миграционную полимеризацию, полициклотримеризацию, полидиспропорционирова-

Таблица 4
Процессы полимеризации

Название реакции	Год открытия	Ссылка
Радикальная полимеризация	1839	[21]
Катионная полимеризация	1873	[22]
Анионная полимеризация	1878	[23]
Полимеризация по Дильсу-Альдеру	1926	[24]
Миграционная полимеризация	1937	[25]
Гидролитическая полимеризация гетероциклов	1938	[26]
Циклополимеризация	1949	[27]
Дегидрополимеризация	1951	[28]
Стереоспецифическая полимеризация	1955	[29]
Ониевая полимеризация	1961	[30]
1,3-Диполярное полиприсоединение	1963	[31]
Полициклотримеризация ацетиленовых соединений	1965	[32]
Полидиспропорционирование	1967	[35]

ние, полимеризацию по Дильсу-Альдеру, 1,3-диполярное полиприсоединение и др.

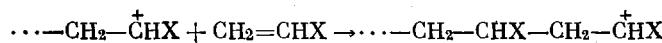
Открытие Циглером [33] в 1950 г. катализаторов полимеризации этилена при низком давлении явилось началом периода быстрого прогресса в области полимеризации олефинов и других мономеров.

В серии блестящих исследований итальянский ученый Натта [29] проложил новый путь в развитии процессов стереоспецифической полимеризации.

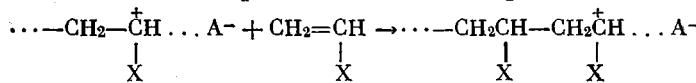
Область стереоспецифической полимеризации превратилась в ведущую область полимерного синтеза, в которой занято очень много исследователей всех стран. В результате этих работ создана промышленность по производству ряда полиолефинов, полиэтилена, полипропилена, сополимеров этилена с пропиленом, ряда высших полиолефинов, *цис*-1,4-полибутадиена и *цис*-1,4-полиизопрена — новых типов синтетических каучуков, являющихся полноценными заменителями натурального каучука, и др.

В настоящее время считают возможным следующие четыре механизма роста цепи в ионной (катионной и анионной) полимеризации:

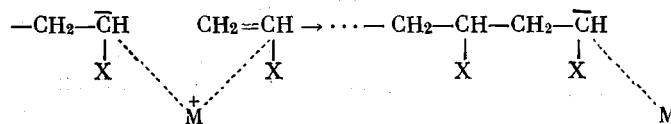
полимеризация с участием свободного иона



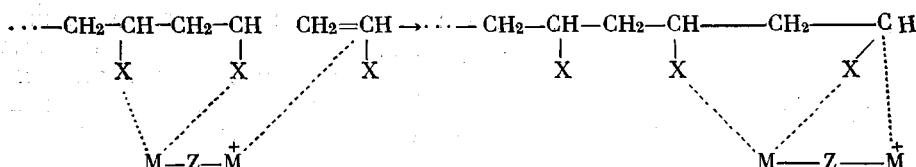
полимеризация с ионной парой



координационная двухцентровая полимеризация



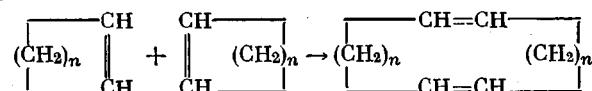
многоцентровая координационная полимеризация



В каждом из этих случаев возможно стереорегулирование. Однако в первом и втором случае эта возможность реализуется только при низких температурах. В третьем и четвертом случае процесс наблюдается и при повышенных температурах. В случае многоцентровой координационной полимеризации в процессе элементарного акта роста цепи полярные группы мономера и полярные группы двух последних звеньев растущей цепи образуют комплекс более чем с одним активным центром комплексного или ассоциированного катализатора, благодаря чему ограничивается свободное вращение концов цепей и молекул мономера и обеспечивается определенное расположение звеньев в элементарном акте роста цепи.

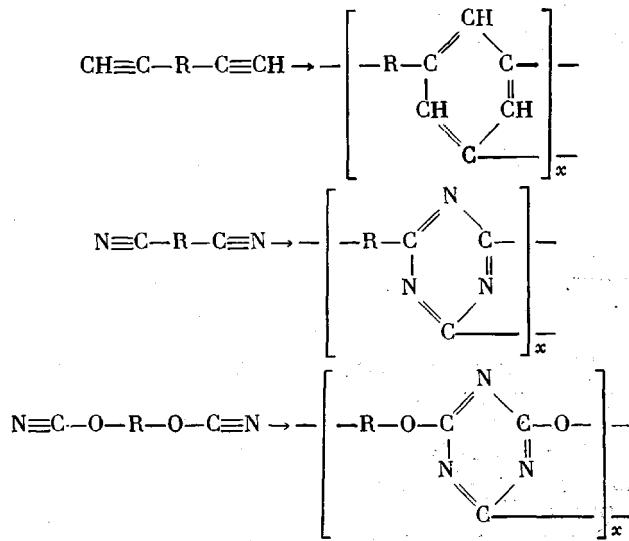
Изомеризационная полимеризация оказалась весьма частым случаем синтеза полимеров как при радикальной, так и в особенности при ионной полимеризации.

Большое развитие получили исследования процесса регулярной сополимеризации, приводящей к сополимерам с регулярным чередованием звеньев [34]. Возникающие таким образом сополимеры нередко представляют собой вещества с интересным комплексом свойств. Новым направлением является полидиспропорционирование, протекающее в присутствии V и W содержащих каталитических систем по уравнению [35]:



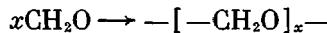
Эта реакция, как показал Долгоплоск с сотр., протекает как цепной процесс [36].

Полимеризация соединений, содержащих тройную углерод-углеродную связь, привлекла в последнее время большое внимание исследователей. Особенно интересной является реакция поликлиотримеризации бисацетиленов, динитрилов, эфиров циановой кислоты и диизоцианатов, приводящая к образованию бензольных или триазиновых циклов по уравнениям [37].



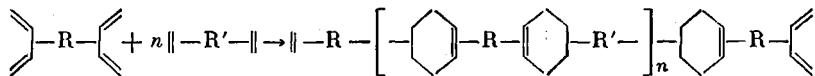
Эта реакция открывает новый путь синтеза полимеров, содержащих в макромолекуле ароматические и гетероциклические группировки [38].

Полимеризация альдегидов, кетонов и других карбонилсодержащих соединений привлекла в последнее время большое внимание исследователей [39]. Особенно интенсивно исследуется полимеризация и сополимеризация формальдегида, протекающая как катионный процесс

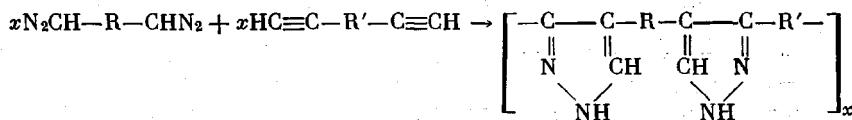


Большой вклад в исследование этого процесса внесли работы Н. С. Ениколопяна, который показал наличие своеобразного этапа обрыва цепи, названного «передача цепи с разветвлением» [40].

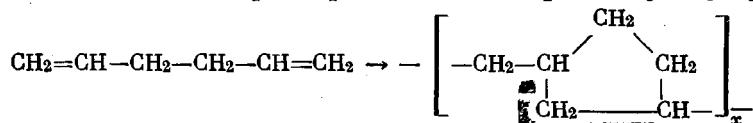
С помощью диенового синтеза или реакции Дильтса-Альдера были получены полимеры, содержащие кольца в цепи [41]. Необходимо, чтобы в молекулах исходных мономеров содержались диеновая система и диенофил, способные реагировать друг с другом в определенных условиях, что можно изобразить схематически



Своеобразным случаем полимеризации является образование полипиразолов при реакции бисдиазосоединений с диацетиленами, протекающей по механизму 1,3-биполярного присоединения по уравнению [42]

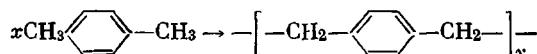


Циклополимеризация представляет собой способ получения полимеров, содержащих циклические группировки в цепи макромолекулы [27]



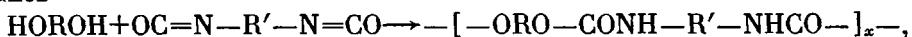
Она имеет место при полимеризации различных диенов, содержащих разделенные двойные связи. Обычно эта реакция дает сравнительно низкомолекулярные продукты.

Дегидрополимеризация — реакция, с помощью которой был получен полимер *n*-ксилилена [28]. Реакция, происходящая при образовании *n*-ксилилена, выражается следующим уравнением:

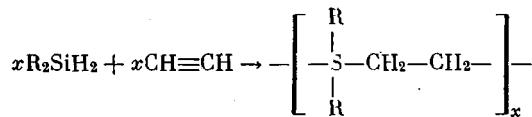


Этот процесс проведен также на ряде аналогов ксиолола. Получающиеся бирадикалы весьма реакционноспособны и легко сополимеризуются с другими мономерами.

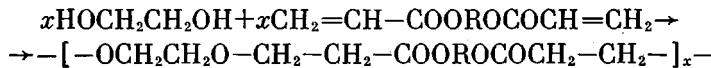
Миграционная полимеризация представляет собой процесс полимеризации, связанный с переходом (миграцией) атома водорода на каждом этапе реакции [43]. Этот процесс иногда называют полиприсоединением. По этому типу протекает полимеризация альдегидов по реакции Тишченко [44], образование полиацеталей [45], полиамидов из бисоксазолонов и диаминов [46], получение таких важных соединений, как полиуретаны, полимочевины и т. п. соединений при реакции дизоцианатов с гликолями или диаминами [25]. В последнее время круг этих реакций все более расширяется. В качестве примеров укажем реакцию образования полиуретанов



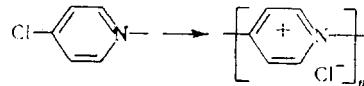
а также синтез элементоорганических полимеров, содержащих кремний, германий и олово, путем гидридного присоединения [47]:



Сюда же относится реакция образования полимеров путем присоединения гликолей или диаминов к диакриловым или диметакриловым эфирам, протекающая по уравнению [48]



Ониевая полимеризация исследована на примере реакции γ -хлорпиридина [30]



Инициирование полимеризационных процессов может быть осуществлено с помощью таких видов энергетического воздействия, как ионизирующая радиация, взрывной удар, высокое давление, механическое воздействие и др. [49].

Ионизирующие излучения нашли применение на практике для инициирования полимеризации [50]. Особенно интересным случаем является инициирование этим путем полимеризации в твердом состоянии.

Изучение закономерностей полимеризации в твердом состоянии при низких температурах позволило Семенову [51] создать теорию колективного взаимодействия. Согласно Семенову, процесс полимеризации в твердом состоянии при облучении замороженного мономера протекает очень быстро, так как благодаря ориентации в кристалле ион или радикал присоединяет к себе не одну молекулу мономера, а сразу целую цепочку молекул в области, где кристалл идеален. Таким образом, вследствие благоприятного расположения в кристалле имеется как бы «заготовка» для производства макромолекул, чего нет в жидкости, и это обеспечивает более быстрое протекание полимеризации при облучении.

Полимеризация циклических соединений приобретает все большее значение как общий метод синтеза высокомолекулярных соединений. Этим путем получено большое количество гетероцепных полимеров, содержащих в качестве гетероатомов кислород, азот, серу, металлы и др. элементы. Полимеризация циклов происходит как типичный полимеризационный процесс и может быть осуществлена в виде ступенчатой (гидролитической) полимеризации, а также как цепной процесс (анионная полимеризация).

В настоящее время известно, что способностью к полимеризации обладают все циклы независимо от размера, имеющие достаточно полярные или способные поляризоваться связи.

Большое значение имеет полимеризация силоксановых циклов, широко используемая как метод получения полисилоксановых каучуков и др. полимеров [52].

Особенно большие перспективы открывает проведение полимеризации циклов очень быстрым способом — посредством применения активаторов [53]. Особенно эффективно применение активаторов в случае анионной полимеризации ϵ -капролактама: оно позволяет провести процесс в короткое время при сравнительно невысоких температурах.

Поликонденсация

Поликонденсация как общий метод синтеза полимеров известна давно. В табл. 5 приведены даты открытия отдельных видов поликонденсации.

Развитие процессов поликонденсации в рассматриваемый период наряду с углубленным изучением механизма реакции отмечено появлением ряда новых поликонденсационных процессов.

В зависимости от строения исходных веществ и способа проведения поликонденсация может быть осуществлена в двух вариантах [64]: 1) равновесная поликонденсация; 2) неравновесная поликонденсация.

Равновесная поликонденсация протекает с небольшой константой равновесия и, как правило, малой скоростью [5]. Примером этой реакции

Процессы поликонденсации

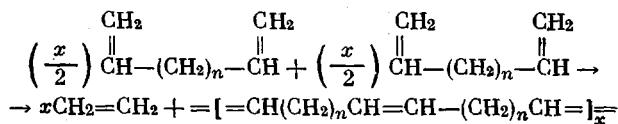
Таблица 5

Название реакции	Год открытия	Ссылка
Равновесная полиэтерификация	1833	[3]
Полиамирирование	1862	[54]
Фенолальдегидная поликонденсация	1872	[55]
Полиазинирование	1889	[56]
Межфазная поликонденсация	1898	[57]
Полигетероциклизация	1908	[58]
Поликоординация	1953	[59]
Акцепторно-катализическая поликонденсация	1956	[86]
Полирекомбинация	1957	[60]
Окислительная поликонденсация	1960	[61]
Полициклоконденсация	1960	[62]
Стереоспецифическая поликонденсация	1970	[63]
Конденсационное полидиспропорционирование	1972	[87]

является образование полиамидов из диаминов и дикарбоновых кислот в расплаве.

Равновесная поликонденсация в рассматриваемый период времени характеризуется углубленным изучением основных закономерностей этих процессов и широким применением их для синтеза большого числа новых, главным образом гетероцепочных полимеров (полиамидов, полизифиров, полиазинов, координационных полимеров и т. п.). В основе равновесной поликонденсации лежат обратимые, равновесные элементарные реакции [65].

Новым случаем равновесной поликонденсации является конденсационное полидиспропорционирование, протекающее по уравнению [87]



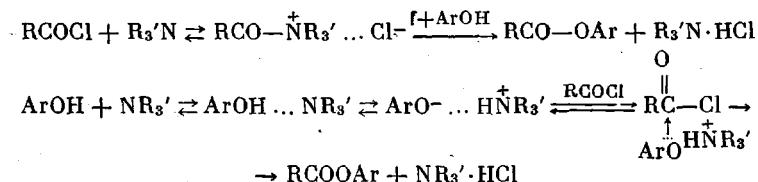
Наряду с равновесной поликонденсацией, только что рассмотренной нами, существуют поликонденсационные процессы, в основе которых лежат необратимые элементарные реакции. Такого рода превращения относятся к группе реакций, объединяемых под общим названием «неравновесная поликонденсация» [66].

Случаев неравновесной поликонденсации известно довольно много. К их числу относятся: реакция окислительной поликонденсации, полирекомбинация, полициклизация, а также межфазная поликонденсация, акцепторно-катализическая и полициклоконденсация.

Неравновесная поликонденсация характеризуется большими константами равновесия и, как правило, большой скоростью [5, 66]. Примером реакции этого типа является образование полиамидов из диаминов и хлорангидридов дикарбоновых кислот.

Есть ряд случаев неравновесной поликонденсации, когда реакция протекает сравнительно медленно. Однако образующиеся в результате реакции полимеры являются стойкими в условиях данной реакции, не способны к гидролизу и иным деструктивным превращениям, что и обуславливает необратимый характер всего превращения. Примером таких реакций являются дегидрополиконденсация, полирекомбинация, поликлизация, которые будут рассмотрены ниже.

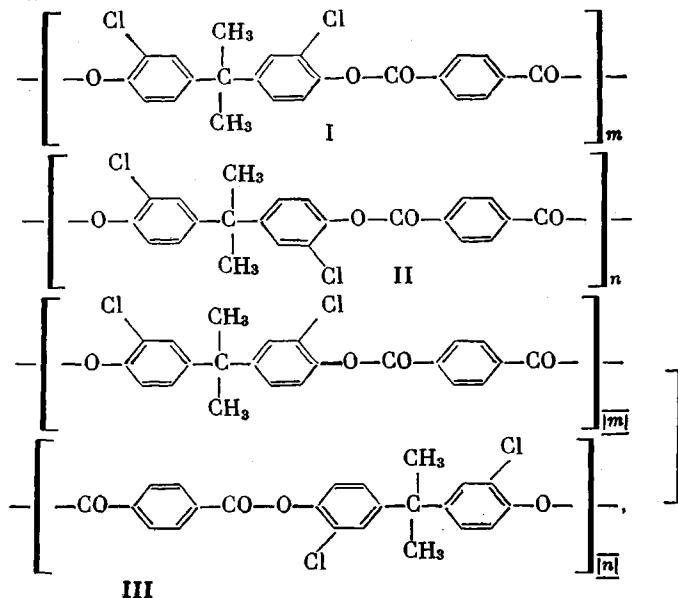
Поликонденсация в растворе, называемая также низкотемпературной поликонденсацией, представляет собой процесс, привлекший в последнее время большое внимание исследователей и усиленно разрабатываемый в различных направлениях. В случае синтеза полизифиров ее называют «акцепторно-катализической поликонденсацией» [67]. В случае синтеза полиарилатов этот процесс протекает по механизму нуклеофильного катализа или основного катализа следующим образом:



Поскольку, помимо активности исходных веществ, на процесс образования макромолекул оказывают влияние природа растворителя, акцептора и способность последнего образовывать комплексы с исходными веществами, этот метод позволяет весьма тонко регулировать строение получаемых полимеров.

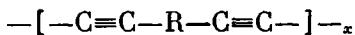
Это обстоятельство позволило осуществить процесс стереорегулярной поликонденсации на примере реакции 3,3-дихлордиана с хлорангидридом

терефталевой кислоты [63]. В результате образуется конформер полиарилата, строение которого определяется природой растворителя и третичного амина

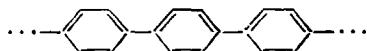


где I – цисоидный, II – трансоидный и III – разнозвездный полимер, содержащий звенья обеих конформаций.

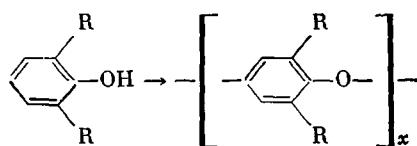
Окислительная поликонденсация получает все большее развитие [61, 68]. Применение этой реакции к диацетиленовым соединениям типа $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ позволило получить большое количество линейных полимеров, содержащих в цепи тройные связи, наряду с фенильными и другими группировками, общей формулы



Окислительной поликонденсацией из бензола был получен полифенилен [69]:



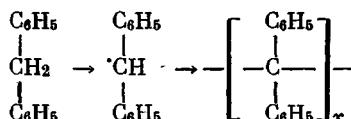
Окислительная поликонденсация 2,6-замещенных фенолов позволяет получить полимерные простые фениловые эфиры – полифениленоксиды по реакции



Этот окислительный процесс протекает в присутствии катализаторов и окислителя [70].

В последнее время в химии полимеров все большее внимание привлекает проблема получения полимеров из таких веществ, которые не являются мономерами в настоящем смысле этого слова, т. е. не содержат двойных связей, циклов или каких-либо функциональных групп. Одним из путей решения этой проблемы является использование реакции полирекомбинации, с помощью которой в полимер могут быть превращены насыщенные углеводороды, эфиры, кетоны и др. вещества, не способные полимеризоваться обычными путями.

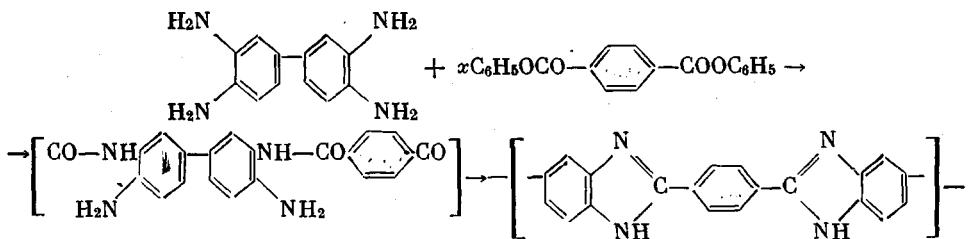
Полирекомбинация представляет собой процесс синтеза полимеров, выражаемый схемой [71]



Элементарными процессами в полирекомбинации являются образование и рекомбинация свободных радикалов.

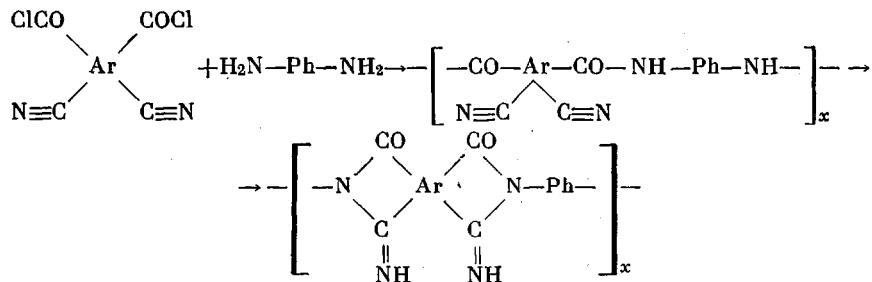
Особенностью мономеров, применяемых в полирекомбинации, является наличие у них атомов водорода, легко отрываемых свободными радикалами. При наличии двух реакционноспособных атомов водорода у мономера получаются линейные полимеры, при наличии трех и более атомов водорода — разветвленные и трехмерные полимеры.

Полициклизация представляет собой новый тип реакций, приводящих к образованию полимеров циклопептидной структуры [72]. Хотя эта реакция по своему механизму и относится к поликонденсационным превращениям, однако ее механизм весьма своеобразен. На первом этапе это обычная равновесная реакция, приводящая к образованию полиамидов, полиэфиров, полигидразонов и т. п. соединений, в зависимости от строения исходных веществ. Закономерности этого этапа в общем не отличаются от известных для аналогичных реакций. На втором этапе происходит собственно циклизация, т. е. замыкание гетероцикла, характерного для данной реакции. Этот этап представляет собой неравновесную поликонденсацию, так как образование прочных циклов представляет, как правило, необратимый процесс, протекающий в случае полибензимидаолов по уравнению [73]

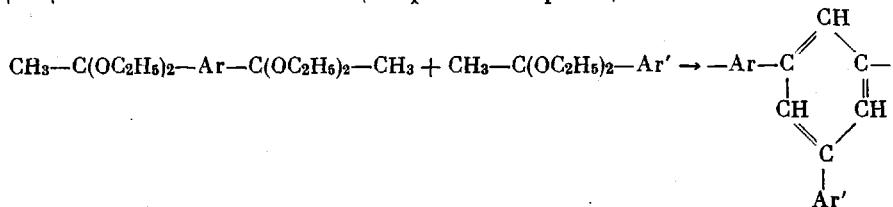


В настоящее время реакция полициклизации исследована на примере получения полимеров, включающих в свою цепь такие гетероциклы, как тиазоловый, имидазоловый, пиразоловый, триазоловый, оксадиазоловый, фталимидный, триазиновый и др. [74].

Интересным случаем является изомеризационная полициклизация, представляющая процесс, в котором в качестве исходных продуктов применяются ароматические дихлорангидриды или диамины, содержащие циановые группы в ядре [85]. В этом случае на первом этапе происходит неравновесная поликонденсация, приводящая к образованию полиамидов. Последние затем подвергаются циклизации в результате присоединения по циангрупам, как показано ниже:



Полициклоконденсация — процесс синтеза полимеров, по своему характеру близкий к полициклотримеризации [75]. Образование макромолекул происходит в результате возникновения ароматических или гетероциклических звеньев, связывающих остатки молекул исходных веществ. В качестве примера можно привести образование полифенилена из дикеталая *n*-диацетилбензола и кеталая ацетофенона по реакции



Модификация полимеров

Модификация полимеров получает все большее развитие в наше время. Если ранее модифицировали природные полимеры, целлюлозу, крахмал, белки, то в настоящее время модификации подвергается немалое количество синтетических полимеров. В табл. 6 приведены примеры реакций этого типа.

Таблица 6

Процессы модификации

Название реакции	Год открытия	Ссылка
Нитрование целлюлозы	1833	[4]
Вулканизация каучука серой	1839	[76]
Прививка путем передачи цепи	1933	[77]
Хлорирование поливинилхлорида	1933	[78]
Обменные реакции полизэфиров	1942	[79]
Сульфохлорирование полиэтилена	1946	[80]

Как видно из этой таблицы, реакции модификации можно разбить на три группы: 1) реакции замещения в цепи; 2) реакции структурирования; 3) обменные реакции гетероцепенных полимеров.

Реакции замещения в цепи природных полимеров (целлюлозы, крахмала, белков и т. п.) известны уже давно и осуществляются главным образом за счет замещения атома водорода в гидроксильной или аминной группе. Большое развитие получили исследования по прививке на целлюлозу карбоцепенных и гетероцепенных полимеров, что позволяет, как показал Роговин [84], в широком диапазоне модифицировать свойства хлопка и других целлюлозных материалов. Среди синтетических полимеров наряду с реакциями этого рода все большее значение приобретают реакции замещения атомов водорода, связанных с углеродом, атомами галоида, сульфогруппой, фосфоновой группой, а также алкильными группами в результате прививки и т. п. Введение таких полярных групп, как карбоксильная, аминная, сульфоновая, фосфоновая и т. п., приводит к появлению ионообменных свойств и широко применяется при синтезе ионитов. Реакции структурирования, открытые на природных полимерах, все шире применяются для синтетических полимеров. Примерами такого рода является радиационная вулканизация полиэтилена и других полимеров. В результате этих реакций существенным образом изменяется строение макромолекул.

Обменные реакции гетероцепенных полимеров являются специфическим способом, который позволяет получать сополимеры путем взаимодействия двух различных полимеров при нагревании или в присутствии катализа-

торов. Так, например, из смеси двух полиамидов получается смешанный полиамид [81], смесь полиамида с полиэфиром дает полиамидоэфир [82], смесь двух полисульфидов дает соответствующий сополимер [83]. Полиацетали типа полиформальдегида в присутствии катализаторов также образуют сополимеры [40].

В заключение следует отметить, что, как видно из приведенных примеров, в области синтеза полимеров наблюдается большой прогресс. Открываются новые реакции синтеза полимеров, изучаются и усовершенствуются уже известные синтетические реакции. В результате этого наука обогащается большим числом новых полимеров, а значительное количество ранее известных полимеров, получаемых новыми усовершенствованными методами, приобретает комплекс более ценных свойств. Для синтетической линии развития полимерной химии характерно углубленное изучение все более сложных химических реакций и получение новых полимерных структур весьма сложного строения, что требует возрастания химического искусства в полимерном синтезе. Наконец, особенно характерной чертой современного полимерного синтеза является стремление получать полимеры не только конструкционного назначения, но и термостойкие, полупроводниковые, электропроводящие, обладающие фотоэлектрической активностью, светочувствительные, биологически активные, биоподобные полимеры, полимерные катализаторы, иониты, комплексы и т. п.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии, «Наука», 1965, стр. 5.
2. J. Berzelius, Jnareber., 12, 63, 1833.
3. J. Gay-Lussak, J. Pelouze, Ann., 7, 40, 1933.
4. H. Braconnat, Ann. pharmac. franc., 7, 245, 1833.
5. V. V. Korshak, Acta chim. Acad. scient. hung., 81, 345, 1974.
6. В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии, «Наука», 1965, стр. 139.
7. В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A15, 298, 1973.
8. В. В. Коршак, Успехи химии, 42, 695, 1973.
9. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971.
10. Р. Переца, Блок- и привитые сополимеры, «Мир», 1964.
11. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», 1969.
12. Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокомодульных материалов, «Химия», 1964.
13. В. Е. Гуль, Структура и прочность полимеров, «Химия», 1971.
14. А. А. Конкин, Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы, «Химия», 1974.
15. Сб. Органические полупроводники, под ред. В. А. Каргина, «Наука», 1968.
16. В. В. Коршак и А. Грибова, Сб. Композиционные полимерные материалы, «Наукова думка», 1975, стр. 110.
17. Сб. Огнестойкие полимерные материалы, Центральное бюро научно-технической информации, 1972.
18. Сб. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров, под ред. В. В. Коршака, «Наука», 1966.
19. Р. А. Андрюанов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд-во АН СССР, 1962.
20. См. Высокомолек. соед., A17, 1975.
21. E. Simon, Ann., 31, 265, 1839.
22. А. М. Бутлеров, В. Горяинов, ЖРФХО, 5, 187, 1873.
23. А. Кракау, ЖРФХО, 10, 38, 1878.
24. H. Staudinger, H. Bruson, Ann., 477, 97, 1926.
25. O. Bayer, Angew. Chemie, A59, 257, 1947; Ger. Pat., 728981, 1937.
26. P. Schlaack, Ger. Pat., 748253, 1938.
27. G. B. Butler, J. Amer. Chem. Soc., 71, 3120, 1949.
28. M. Scwarz, J. Polymer Sci., 6, 319, 1951.
29. G. Natta, J. Polymer Sci., 16, 143, 1955.
30. А. А. Берлин, Е. Ф. Разгадовский, Докл. АН СССР, 140, 598, 1961.
31. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, Докл. АН СССР, 152, 1108, 1963.
32. А. J. Hubert, J. Dale, J. Chem. Soc., 1965, 3160.
33. K. Ziegler, Pat. DBR 878560, 1950.
34. I. Furukawa, Kyoto Daigaku Nippon Kagakuseni Kenkyisho Koehshu, 1969, N 26, 83; Chem. Abstrs, 72, 112465, 1970.

35. G. Natta, G. Dall'Asta, J. W. Bassi, G. Carella, Makromolek. Chem., 91, 87, 1966.
 36. Л. М. Варданян, Ю. В. Коршак, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., Б15, 268, 1973.
 37. В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А16, 926, 1974.
 38. V. V. Korshak, Pure Appl. Chem., 39, 65, 1974.
 39. Д. Фурукава, Т. Сагуса, Полимеризация альдегидов и окисей, «Мир», 1965.
 40. Н. С. Ениколопян, С. А. Вольфсон, Химия и технология полиформальдегида, «Химия», 1968.
 41. J. K. Stille, Fortsch. Hochpol. Forsch., 3, 48, 1961.
 42. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, Докл. АН СССР, 152, 1108, 1963.
 43. В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии, «Наука», 1965, стр. 69.
 44. Ю. В. Митин, Ю. Н. Сазанов, Г. П. Власов, Высокомолек. соед., 2, 716, 1960.
 45. J. N. Hill, W. H. Carothers, J. Amer. Chem. Soc., 57, 925, 1935.
 46. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Л. В. Козлов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 535.
 47. А. М. Полякова, В. В. Коршак, М. Д. Сучкова, В. Д. Вдовин, Н. А. Чумаевский, Высокомолек. соед., 2, 1360, 1960.
 48. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 930.
 49. Н. М. Эмануэль, Успехи химии, 43, 809, 1974.
 50. В. С. Иванов, Радикационная полимеризация, «Химия», 1967.
 51. Н. Н. Семенов, Химия и технол. полимеров, 1960, 196.
 52. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд-во АН СССР, 1962.
 53. J. Sebenda, J. Kralicek, Collect. Czechosl. Chem. Com., 23, 766, 1958.
 54. C. Harbordt, Ann. Chem. Pharm., 123, 287, 1862.
 55. A. Baeyer, Ber., 5, 1094, 1872.
 56. T. Curtius, R. Jay, J. prakt. Chem., 39, 51, 1889.
 57. A. Einhorn, Ann., 300, 135, 1898.
 58. T. M. Bogert, R. Ronshaw, J. Amer. Chem. Soc., 30, 1140, 1908.
 59. J. P. Wilcius, E. L. Wittbecker, Pat. USA 2659711, 1953; Chem. Abstrs, 48, 11109, 1954.
 60. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 1271.
 61. H. S. Hay, J. Organ. Chem., 25, 1275, 1960.
 62. H. Brown, J. Polymer Sci, 44, 9, 1960.
 63. В. В. Коршак, Т. А. Бабушкина, В. А. Васнеев, С. В. Виноградова, А. В. Васильев, Т. К. Семин, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 1971.
 64. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, А. Ю. Алыбина, Докл. АН СССР, 126, 1270, 1959.
 65. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Равновесная поликонденсация, «Наука», 1968.
 66. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Неравновесная поликонденсация, «Наука», 1972.
 67. В. В. Коршак, В. А. Васнеев, С. В. Виноградова, А. В. Васильев, Высокомолек. соед., А16, 502, 1974.
 68. Ю. П. Кудрявцев, В. С. Прогресс полимерной химии, «Наука», 1969, стр. 87.
 69. P. Kovacic, F. W. Koch, J. Organ. Chem., 28, 1864, 1963.
 70. G. F. Endres, A. S. Hay, J. W. Eustance, J. Organ. Chem., 28, 1300, 1963.
 71. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 1271.
 72. В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии, «Наука», 1965, стр. 131.
 73. H. Vogel, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., 50, 511, 1961; A1, 1531, 1963.
 74. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», 1969.
 75. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. А. Сергеев, Высокомолек. соед., Б14, 800, 1972.
 76. Б. А. Догадкин, Химия и физика каучука, Госхимиздат, 1947, стр. 13.
 77. R. C. Houtz, H. Adkins, J. Amer. Chem. Soc., 55, 1609, 1933.
 78. Франц. пат. 755048, 1933; Chemiker-Ztb, 1, 2204, 1934.
 79. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1057, 1940.
 80. A. McAlevy, Pat. USA 2405971, 1946; Chem. Abstrs, 40, 7702, 1946.
 81. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Лу И-нань, Высокомолек. соед., 2, 984, 1960.
 82. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. М. Тепляков, Ю. А. Черномордик, Докл. АН СССР, 147, 1365, 1962.
 83. E. R. Bertozzi, F. O. Davis, E. M. Fettes, J. Polymer Sci., 19, 17, 1956.
 84. З. А. Роговин, Химия целлюлозы, «Химия», 1972.
 85. Э. Н. Телешов, Р. М. Гитина, А. Н. Флерова, Е. Л. Зайцева, Е. С. Ботвинник, Н. И. Шмакина, Е. Л. Тефтер, И. В. Васильева, Н. Н. Вознесенская, В. Н. Ярош, А. Н. Праведников, XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Алма-Ата, 1975, Рефераты докладов и статей, «Наука», № 2, стр. 148.
 86. H. Schnell, Angew. Chemie, 68, 633, 1956.
 87. G. Dall'Asta, G. Stigliani, A. Greco, L. Motta, Polymer Preprints, 13, 910, 1972.