

1917  **1977**

**К 60-летию ВЕЛИКОЙ ОКТЯБРЬСКОЙ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ**

УДК 541.64:002.704.31

**УСПЕХИ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**

В этом году наша страна отмечает знаменательную годовщину — 60 лет Великой Октябрьской социалистической революции, проложившей путь к построению коммунистического общества — светлого будущего всего человечества. Октябрьская революция открыла путь к невиданному расцвету промышленности и науки в нашей стране.

Майский (1977 г.) Пленум ЦК КПСС подвел итоги пройденного пути и вынес на обсуждение советского народа проект новой Конституции СССР, закрепляющей достижения в области построения развитого социалистического общества в нашей стране. Новая Конституция открывает невиданный простор для развития промышленности, сельского хозяйства, науки и культуры.

В Отчетном докладе на XXV съезде КПСС Генеральный секретарь ЦК КПСС, Председатель Президиума Верховного Совета СССР Л. И. Брежнев сказал: «Мы создали новое общество, общество, подобного которому человечество еще не знало. Это общество бескризисной, постоянно растущей экономики, зрелых социалистических отношений, подлинной свободы... Перед ним открыты безграничные просторы дальнейшего всестороннего прогресса» [1].

В постановлении ЦК КПСС «О 60-й годовщине Великой Октябрьской социалистической революции» подчеркивается, что «социализм создал неограниченные возможности для развития науки, поставил ее на службу народу... Советская наука имеет большие достижения в изучении процессов общественного развития, она вышла на самые передовые рубежи по ряду направлений математики и механики, квантовой электроники и физики твердого тела, ядерной энергетики, химии и биологии, космических исследований и наук о Земле, многих других областей знания» [2].

Среди достижений в области химической науки успехи химии высокомолекулярных соединений занимают особое место. Химия полимеров является, особенно в последние десятилетия, одной из наиболее интенсивно развивающихся областей химии, причем особенно заметный прогресс имеет синтетическая химия высокополимеров.

Такой высокий темп развития обусловлен тем, что синтетическая химия высокомолекулярных соединений обеспечивает своими достижениями развитие таких важных областей техники, как пластические массы, синтетические каучуки, волокна и пленкообразователи. В свою очередь производство этих материалов играет важную роль в развитии важнейших отраслей промышленности: авиационной, автомобильной, электро- и радиотехнической, машиностроительной, строительной и др. Новые синтетические полимеры обеспечивают решение задач, связанных с созданием новых

материалов с высокой термостойкостью и огнестойкостью, прочностью и т. п. Кроме того, производство полимерных синтетических материалов позволяет получать огромное количество дешевых и качественных материалов для промышленности, производящей предметы народного потребления.

За прошедшие 60 лет в нашей стране была создана мощная полимерная промышленность, включающая производство пластических масс, каучуков, химических волокон, лаков и красок и ряда других полимерных материалов. Огромный рост достигнут в развитии полимерной науки как в Академии наук СССР и академиях наук союзных республик, так и в вузах и в промышленности. Создано большое количество специализированных научно-исследовательских институтов в различных отраслях промышленности и кафедр в вузах, благодаря чему получили быстрое развитие многие направления полимерной науки и подготовка кадров.

Химия высокомолекулярных соединений, созданная в нашей стране за годы Советской власти, возникла на основе достижений отечественных химических школ: А. А. Бутлерова, В. В. Марковникова, Б. В. Бызова, С. В. Лебедева, А. Е. Фаворского, В. Н. Ипатьева, П. П. Шорыгина, Н. Д. Зелинского, Г. С. Петрова и др.

Характерной особенностью полимерной науки на всех этапах ее развития является тесный контакт химии и физики высокомолекулярных соединений. В становлении физики полимеров большую роль сыграли А. П. Александров, А. Ф. Иоффе, Я. И. Френкель, П. П. Кобеко, В. А. Каргин и др.

Первым выдающимся достижением советской химии полимеров явился синтез каучука на основе бутадиена, осуществленный в начале 30-х годов в широких промышленных масштабах по методу С. В. Лебедева [3]. Позднее в нашей стране было создано первое в мире крупное промышленное производство *цис*-полиизопренового каучука (СКИ) — синтетического аналога натурального каучука.

Крупным достижением отечественной химии высокомолекулярных соединений явилось решение ряда основополагающих проблем в области свободно-радикальной полимеризации непредельных соединений, открывшей принципы управления процессами полимеризации и пути синтеза разнообразных новых полимеров. В решении этих проблем приняли участие Н. Н. Семенов, С. С. Медведев, Б. А. Долгоплоск, С. Н. Ушаков и другие ученые.

В становлении и развитии новой области химии полимеров с неорганическими главными цепями молекул огромная заслуга принадлежит К. А. Андрианову, на основе работ которого в 40-х годах в Советском Союзе было организовано производство кремнийорганических полимеров.

Советскими исследователями В. В. Коршаком, С. Р. Рафиковым, С. В. Виноградовой, Л. Б. Соколовым, Г. С. Колесниковым, Т. М. Фрунзе и др. проведен обширный цикл основополагающих исследований в области поликонденсации, вскрывших широкие перспективы этого метода синтеза высокомолекулярных соединений, его внутренние закономерности и разнообразные синтетические возможности.

Большие успехи были достигнуты советскими учеными в области изучения структуры полимеров и ее связи со свойствами. Крупный вклад в решение этой проблемы внесли работы В. А. Каргина и его школы. Это позволило перейти к решению задач модификации свойств и новых способов переработки полимеров в изделия.

Очевидно, что в одной статье невозможно осветить все достижения советской химии высокомолекулярных соединений за 60 лет Советской власти. Эта задача облегчается тем, что в 1967 г. вышла книга «Развитие органической химии в СССР», в которой подведены итоги полувекового развития советской органической химии, в том числе химической науки о полимерах [4], а также ряд обзорных статей, освещающих отдельные направления в развитии полимерной науки за истекшие 50 лет [5–10]. Поэтому

в настоящей статье проведено рассмотрение лишь наиболее значительных успехов советских химиков в области синтеза и превращений полимеров главным образом за последнее десятилетие.

Полимеризация

Большие успехи достигнуты советскими химиками при исследовании полимеризационных процессов синтеза высокомолекулярных соединений из ненасыщенных и циклических органических и элементоорганических мономеров.

Пионером в области детального исследования механизма полимеризации в нашей стране был С. С. Медведев. Он первым установил радикальную природу многих полимеризационных процессов, сформулировал само понятие инициирования полимеризации как зарождение цепей в результате распада перекисных соединений с образованием свободных радикалов, дал первую количественную кинетическую формулировку реакций передачи цепи, которая определила их значение для регулирования молекулярной массы полимеров. Позднее им был внесен существенный вклад в понимание механизма радикальной полимеризации при глубоких конверсиях, сополимеризации и эмульсионной полимеризации.

После открытия в 50-х годах Циглером и Натта комплексных катализаторов сформировалась новая область цепных стереоспецифических полимеризационных процессов. Большой вклад в развитие этой области внесли работы С. С. Медведева, Б. А. Долгоплоска, А. А. Короткова, Г. А. Разуваева, А. В. Топчиева и др., осуществивших ряд важных исследований как экспериментального, так и теоретического характера [4]. Было установлено, что алкилирование, ионизация переходного металла и координация на нем олефина являются причиной высокой активности и стереоспецифичности этих катализаторов. Основная особенность комплексных катализаторов заключается в том, что природа активного центра, а именно иона переходного металла и его лигандное окружение определяют не только скорости элементарных актов, но и микроструктуру образующейся макромолекулы.

Широко известны исследования С. С. Медведева и его школы в области ионной и координационно-ионной полимеризации. Еще в ранних работах он открыл механизм «живых» цепей при полимеризации диенов в присутствии щелочных металлов. В дальнейшем цикл прецизионных исследований, выполненных под руководством С. С. Медведева, привел к установлению многих важных закономерностей протекания элементарных актов анионных, анионно-координационных и катионных процессов.

Многочисленными фундаментальными исследованиями Б. А. Долгоплоска с сотр. [11–14] было установлено, что активными центрами при стереоспецифической полимеризации диенов являются металлоорганические соединения переходных металлов с π-аллильной и σ-связью углерод — металл.

Изучение катализа процессов полимеризации с помощью индивидуальных металлоорганических соединений позволило выяснить природу активных центров, осуществляющих тот или иной тип стереорегулирования. Оказалось, что на одном и том же металле в зависимости от природы окружающих его лигандов могут быть реализованы все возможные микроструктуры с высокой избирательностью действия. Подробное изучение этих систем позволило выдвинуть представления о механизме стереорегулирования при координационной полимеризации.

Изучены закономерности стереоспецифической сополимеризации под влиянием координационных систем, позволившие оценить относительную реакционность мономеров и взаимное влияние мономеров на микроструктуру цепи.

На примере металлоорганических соединений хрома установлено, что при химическом связывании их с поверхностью алюмосиликата или силикагеля полимеризация протекает по механизму живых цепей с образованием транс-полимеров и сополимеров диенов. Металлоорганический катализ на поверхности открывает новые перспективы и для полимеризации олефинов.

Проведенными исследованиями было показано, что реакция раскрытия циклоолефинов и метатезиса олефинов представляет собой цепной процесс, протекающий с участием новых типов активных центров — комплексов карбенов с переходными металлами [15, 16].

Подробное изучение механизма полимеризации олефинов на комплексных катализаторах позволило Н. М. Чиркову, А. Е. Шилову и Ф. С. Дьячковскому [17, 18] сформулировать принципы синтеза полимеров с высокой степенью стереорегулярности.

Б. А. Кренцель с сотр. показали также, что ионно-координационная полимеризация высших разветвленных α -олефинов осложняется изомеризационными процессами и нашли условия проведения реакции, позволяющие свести к минимуму нежелательные изомеризационные превращения мономеров [19].

В последнее время в работах С. Р. Рафикова с сотр. [20, 21] в свете изложенных выше представлений о структуре активных центров показана важная роль переходного металла и его лигандного окружения на микроструктуру полидиенов и скорость ионно-координационной полимеризации α -олефинов и диенов. Так, с увеличением электроотрицательности лиганда у атома титана содержание 1,4-цис-звеньев в полидиенах уменьшается. В отличие от титановых катализаторов при полимеризации диенов на соединениях подгруппы лантана природа катиона и его лигандное окружение практически не влияют на микроструктуру полидиенов, содержащую преимущественно 1,4-цис-звенья.

Существенный вклад в изучение высокопроизводительных комплексных металлоорганических катализаторов на носителях внесли работы Ю. И. Ермакова и др. [255].

В 60-е годы работами В. А. Каргина и В. А. Кабанова с сотр. [22, 23] было положено начало новому направлению в химии полимеризационных процессов, заключающемуся в предварительной химической активации мономеров путем их связывания в комплексы и последующей полимеризации этих комплексов. На этой основе был разработан синтез некоторых ранее неизвестных классов полимеров (полинитрилы, полипиридин, полихинолин).

Количественное изучение влияния комплексообразователей на отдельные элементарные акты радикальной полимеризации и сополимеризации, выполненное В. А. Кабановым с сотр. [24, 25], привело к становлению представлений о механизме комплексно-радикальной полимеризации как процесса, в котором комплексообразователь выступает в роли катализатора отдельных стадий сложной реакции. Детальное исследование радикальной полимеризации ионогенных мономеров показало, что в некоторых аспектах она имеет глубокие аналогии с ионными и координационно-ионными полимеризационными процессами, что позволяет эффективно управлять синтезом полизелектролитов [23]. Осуществлены и изучены не известные ранее реакции, в частности цвиттер-ионная полимеризация винилпиридиниевых солей [23].

Проведение полимеризации винильных мономеров в анизотропных средах позволило Б. А. Кренцелю с сотр. [26] обнаружить ряд интересных кинетических и структурных эффектов в таких системах.

Успешное развитие экспериментальных работ по исследованию влияния комплексообразования на реакции роста цепи в гомо- и сополимеризации привело к обнаружению незатухающей гомогенной радикальной полимеризации некоторых виниловых мономеров в жидких средах [25]. Это явление получило количественное теоретическое истолкование [27].

Проведенное В. А. Каргиным, В. А. Кабановым и сотр. [28] исследование быстрой низкотемпературной полимеризации твердых мономеров при фазовых превращениях стекло — кристалл сыграло существенную роль в создании современных представлений о кинетике и топохимии твердофазной полимеризации.

В последнее время В. И. Гольданским с сотр. [29] было проведено детальное исследование полимеризационных процессов, протекающих при расстекловывании стеклообразных растворов мономеров, радиолизованных при -196° . Показано, что при этом обеспечиваются условия для эффективного роста макромолекул при почти полностью подавленном рекомбинационном обрыве макромолекул [30].

Большой интерес представляют исследования механизма цепной полимеризации при сверхнизких температурах, выполненные А. Д. Абкиным с сотр. [256] и В. И. Гольданским с сотр. [31, 32]. Исследование радиационной полимеризации тетрафторэтилена, акролеина, формальдегида и некоторых других мономеров при -130 — -270° К привело к открытию явления низкотемпературного предела скорости химических реакций.

Перспективны работы советских химиков по использованию полифункциональных инициаторов [33] и малоэффективных ингибиторов [34] при радикальной полимеризации. В частности, использование полифункциональных инициаторов позволяет получать полимеры с концевыми функциональными группами и с перекисными группами в боковых цепях. В результате теоретического анализа полимеризации под действием полифункциональных инициаторов найдены пути синтеза высокомолекулярных соединений с нужными характеристиками и с заданным комплексом свойств [35].

Одним из интересных направлений радикальной полимеризации являются исследования полимеризации полигалоидсодержащих ненасыщенных мономеров, проводимые А. П. Супрун и др. [36, 37]. Использование высокого давления позволило авторам, меняя соотношение скоростей реакций роста цепи и изомеризации радикалов, получать полимеры заданного строения.

Большие успехи достигнуты советскими учеными при исследовании процессов ионной полимеризации гетероциклических мономеров. При этом следует отметить то обстоятельство, что развитие указанных работшло по пути как накопления фактического материала, так и его теоретического обобщения.

В. В. Коршаком и Т. М. Фрунзе с сотр. [38, 39] проводятся широкие исследования анионной активированной полимеризации лактамов, которая представляет принципиальный интерес как метод «химического формования» полиамидов по схеме мономер — изделие, минуя стадию переработки полимера. Проведенные исследования показали, что использование активаторов различного рода позволяет целенаправленно регулировать процесс роста полимерных цепей, тем самым влияя на молекулярную структуру и соответственно на свойства получаемых полиамидов.

Важные результаты научного и практического плана были получены Н. С. Ениколопяном с сотр. [40] при детальном изучении процесса синтеза полiformальдегида и сополимеров формальдегида с кислородсодержащими мономерами.

В. А. Пономаренко с сотр. [41] проведены исследования процессов образования и свойств гетероцепочных полимеров, получаемых ионной полимеризацией гетероциклов. При этом показано, что важную роль играют звенья полимерной цепи, непосредственно примыкающие к активным центрам. В анионных и координационно-анионных процессах они образуют вокруг противоиона или металла асимметричную координационную сферу, подобную правой и левой спиралям полипептидов, которая определяет стереоспецифичность процесса. Развитые представления о строении указанных активных центров позволяют по-новому подойти к объясне-

нию закономерностей анионной и координационно-анионной полимеризации не только оксиранов, но и серо- и азотсодержащих гетероциклов. В катионных процессах влияние полимерной цепи проявляется в специфической сольватации ониевых или карбониевых активных центров и образования гетероциклов.

Анионная полимеризация олигомеров, приводящая к образованию «живых» сетчатых полимеров, изучена в работах Т. Э. Липатовой [164].

Исследование ионной полимеризации кислородсодержащих гетероциклов посвящены и работы С. Г. Энтелиса с сотр. [42, 43], которые позволили создать научно обоснованные подходы к регулируемому синтезу полимерных связующих, обладающих заданным комплексом физико-химических характеристик, и предложить механизмы этих процессов. Выдвинуто представление о сольватации активных центров в этих системах, а также при анионной полимеризации других гетероциклов, фрагментами собственной цепи.

Фундаментальные исследования в области полимеризации циклических кремнийорганических соединений, представляющей в настоящее время значительный теоретический и практический интерес, выполнены К. А. Андриановым с сотр. [44–46]. В частности, были разработаны методы синтеза трех- и четырехцентровых инициаторов, проведение полимеризации на которых позволило получить полимеры высокой молекулярной массы и разветвленного звездного строения.

В основе представлений о механизме анионной полимеризации органосилоксановых циклов, выдвинутых К. А. Андриановым, лежит гипотеза об образовании комплексов между органсилоксанами и нуклеофильными реагентами [46]. В результате исследования влияния концентрации инициатора и продолжительности полимеризации циклосилоксанов на полидисперсность полимера найдены условия получения полиоргансилоксанов с коэффициентом полидисперсности, близким к единице [47].

В последнее время Н. С. Ениколопян с сотр. [48] выполнили важный цикл работ по повышению эффективности промышленных процессов синтеза важнейших полимеризационных полимеров, которые позволили внести заметный вклад в теорию полимеризационных реакторов. Одним из вариантов применения этой теории явилось моделирование процессов блочной полимеризации стирола с учетом не только кинетических, но и структурных аспектов этого вопроса, что позволило существенно увеличить производительность промышленных агрегатов.

В последнее время интенсивно развивается новый способ получения полимеров различной структуры, содержащих углеродные и гетероциклические кольца в цепи, в основе которого лежит циклотримеризация углерод-углеродных и углерод-азотных кратких связей [49–51].

В. В. Коршаком и С. В. Виноградовой с сотр. [51] на примере мономеров с C—N-кратными связями (цианатов, цианамидов, изоцианатов и др.) изучены основные закономерности этого способа синтеза полимеров. Найдены пути осуществления этой реакции высокоселективно и с практически количественной конверсией функциональных групп, что позволило получить регулярноспиртовые полимеры со строго заданными расстояниями между узлами сшивки. Показано, что путем введения различных по структуре и размерам термически устойчивых ароматических и элементоорганических радикалов в качестве межузловых фрагментов сетки можно в широких пределах изменять термические и физико-механические свойства этих полимеров. В случае наиболее детально исследованных ароматических полицианатов установлено, что в отличие от хаотически сплитых систем эти полимеры благодаря регулярности своей химической структуры имеют аномально-высокие для подобных частосетчатых жесткоцепных полимеров физико-механические показатели, и некоторые из них обладают способностью к кристаллизации.

Процессы циклотримеризации и полициклотримеризации моно- и диизоцианатов подробно исследованы в работах С. Г. Энелиса [52] и М. Ф. Сорокина [53].

Большой интерес вызывает разработанный В. В. Коршаком и В. А. Сергеевым с сотр. [54–56] новый способ получения полимеров с ароматическими циклами в цепи полициклотримеризацией ацетиленовых соединений различного строения в присутствии комплексных металлоорганических катализаторов. Было установлено, что наиболее эффективным катализатором полициклотримеризации указанных мономеров является каталитическая система типа Циглера, которая приводит к высокой степени ароматичности получаемых полифениленов. Использование в качестве сырья для полициклотримеризации топливного газа (диацетилен), образующегося в качестве побочного продукта синтеза ацетиленов из природного газа, открывает перспективные пути синтеза полифениленов в промышленном масштабе [57].

Заканчивая краткий перечень основных работ советских химиков в области полимеризации, отнюдь не претендующий на полноту охвата этой области, необходимо подчеркнуть, что характерной особенностью работ советских ученых является как углубленный научный анализ проблемы полимеризации, так и решение важных практических задач.

Поликонденсация

Успехи последних двух десятилетий в области химии высокомолекулярных соединений во многом связаны с энергичным развитием теории и практики поликонденсационных процессов.

За этот период в области равновесной (обратимой) поликонденсации советскими учеными, в первую очередь В. В. Коршаком и его школой [58], накоплен большой экспериментальный материал, на основе которого открыты и сформулированы основные законы формирования макромолекул в условиях равновесного поликонденсационного процесса.

В последнее десятилетие исследования в области равновесной поликонденсации получили свое дальнейшее развитие благодаря исследованиям в области синтеза новых термостойких полигетероариленов циклоцепного строения [59–64] и таких элементоорганических полимеров, как координационные [58, 65, 66].

А. Н. Праведниковым с сотр. [59] была исследована реакция ангидридов кислот с аминами, используемая в синтезе полиамидокислот (форполимеров при получении полииimidов), влияние на константу равновесия строения диамина и природы растворителя. Этот вывод указывает на то, что при термической циклизации полиамидокислот в полииимидаe протекает конкурирующая реакция их внутримолекулярной диссоциации, которая уменьшает молекулярную массу полимера.

Взаимодействие диангидридов алициклических тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами было исследовано в работах Б. А. Жубанова с сотр. [60].

Углубленные исследования в области процесса синтеза полииimidов выполнены С. В. Виноградовой с сотр. [61, 62]. Так, всестороннее изучение процесса образования полииimidов из диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов позволило выявить особенности механизма этой реакции и разработать новый эффективный способ синтеза таких полимеров — одностадийную высокотемпературную полициклизацию в растворе. Этот метод обеспечивает получение наиболее высокомолекулярных полииimidов, практически не содержащих незациклизованных, неустойчивых амидокислотных фрагментов. В последние годы принцип одностадийного синтеза полииimidов использован также в работах Б. А. Жубанова с сотр. [63].

Начиная с 60-х годов, наблюдается интенсивное исследование многих, основополагающих проблем неравновесной (необратимой) поликонденса-

ции. К таким исключительно важным вопросам относятся вопросы кинетики, механизма и закономерностей формирования макромолекул однородных и смешанных полимеров в неравновесных условиях.

Большой вклад в решение указанных вопросов внесен работами В. В. Коршака и С. В. Виноградовой с сотр. [61, 64], в которых на большом числе примеров удалось выявить основные закономерности и установить специфические черты неравновесных поликонденсационных процессов. Характерным примером углубленного исследования неравновесной поликонденсации являются работы в области акцепторно-катализитической полиэтерификации дигалогенангидридов дикарбоновых кислот с диолами, проводимой в присутствии третичных аминов. В результате исследования кинетики и механизма этого процесса удалось выявить и объяснить многие закономерности акцепторно-катализитической полиэтерификации и выработать принципы направленного синтеза полимеров заданной структуры и молекулярной массы.

В 1970 г. впервые в условиях акцепторно-катализитической поликонденсации В. В. Коршаком, С. В. Виноградовой и В. А. Васневым [64, 67, 68] была показана принципиальная возможность синтеза и осуществлен синтез жесткоцепных конформационно-регулярных полимеров нового типа, стереотактичность которых формируется в процессе реакции, а макромолекулы содержат регулярные последовательности того или иного, но вполне определенного поворотного изомера в остатке мономера.

Интересные исследования в области неравновесной поликонденсации выполнены Л. Б. Соколовым с сотр. [69, 70]. Так, была обнаружена интересная особенность необратимых процессов поликонденсации: возможность получения высокомолекулярных полимеров при неэквивалентном соотношении исходных соединений при медленном дозировании одного из мономеров в зону реакции [71].

Исследования молекулярно-массовых характеристик полимеров, выполненные С. А. Павловой и др. [72–74], показали, что в условиях неравновесной поликонденсации могут быть получены полимеры с относительно узким ММР. Была выдвинута гипотеза, согласно которой одной из основных причин сужения ММР является нарушение принципа неизменности реакционной способности макромолекул.

С. И. Кучановым [75] был предложен общий кинетический подход, позволяющий рассчитывать ММР продуктов как линейной, так и разветвленной неравновесной поликонденсации с учетом переменной активности функциональных групп мономеров.

Важные исследования выполнены С. В. Виноградовой и В. А. Васневым [64, 76, 77] в области неравновесной сополиконденсации и поликонденсации мономеров несимметричного строения («голова — хвост»). В результате этих работ в 1972 г. были сформулированы основные закономерности формирования макромолекул смешанных полимеров, получаемых неравновесной поликонденсацией в гомогенной системе. В частности, было установлено, что для образования блок-сополимеров в условиях неравновесной сополиконденсации необходимо, чтобы не только сомономеры отличались по активности, но и чтобы скорость введения интермономера в зону реакции была меньше скорости его взаимодействия с более активным сомономером. Экспериментальные данные о влиянии различных факторов на состав и строение сополимеров были подтверждены основными выводами количественной теории неравновесной сополиконденсации в гомогенной системе [76, 78].

Большие успехи достигнуты в области неравновесной гомо- и сополиконденсации при разработке новых способов проведения реакций.

Л. Б. Соколовым с сотр. [69, 79] была развита оригинальная разновидность межфазной поликонденсации — поликонденсация на границе раздела жидкость — газ (газофазная или газожидкостная поликонденсация), установлены ее закономерности, предложены способы ее промыш-

ленного осуществления. Исследование поликонденсации в системах жидкость — жидкость привело Л. Б. Соколова с сотр. [69, 80] к обоснованию и развитию промышленного важного способа поликонденсации — так называемой эмульсионной поликонденсации.

Особой разновидностью поликонденсационных процессов является полициклоцендесация. Начиная с 1970 г., в результате работ В. В. Коршака с сотр. [81–83] исследованы закономерности и предложен механизм полициклоцендесации метиларилкетонов или их кеталей, приводящий к образованию полимеров полифениленового типа.

Следует отметить также интересный цикл работ в области полирекомбинации, который показал принципиальную возможность протекания поликонденсационных процессов по радикальному механизму [84].

В заключение следует подчеркнуть, что фундаментальные исследования в области поликонденсационных процессов, проведенные за годы Советской власти, находятся на передовом рубеже мировой науки о полимерах и привели к созданию теории поликонденсационных процессов и ряда промышленных производств полимерных материалов.

Реакции полимеров

Больших успехов достигла отечественная химия высокомолекулярных соединений в области исследований различных реакций полимеров: полимераналогичных превращений, взаимодействия между макромолекулами и поликлинизации.

За последнее десятилетие были достигнуты значительные успехи в области развития общей теории реакционной способности макромолекул. К настоящему времени в работах Н. А. Платэ с сотр. [85–87] разработан количественный подход к описанию макромолекулярных реакций, протекающих с эффектом соседних звеньев; этот подход позволяет рассчитывать и предсказывать параметры распределения звеньев и композиционной неоднородности продуктов полимераналогичных реакций. Для описания структуры продуктов макромолекулярных реакций создан специальный математический аппарат, включающий разнообразные точные и приближенные методы, в том числе марковские приближения и метод математического моделирования Монте-Карло. Кроме того, для исследования макромолекулярных реакций развиты новые экспериментальные подходы, такие, как метод полимерных моделей, позволяющие находить индивидуальные константы скорости конкретных реакций из экспериментальных кинетических данных.

Наличие теоретического аппарата в сочетании с новыми кинетическими и структурными методами исследования позволяет делать выводы о механизме многих практически важных макромолекулярных реакций, предсказывать структуру и связанные с ней химические и физико-механические свойства продуктов и, следовательно, является одним из путей направленного создания полимерных материалов с заданными свойствами.

За последние годы успешно решается проблема взаимодействий макромолекул друг с другом.

В. А. Кабановым с сотр. [90] впервые осуществлены специфические ионные полиреакции, в частности матричные, моделирующие некоторые важные черты биосинтеза. В дальнейшем принцип матричного роста цепей распространен и на обычные радикальные процессы, обнаружены и объяснены явления «узнавания» комплементарных матриц растущими полимерными цепями [91, 92], синтезирован и изучен ряд высокоеффективных полимерных катализаторов и реагентов, моделирующих ферменты. Исследованиями кооперативных взаимодействий между синтетическими комплементарными макромолекулами заложены теоретические основы химии и физикохимии кооперативных полимер-полимерных соединений

[88]. Обнаружен новый тип реакций замещения в таких соединениях, где в качестве замещающихся фрагментов выступают целые макромолекулы [89, 92], установлен общий принцип самосборки упорядоченных структур из химически комплементарных линейных и глобуллярных макромолекул и получены морфологические аналоги нуклеопротеидных комплексов [257, 258].

Особый интерес среди реакций полимеров представляет твердофазная полициклизация, поскольку этот тип реакций приводит к образованию высокотермостойких полигетероариленов, имеющих большое практическое значение.

Большое внимание этой проблеме удалено в работах В. В. Коршака, М. М. Котона, А. Н. Праведникова и др. На примере реакций образования 1,3,4-полиоксадиазолов было показано, что особенности полициклизации обусловлены макромолекулярным характером реакции, протеканием процесса в твердой фазе и внутримолекулярным характером циклообразования [93]. Вследствие этого реакции термической полициклизации являются крайне структурно-чувствительными процессами. Степень циклизации и скорость замыкания циклов существенно зависят от таких структурных факторов, как стереохимия функциональных групп в реакционном фрагменте звена, возможности конформационных перестроек в цепях, характера и степени взаимной упорядоченности макромолекул исходного полимера и изменений этой упорядоченности в процессе реакции.

Исследование кинетики полициклизации форполимеров в полигетероарилены позволило А. Н. Праведникову с сотр. [94, 95] установить, что скорость процесса определяется как реакционной способностью функциональных групп, так и гибкостью полимерных цепей. Уменьшение гибкости макромолекул в процессе образования гетероциклов приводит к резкому уменьшению скорости процесса.

Деструкция и стабилизация полимеров

В последнее десятилетие в Советском Союзе получили значительное развитие работы по деструкции и стабилизации полимеров, в результате которых в указанном направлении имеются заметные научные и практические успехи. В первую очередь эти достижения связаны с деятельностью Н. М. Эмануэля и его школы [96, 97, 259], исследования которых охватили все основные типы старения и основные классы массовых полимеров. При этом внимание исследователей сосредоточилось на выяснении специфических особенностей протекания химических реакций в полимерном веществе, отличающих полимер от относительно хорошо изученных низкомолекулярных жидкостей.

В работах Д. Я. Топтыгина с сотр. [98–101] была установлена природа макрорадикалов, через которые протекают процессы деструкции полиамидов, поликарбоната и полиметилметакрилата, изучены термические и фотохимические превращения этих радикалов и, в частности, реакции, ведущие к разрыву макромолекулы. Исследованы закономерности изменения долговечности полимеров при одновременном действии механических нагрузок и свободных радикалов.

Значительный вклад в выяснение кинетических закономерностей и механизма термоокислительной деструкции полимеров вносят работы Е. Г. Денисова [260, 261], в которых обоснован «эстафетный» механизм продолжения цепей в твердых полимерах. Специфика радикальных реакций в твердом полимере в процессе его старения рассмотрена в работах А. Л. Бучченко [262]; полученные им данные важны при решении проблемы прогнозирования времени жизни полимерных изделий.

В. Я. Шляпинтохом и др. [102–104] проведены большие исследования фотоокисления полимеров. В этих работах показана ошибочность распространявшихся в последнее время представлений о большой роли

синглетного кислорода в реакциях фотоокисления, получены количественные характеристики, позволившие рассчитать абсолютную скорость фотоокисления твердого полипропилена. Выяснен механизм действия ряда эффективных светостабилизаторов полиамидов.

В это же время Г. Е. Заиковым с сотр. [105, 263] начаты исследования деструкции полимеров в среде жидких и газообразных агрессивных веществ. Была разработана теория разрушения полимеров под влиянием растворов агрессивного вещества, диффундирующего в полимер, и получены теоретические зависимости, позволяющие решить ряд важных практических задач, таких, как прогнозирование изменения массы, механических свойств полимерных изделий, находящихся в агрессивной среде, длительности защитного действия полимерных покрытий и т. п. Были предложены методы модификации полимерных материалов путем контролируемого действия на них некоторых агрессивных веществ.

В работах В. В. Ершова, Э. Г. Розанцева, Ю. А. Шляпникова и др. [106–110, 264] изучено изменение эффективности «обычных» антиоксидантов — ароматических аминов и алкилированных фенолов в зависимости от температуры окисления и показано, что все антиоксиданты этих типов перестают тормозить окисление полимеров при 270–290°. Продолжались работы по изучению связи между эффективностью антиоксидантов и структурой их молекул, изучению действия смесевых антиоксидантов и явлений синергизма.

Появление новых полимеров, обладающих большой устойчивостью к действию высоких температур, потребовало расширения температурной области исследования процессов окисления полимеров. Для стабилизации полимеров при высоких температурах Г. П. Гладышевым с сотр. [111] предложен способ, по которому в полимер вводят соли (как правило, оксалаты) металлов переменной валентности; в условиях высоких температур они испытывают превращения, приводящие к значительной стабилизации полимеров.

Развитие исследований в области механизма действия антиоксидантов и светостабилизаторов позволило Н. М. Эмануэлю и его сотрудникам получить ряд новых термо- [106] и светостабилизаторов [265], некоторые из которых используются в промышленности.

Работами Г. А. Разуваева [266], К. С. Минскера [267], Б. Б. Троицкого [268], В. С. Пудова [269] внесен существенный вклад в выяснение кинетических закономерностей и механизма деструкции поливинилхлорида.

В последнее десятилетие началось интенсивное исследование процессов разложения различных классов термостойких поликонденсационных полимеров.

В работах С. Р. Рафикова, С. А. Павловой, Б. М. Коварской и др. изучены кинетика и механизм термического, термоокислительного, гидролитического и радиационного старения гетероцепочных полимеров. Было установлено, что процессы старения характеризуются одновременным протеканием деструкции (по гомолитическому и гетеролитическому механизмам) и структурирования с образованием разветвленных, спищих и высококонденсированных структур [112–116].

На основании установленного механизма распада поликонденсационных полимеров предложен новый принцип стабилизации термостойких полимеров путем введения в полимерную систему соединений, способных распадаться при высоких температурах с образованием активных обрывателей радикально-цепных процессов.

Важная роль радикально-цепных процессов при термической деструкции поликарбонатов, полисульфонов и полиуретанов показана в работах А. Н. Праведникова [117, 118] и О. Г. Тараканова [119–121].

Большую роль для успешного развития промышленности полимерных материалов сыграло создание Н. М. Эмануэлем и его школой различных

типов отечественных стабилизаторов. В последние годы работами П. А. Кирпичникова с сотр. [122–124] созданы новые эффективные стабилизаторы полимеров — циклические и высокомолекулярные эфиры кислот трехвалентного фосфора.

Вопросы аблиационной и топографической стабилизации полимеров успешно решаются А. Н. Мачюлисом с сотр. [270].

Наряду с проблемой стабилизации высокомолекулярных соединений очень остро стоит вопрос о создании полимерных материалов с повышенной огнестойкостью. Работы в этом направлении ведутся в различных институтах нашей страны. В частности, Б. А. Жубановым с сотр. [125] созданы огнестойкие сополимеры и полимерные покрытия вспенивающегося типа.

Большое научное и практическое значение имеют работы Н. К. Барамбайма [126], А. А. Берлина [127, 128] и В. Е. Гуля [129, 130] по механо- и криохимии полимеров. Вскрытие механизма превращения полимеров в процессе их переработки и эксплуатации позволило придать полимерным материалам нужный комплекс свойств.

Большие успехи в развитии наших знаний о механизме деструкции полимеров и связанный с этим целенаправленный выбор стабилизаторов значительно расширяют границы практического использования изделий из полимеров, приводят к повышению их качества и срока службы и дают большой экономический эффект. Можно с уверенностью полагать, что в будущем достижения в этой области полимерной химии приведут к еще более значительным результатам.

Основные представители высокомолекулярных соединений

К настоящему времени в результате широких исследований в СССР получено большое число различных полимеров. Ряд практически ценных высокомолекулярных соединений синтезирован впервые. Успехи в этой области во многом обусловлены передовыми, глубокими знаниями советских ученых о процессах синтеза и строения высокомолекулярных соединений, тесной связью науки и производства.

Широкое развитие исследований по изучению закономерностей и механизма образования гетероцепных полимеров, систематическое изучение влияния химического строения на свойства полигетероариленов привели В. В. Коршака и С. В. Виноградову с сотр. [61, 131] к формулированию основных принципов построения полимерной цепи и условий синтеза, позволивших создать новый тип теплостойких растворимых полимеров — карбовые полимеры (полиарилаты, полиамиды, полииимида, полиоксадиазолы и др.), обладающих ценным комплексом свойств и представляющих несомненный практический интерес.

Результаты комплексного исследования Н. А. Платэ и В. П. Шибаевым [132, 133] структуры и физико-химических свойств гребнеобразных полимеров позволили выявить их характерные особенности, выделяющие эти соединения в особый класс разветвленных полимерных систем и сформулировать основные принципы, лежащие в основе их поведения в различных физических и фазовых состояниях.

Многолетние исследования закономерностей процессов поликонденсации, синтез и изучение свойств гетероцепных полимеров различного строения позволили заложить научные основы получения блок-сополимеров поликонденсационного типа [76, 134–135], чему до последнего времени уделялось незаслуженно мало внимания. Процессы поликонденсации позволяют успешно синтезировать многокомпонентные полиблочные блок-сополимеры с заданным комплексом свойств.

Результаты исследований по влиянию функциональностей активаторов на процесс анионной полимеризации явились основой для развития

Т. М. Фрунзе и др. [136] методов синтеза сополимеров различного строения, в том числе привитых и блок-сополимеров, что позволяет в широком диапазоне варьировать их физико-механические свойства.

Огромное значение приобрела в последнее время проблема направленного синтеза и наполнения полимеров сетчатого строения. Благодаря работам К. А. Андрианова, Н. С. Ениколопяна, А. А. Жданова, И. А. Грибовой, С. В. Виноградовой, А. А. Берлина, В. Е. Гуля и др. в этой области уже достигнуты заметные успехи.

При рассмотрении проблемы связи полимеров с их свойствами большую роль играет принцип разнозвенности полимеров, выдвинутый в последние годы В. В. Коршаком [137]. Было показано, что реакции синтеза полимеров в той или иной степени сопровождаются побочными процессами, в результате которых в макромолекулах образуются аномальные звенья. Одна из важнейших задач синтетической химии заключается в выявлении возможностей регулирования количества аномальных звеньев и их распределения по цепи.

П о л и у г л е в о д о р о д ы и их производные. Производство важнейших видов полимеризационных карбоценных полимеров находится в нашей стране на высоком уровне и продолжает непрерывно увеличиваться. Этому в значительной мере способствует деятельность Ленинградского научно-исследовательского и проектного института полимеризационных пластмасс, входящего в состав НПО «Пластполимер». Благодаря работам сотрудников этого института достигнуты заметные успехи в области полиолефинов, полистирольных и винилацетатных пластиков, фторсодержащих полимеров. Следует подчеркнуть, что ценный комплекс свойств полиолефинов определяет их ведущее место по объему производства и потребления среди полимеризационных пластиков [138]. Характерной особенностью последнего десятилетия для промышленности полимеризационных полимеров является создание высокопроизводительных процессов. В этой связи совместная разработка учеными Советского Союза и ГДР процесса производства полиэтилена низкой плотности в трубчатых реакторах единичной мощностью в 50 000 т/год (полимир-50) является крупным достижением отечественной науки и промышленности [139].

В Советском Союзе за годы Советской власти очень много сделано в области синтетического каучука.

По техническому уровню и ассортименту синтетических каучуков общего назначения наша страна занимает сейчас передовое место в мире. Успехи в этой области на всех важнейших этапах ее развития определялись в основном достижениями отечественной науки в области катализа процесса полимеризации (С. В. Лебедев, Б. А. Долгоплоск, А. А. Коротков и др.). Первый синтетический каучук СКБ, освоенный в промышленных условиях по способу С. В. Лебедева, получали полимеризацией бутадиена под влиянием металлического натрия. Этот каучук состоял в основном из 1,2- и транс-звеньев и характеризовался низкими физико-механическими свойствами. Применение радикальных методов полимеризации и особенно окислительно-восстановительных систем в водно-эмulsionионных средах привело к созданию гаммы разнообразных каучуков общего и специального назначений. Из них бутадиен-стирольный и бутадиен- α -метилстирольный каучуки стали основными видами каучуков общего назначения. Решающую роль в дальнейшем развитии области синтетического каучука сыграл стереоспецифический катализ циглеровского типа, который привел к синтезу цис-полизопрена, аналогичного по структуре и свойствам натуральному каучуку; цис-полибутадиена, пре-восходящего его по некоторым важнейшим свойствам; транс-полизопрена, аналогичного по структуре натуральному гуттаперче; каучуков на основе сополимеров этилена с пропиленом и т. д. В настоящее время стереорегулярные каучуки (цис-полизопрен и цис-полибутадиен) по мас-

штабам производства становятся главными видами каучуков общего назначения.

Б. А. Долгошеском с сотр. [11–13] в последнее время разработаны оригинальные катализитические системы на основе металлоорганических соединений переходных металлов, позволяющие получать *цис*- и *транс*-полимеры и сополимеры диенов, полипищерилен, атактический и синдиотактический (кристаллический) 1,2-полибутадиен. Впервые получены системы для получения *цис*-сополимеров бутадиена с изопреном, представляющие перспективный интерес в качестве высокоэластичных каучуков общего назначения.

Большие успехи достигнуты в разработке процессов переработки каучуков В. Ф. Евстратовым с сотр. [140].

Представляют интерес исследования по синтезу олигомеров (жидких каучуков) с концевыми функциональными группами, способных к дальнейшим химическим превращениям в линейные или сетчатые структуры [141].

Существенный вклад в разработку теоретических основ и технологии вулканизации каучуков внесли исследования Б. А. Догадкина, И. А. Туторского и др. [8].

Работами В. В. Коршака и В. А. Сергеева с сотр. [54–56, 81–83] разработаны новые пути синтеза полифениленов, содержащих различные функциональные группы и элементы. Материалы и композиции на основе олигофениленов с этинильными концевыми группами оказались способными работать длительное время при повышенных температурах [142].

А. М. Поляковой и др. [143, 144] проведен цикл исследований по созданию kleев, напечатанных широкое применение в важнейших отраслях техники и в медицине для бесшовного соединения тканей живого организма. Основой этих kleев являются мономерные эфиры α -цианакриловой кислоты, которые в настоящее время начали выпускать отечественная промышленность.

Важный комплекс теоретических и практических работ в области поливинилхлорида и композиций на его основе, а также разнообразных полиакрилатов проведен в НИИ химии и технологии полимеров им. В. А. Каргина.

Фенолформальдегидные полимеры. Работы в области фенолформальдегидных полимеров за последнее десятилетие в СССР велись в основном в двух направлениях: создание новых видов полимеров и материалов на их основе и исследование процесса образования олигомеров.

В работах В. В. Коршака и В. А. Сергеева с сотр. [145, 146] разработаны способы получения новых фенолформальдегидных полимеров на основе фенолфталеина и фенола (СФ-490) и бисфенолов порборнанового типа. В настоящее время полимер СФ-490 с успехом применяется в качестве связующего для стеклопластиков, работающих при повышенных температурах. Прочность таких стеклопластиков почти в 2 раза превышает прочность стеклопластиков на основе обычных фенолформальдегидных полимеров.

В области физико-химических основ синтеза фенолформальдегидных олигомеров цикл исследований выполнен М. И. Силингом и др. [147]. Исследование изомерии в ряду фенол- и резорцинформальдегидных олигомеров позволило установить зависимости между условиями синтеза олигомеров, их изомерным составом и скоростью отверждения. Полученные результаты использованы для создания быстроотверждающихся фенольных полимеров.

Эпоксидные полимеры. Ценные технологические, физико-механические и диэлектрические свойства эпоксидных полимеров обуславливает их широкое применение в нашей стране для изготовления стек-

лопластиков, прессовочных и заливочных композиций, kleев и лаковых покрытий. Все это вызывает повышенный интерес советских ученых к полиэпоксидам. В СССР проводятся широкие исследования по созданию новых видов эпоксидных полимеров и композиций на их основе, изучаются вопросы отверждения и наполнения эпоксидов. Большое внимание за минувшее десятилетие было уделено и изучению механизма образования данных полимеров и их реакций с различными отвердителями.

Н. С. Ениколопяном с сотр. проводятся широкие исследования по созданию композиционных материалов с заданным комплексом физико-механических свойств. Детально изучена кинетика и механизм отверждения эпоксидных смол под действием аминных отвердителей и определены кинетические и термодинамические параметры элементарных актов. Результаты кинетических исследований позволяют целенаправленно подойти к вопросам практического применения катализаторов и отвердителей для эпоксидных смол.

Простые полиэфиры и их серосодержащие аналоги. Все больше в практику народного хозяйства входят полиформальдегид, центапласт, ароматические простые полиэфиры и др. Этому в значительной мере способствует комплекс научно-исследовательских работ, выполненных в Московском НПО «Пластмассы» и Ленинградском НПО «Пластполимер», на базе которых созданы промышленные и опытно-промышленные производства. Достаточное внимание было уделено и вопросам химии этого класса полимеров.

В. А. Пономаренко с сотр. [41] осуществлен синтез фторсодержащих полимеров, обладающих специфическими свойствами — комплексообразующей способностью, повышенной термостабильностью и т. п. [148].

В последние годы большие успехи достигнуты в области ароматических простых полиэфиров и политиоэфиров. Одними из наиболее перспективных представителей этого типа полимеров являются полиариленсульфиды, разрабатываемые В. А. Сергеевым с сотр. [149]. В результате проведенных исследований разработаны новые способы синтеза поли- и олигоариленсульфидов, способных к образованию сетчатых структур при химическом формировании. Окислением олиго- и полиариленсульфидов были получены более термо- и теплостойкие полисульfonyны соответствующего строения [150].

Интересное исследование в области оптически активных серосодержащих полимеров выполнил Б. А. Кренцель с сотр. [151, 152], синтезировавшие дисульфидные полимеры с высокой степенью оптической активности. Был предложен новый метод получения оптически активных полимеров асимметрической деструкцией рацемических макромолекул под действием оптически активных катализаторов.

Сложные полиэфиры. Сложные полиэфиры занимают видное место среди практически ценных полимеров. Промышленное производство некоторых из них насчитывает более 50 лет, тогда как другие находятся на стадии промышленного внедрения. За истекшее десятилетие широким фронтом продолжались исследования в области алкидных полимеров, ненасыщенных полиэфиров, полиэтилентерефталата, поликарбонатов, полиарилатов и др.

Алкидные смолы являются наиболее крупной группой синтетических лакокрасочных материалов. М. Ф. Сорокиным с сотр. [153] предложен способ их производства с использованием эпоксидированных производных дицикlopентадиена — отхода коксохимического производства и нефтепереработки.

Д. Ф. Кутеповым с сотр. [154] разработан новый тип ненасыщенных полиэфиров, содержащих в цепи атомы азота или металлов переменной валентности и способных к отверждению при низких температурах.

В Московском НПО «Пластмассы» проводятся комплексные исследования, направленные на создание новых термопластичных конструкцион-

ных материалов: поликарбонатов и полиалкилентерефталатов. На основании исследований в области синтеза ненасыщенных полиэфирных смол создана отечественная промышленность этих материалов, которые находят применение в народном хозяйстве.

Работы А. А. Берлина с сотр. [155, 156] привели к созданию и промышленному внедрению олигоэфиракрилатов и материалов на их основе.

Под руководством В. В. Коршака и С. В. Виноградовой [61, 157, 158] проведены работы в области синтеза и исследований свойств новых ароматических сложных полиэфиров — полиарилатов. Существенным преимуществом полиарилатов по сравнению с другими сложными полиэфирами является их высокая тепло- и термостойкость, что обуславливает применение полиарилатов в приборостроении, для изготовления фильтрующих материалов, в производстве АСП-пластиков и других целей. Последнее десятилетие ознаменовалось успехами в синтезе карбовых [61, 131] и конформационно-регулярных [64, 67, 68] полиарилатов, в использовании олигоарилатных блоков при получении многокомпонентных блок-сополимеров [134, 135] и др.

Карбамидные полимеры, полиамиды и полиуретаны. Указанные азотсодержащие полимеры являются весьма представительным и разнообразным классом широко применяемых высокомолекулярных соединений. Отечественная полимерная наука достигла и в этом направлении заметных успехов.

Московским НПО «Пластмассы» создан широкий ассортимент карбамидных полимеров, мочевино- и меламиноформальдегидных пресс-материалов, разработаны крупнотоннажные, в том числе непрерывные технологические процессы, которые освоены в промышленном масштабе.

Широко известны работы И. Л. Кнунианца, З. А. Роговина и др. по созданию в нашей стране производства поликарбоамида и волокна «капрон». И. Л. Кнунианцем с сотр. [159] проведены также интересные исследования по получению ароматических фторсодержащих полиамидов.

В последнее десятилетие в СССР интенсивно разрабатываются новые полиамиды: капролит и фенилон. Проведенный В. В. Коршаком и Т. М. Фрунзе с сотр. [38, 39] цикл работ показал, что использование активаторов различного рода позволяет целенаправленно влиять на свойства капролита, который по физико-механическим свойствам превосходит литьевой капрон. Исключительно ценными свойствами обладает фенилон — поли-*m*-фениленизофталамид, синтезированный Л. Б. Соколовым с сотр. [70, 161]. По теплостойкости этот полимер превосходит выпускаемые промышленностью полиамиды. Пластмасса на основе фенилона используется в электротехнической, машиностроительной и других областях техники.

Детальные исследования механизма катализа реакций образования полиуретанов позволили установить связь между структурой катализатора и катализической активностью [162, 163]. На основании кинетических исследований и изучения свойств макромолекул на разных стадиях формирования полимерной сетки Т. Э. Липатовой [164] развита теория структурного гелеобразования, позволившая описать особенности химического поведения полиуретанов. Результаты проведенных исследований нашли широкое практическое применение (полиуретановые эмали, клеи, термопласти, материалы для хирургии и т. п.).

Изучение механизма реакций между изоцианатной и гидроксильной группами, лежащих в основе процесса образования полиуретанов, проведено С. Г. Энтелисом с сотр. [165] и Т. Э. Липатовой [164], которыми показана определяющая роль ассоциации реагентов в уретанообразовании.

Гетероциклические полимеры. Для развития химии полимеров в последнее десятилетие характерным является повышенный интерес к термостойким полимерам, который обусловлен запросами современ-

ной техники, ее интенсивным развитием. К таким высокомолекулярным соединениям, отличающимся исключительной тепло- и термостойкостью, относятся полимеры, которые содержат в цепи пяти- и шестичленные гетероциклы. Эти циклы могут быть связаны обычными одинарными связями, либо быть конденсированы с другими циклами [166, 167].

Успешное развитие указанных полимеров в Советском Союзе связано в основном с работами В. В. Коршака, М. М. Котона, А. Н. Праведникова, С. В. Виноградовой, А. А. Берлина, Б. А. Жубанова, С. Р. Рафикова и др.

Одними из наиболее всеохватывающих и углубленных циклов исследований являются работы по синтезу и изучению свойств полииимидов [168]. За последние годы получили значительное развитие работы в области ароматических полииимидов, выполненные М. М. Котоном с сотр. [169–172]. Сочетанием жестких циклических фрагментов макромолекул с «шарнирными» атомами кислорода, серы, других группировок, варьированием их числа и расположения в цепи синтезированы полииимиды с широким спектром свойств — от эластичных до очень жестких.

Широкому развитию полииимидов способствуют работы в области катализа реакции диангидридов с диаминами [131, 173]. В результате этих исследований был открыт катализ образования полииимидов карбоновыми кислотами, который не только обеспечил возможность получения таких полимеров в значительно более мягких условиях, но впервые позволил синтезировать высокомолекулярные полинафтоиленимииды, существенно превосходящие по гидролитической стабильности и теплостойкости распространенные в настоящее время полипиromеллитимииды.

Благодаря работам Б. А. Жубанова с сотр. [174, 175] значительно расширилась сырьевая база для синтеза полииимидов разнообразного строения, модифицированных амидными, ангидридными, оксадиазольными, эфирными и другими группами.

Термостойкие полигетероарилены с имидными циклами в макромолекулах являются одними из наиболее перспективных для получения пленок, волокон, покрытий, композиционных материалов, обладающих высоким комплексом механических свойств в широком температурном интервале.

Поиск структур форполимеров, циклизация которых протекала бы без выделения летучих продуктов привел А. Н. Праведникова с сотр. [176] к разработке изомеризационного метода синтеза полигетероариленов, основанного на реакциях амидных или мочевинных групп в форполимерах с нитрильными группами. Методом изомеризационной циклизации впервые получен новый класс полимеров — полииминоимииды.

Метод изомеризационной циклизации был успешно использован А. Н. Праведниковым с сотр. для синтеза лестничных и полулестничных полигетероариленов — полииминоимииды, содержащие NH_2 -, COOH - и CN -группы, термически циклизуются до полибензимидазопирролонов, полихиназолонпирролонов и полииминохиназолонпирролонов. Эти полимеры обладают высокой термической стабильностью и в ряде случаев хорошими физико-механическими свойствами [177, 178].

Изучение термического поведения полигетероариленов, содержащих различные функциональные группы, открыло возможность их полимераналогичных превращений. Так, полиимииды с OH - и $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$ -группами превращаются соответственно в полибензоксазолы и поли-N-фенилбензимидазолы [179, 180], а полииминоимииды с OH - и $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$ -группами соответственно в CH -замещенные полибензоксазолы и поли-N-фенилбензимидазолы [181].

Значительный цикл работ по синтезу и исследованию разнообразных гетероциклических полимеров выполнен В. В. Коршаком с сотр. [166, 167, 182–185], в результате которого получены интересные научные и практически ценные данные. Фундаментальные выводы о связи между химическим строением полимеров и их термическими характеристиками были сформулированы в итоге рассмотрения полибензоксазолов, полибензимидазолов, полиоксадиазолов, полиизоиндолхиназолиндиона, полифенилхи-

ноксалинов и других гетероциклических высокомолекулярных соединений.

Некоторые из синтезированных гетероциклоцепных полимеров представляют особый научный и практический интерес. Так, полифенилхиноксалины выделяются среди других полигетероариленов уникальным сочетанием высокой тепло-, термо- и хемостойкости с хорошей растворимостью и перерабатываемостью [186–188].

Одним из наиболее интенсивно развивающихся в течение последнего десятилетия направлений в химии термостойких полимеров является разработка лестничных полигетероариленов.

В ряду различных методов синтеза этих полимерных систем наибольшее внимание привлекла трехстадийная полициклоконденсация ароматических тетрафункциональных нуклеофилов, в частности бис-(*o*-фенилендиаминов) и бисамидаzonов дикарбоновых кислот, с ароматическими тетракарбоновыми кислотами и их производными [189]. Эта реакция была использована для получения различных классов лестничных полигетероариленов, характеризующихся высокими степенями циклизации и существенно превосходящих обычные полигетероарилены по тепло- и термостойкости.

Наряду с трехстадийным методом синтеза лестничных полигетероариленов разработана также двухстадийная полициклоконденсация производных ароматических дикарбоновых кислот с ароматическими диаминами, содержащими в *o*-положениях к аминогруппам азотистые гетероциклы с лабильными атомами водорода [190, 191]. Наиболее термостойкостью в ряду полученных лестничных полимеров обладают поли-{бенз-[ди-(пиримидобензимидазолы)]}, занимающие по этой характеристике промежуточное положение между полигетероариленами и графитом [191].

В области поиска новых гетероциклических полимеров интересными являются работы, выполненные под руководством М. Г. Воронкова [192].

Углубленное изучение закономерностей поликонденсации тетранитрилов тетракарбоновых кислот и диаминов позволили С. В. Виноградовой с сотр. [193, 194] найти пути образования полимеров с азотсодержащими макрогетероциклами в цепи — полигексазоцикланов. Полигексазоцикланы обладают высокой термо- и теплостойкостью, а полисопряженные полимеры этого типа — интересным комплексом электрофизических свойств.

Элементоорганические полимеры

Химия элементоорганических соединений, созданная в нашей стране А. Н. Несмеяновым, явилась той основой, на которой успешно развилась химия различных элементоорганических полимеров.

В становлении и развитии этой новой области химии полимеров с неорганическими главными цепями молекул выдающаяся роль принадлежит К. А. Андрианову. Развитие химии кремнийорганических полимеров началось в 1937 г. с работы К. А. Андрианова [195], в которой была показана возможность построения полимерных цепей из чередующихся атомов кремния и кислорода. Эти исследования заложили фундаментальные основы химии элементоорганических полимеров.

Проведенные К. А. Андриановым исследования позволили ему сформулировать и осуществить в последующих работах принцип сочетания в полимерной цепи элементов с различающейся электроотрицательностью. В последние годы наряду с исследованием классических структур кремнийорганических полимеров (линейных и разветвленных) были широко развиты исследования в области нетрадиционных и специфических структур полимерных молекул (цикlosетчатых, циклонейных, лестничных, спироциклических и т. д.). Эти исследования имеют не только фундаментальное научное значение, но открывают также новые интересные специфические области применения полимеров.

Одним из самых перспективных направлений, представляющих широкие возможности регулирования состава и свойств полимеров, является синтез и исследование линейных и разветвленных олигомеров, способных в результате полимеризации и поликонденсации переходить в высокомолекулярные соединения с определенными техническими свойствами. Очень важно, что процессы полимеризации и поликонденсации можно осуществлять непосредственно в изделиях.

Поликонденсация таких олигомеров при достаточно больших длинах ответвлений приводит к полимерам сетчатой структуры упорядоченного строения, способность к кристаллизации которых зависит от длины между точками спшивания. При конденсации олигомеров с малыми ответвлениями образуются растворимые спироциклические полимеры [196, 197].

Работами Н. С. Наметкина и сотрудников создан новый класс поликремнеуглеводородов, которые нашли важное практическое применение [271–274]. В частности, поливинилtrimетилсилан оказался весьма перспективным материалом для создания высокоеффективных газоразделительных мембран.

В последние 10–15 лет значительное внимание исследователей привлекает химия кремнийорганических соединений, содержащих связи кремний – азот. Большое внимание было уделено изучению закономерностей образования этой связи в органоаминосиланах и органосилазанах, проведено широкое исследование ее реакционной способности [198–200]. Д. Я. Жинкиным, М. В. Соболевским и др. [201] была разработана технология получения индивидуальных органосилазанов и сополимеров силазановой структуры. Установлено весьма интересное свойство полиорганосилазанов; при взаимодействии с влагой воздуха почти полностью превращающиеся в полиорганосилоксаны, что позволило применить их для защитных покрытий холодной сушки, в качестве компонентов связующих и других целей.

Перспективной группой элементоорганических полимеров являются разработанные К. А. Андриановым и А. А. Ждановым [202] кремнийорганические соединения, содержащие алюминий и другие металлы.

В последние годы М. Г. Воронковым с сотр. [203] получены новые типы кремнийорганических олигомеров и полимеров – пер-(trimетилсилокси)олиго- и полисилоксаны, обладающие высокой термостойкостью, устойчивостью к гидролизу и окислению и аномальными вязкостными характеристиками.

Большой вклад в развитие химии карборансодержащих мономеров и полимеров внесли работы Б. М. Михайлова, А. Ф. Жигача, В. А. Замятиной, Н. И. Бекасовой, П. М. Валецкого и др. [204].

Открытие нового класса бороганических соединений – карборанов (1962–1963 гг.) – послужило толчком к созданию термостойких элементоорганических карборансодержащих полимеров, в частности, на основе ариленкарборанов. В результате работ В. В. Коршака, С. В. Виноградовой и др. [204, 205] была развита синтетическая химия как исходных мономеров, так и карборансодержащих высокомолекулярных соединений (полиарилаты, полиамиды, поли-1,3,4-оксадиазолы, полиимиды и др.). Широкое исследование свойств этих полимеров показало, что наиболее характерным для них является образование при воздействии повышенных температур и кислорода воздуха термоустойчивых сетчатых трехмерных структур с B–B и B–O–B–связями, где неорганические сетки сочетаются с органическими трехмерными макромолекулами. Это позволяет рассматривать карборансодержащие полимеры как перспективные для получения высокотермостойких материалов.

Одним из перспективных направлений практического использования таких полимеров является синтез карборансодержащих олигомеров типа эпоксидов, фенолформальдегидных резолов, олигофениленов и т. п. [206,

207], переходящих при отверждении в спиртовые структуры с исключительно высокой термической и термоокислительной устойчивостью.

Ряд работ М. И. Кабачника, А. Н. Пудовика, Г. С. Колесникова и др. был посвящен синтезу и исследованию фосфорсодержащих мономеров и полимеров.

А. Н. Пудовиком с сотр. [208–211] проведены исследования по синтезу фосфорорганических мономеров и получению на их основе полимерных материалов, обладающих повышенной огнестойкостью, термостойкостью, хорошей адгезией к различным материалам. Синтезированы разнообразные эфиры непредельных кислот фосфора и их производные, ди-, три- и полифункциональные фосфорсодержащие соединения, изучены их реакции полимеризации, сополимеризации, миграционной полимеризации, поликонденсации, приводящие к образованию фосфорсодержащих полимеров с атомом фосфора в основной или боковой цепи, обладающие комплексом ценных свойств.

Интересное направление в области ферроценсодержащих полимеров получило развитие в работах С. Л. Сосина и др. [212–214]. Основным содержанием этого направления является исследование закономерностей и особенностей, характерных для полимеризации непредельных производных ферроцена, и изучение свойств ферроценсодержащих полимеров. К числу общих закономерностей, выявленных при изучении полимеризации винильных производных ферроцена, относятся: склонность к образованию стабильных ионов α -ферроцинилкарбония и в связи с этим предпочтительная полимеризация по катионному механизму. При этом легко образуются циклолинейные полимеры, а конкурирующей реакцией является циклодимеризация.

Полимеры со специальными свойствами

Большие успехи достигнуты в области полимеров, содержащих ионогенные группы — ионитов и комплексонов (И. П. Лосев, А. Б. Даванков, К. М. Салладзе, Г. В. Самсонов, С. В. Рогожин, В. А. Даванков и др.).

Весьма перспективны исследования в области полимеров медицинского назначения.

Г. В. Самсоновым, В. А. Кропачевым и др. развиваются исследования по синтезу фармакологически активных полимерных веществ, базирующиеся на использовании полимерных модификаций антибиотиков, противотуберкулезных и противовирусных препаратов [160]. Эффективно работающий коллектив химиков и фармакологов возник в Ташкенте, где А. С. Садыковым, Х. У. Усмановым, У. Н. Мусаевым развиваются работы по синтезу мономеров на основе акриловых производных ряда алкалоидов и их полимеризации с получением фармакологически активных полимерных препаратов широкого спектра действия.

В последние годы успешно начали развиваться исследования по синтезу и модификации полимеров, предназначенных для контакта с кровью и тканями живого организма в виде протезов кровеносных сосудов, клапанов сердца, искусственного сердца, полупроницаемых мембран для диализа крови и т. п. [275]. Эти работы уже привели к созданию материалов и изделий, нашедших применение в клинических условиях.

Под руководством Н. М. Эмануэля проводятся работы по изучению биологической стойкости полимеров, используемых в медицине в качестве имплантатов, прогнозирования их времени эксплуатации и по изучению кинетики и механизма тромбообразования на полимерах.

За последнее десятилетие интенсивно развивалась область полимеров с системой сопряженных связей. Это развитие шло как по пути синтеза новых типов полимеров, так и выяснения механизма передачи сопряжения по цепи и поиска направлений практического использования.

Крупным достижением в области синтеза полимеров с системой сопряженных связей является открытие В. В. Коршаком, А. М. Сладковым,

В. И. Касаточкиным и др. карбина — третьей аллотропной модификации углерода, имеющей цепочечное строение макромолекул, в которых атомы углерода находятся в *sp*-гибридизованном состоянии [215].

Большой цикл работ по синтезу полимеров с системой сопряженных связей выполнен А. А. Берлиным с сотр. [216–220].

И. Л. Котляревским с сотр. [221, 222] предложен новый способ получения полисопряженных систем кросс-полимеризацией ацетиленовых фрагментов макромолекул, в результате чего их электропроводность значительно повышается и они становятся полупроводниками.

В ряде работ затронуты вопросы, связанные с механизмом полуправового сопряжения полимеров с системой сопряженных связей. В работах В. А. Каргина, Б. А. Кренцеля, Б. Э. Давыдова, А. А. Берлина, И. Л. Котляревского, А. М. Сладкова, М. И. Черкашина, Я. М. Паушкина и др. выполнены исследования, углубившие наши представления о механизме полисопряжения в различных классах органических и элементоорганических полимеров [220, 223–226].

Н. А. Платэ и В. П. Шибаевым [133] показана принципиальная возможность синтеза термотропных полимерных жидкых кристаллов на основе холестеролсодержащих и других полимеров гребнеобразного строения.

Целлюлоза и другие полисахариды

Основными направлениями исследований в области химии целлюлозы и других полисахаридов, осуществленных в лабораториях и на кафедрах различных научно-исследовательских институтов и вузов Советского Союза за последние 10–15 лет, являлись работы по химическим превращениям и модификации целлюлозы. Необходимость и перспективность проведения исследований по этим проблемам определялись тем обстоятельством, что для дальнейшего расширения применения в народном хозяйстве страны наиболее доступного и дешевого полимера, каким является целлюлоза, и повышения эффективности использования целлюлозных материалов необходимо было придать им новые ценные свойства, что определило новые перспективные области их применения.

Большой вклад в развитие химии целлюлозы внесли работы П. П. Шорыгина, З. А. Роговина, Х. У. Усманова, С. Н. Данилова, Н. И. Никитина, А. Я. Калныньша, П. В. Козлова и др. Значительные исследования в этой области выполнены Н. Н. Шорыгиной.

В результате систематических исследований были разработаны методы введения в макромолекулу химически модифицированной целлюлозы различных реакционноспособных функциональных групп, что обеспечило возможность ее дальнейших превращений. Кроме того, удалось синтезировать новые классы производных целлюлозы и дезоксицеллюлозы и различные классы смешанных полисахаридов, содержащих в макромолекуле такие звенья, которых нет ни в одном из известных природных полисахаридов [227, 228].

На основе химически модифицированной целлюлозы, преимущественно на основе привитых сополимеров целлюлозы с виниловыми мономерами и диенами, З. А. Роговиным, Х. У. Усмановым и др. получены новые целлюлозные материалы, обладающие специфическими свойствами — огнезащитные, бактерицидные, ионообменные, с маслодоступающими свойствами [229, 230]. Эти материалы производятся в нашей стране в опытно-промышленном масштабе.

Из других типов полисахаридов весьма детально за последние годы исследован декстрин, использование которого, так же как и его производных, получает все большее применение в медицине и биологии. Синтезированы различные классы производных этого полисахарида, получены привитые сополимеры, детально изучены структурные превращения декстрина, получены различные структурные модификации и исследованы условия их взаимного перехода [231].

Волокнообразующие и ориентированные полимеры

Большое внимание в химии высокомолекулярных соединений (в работах П. П. Шорыгина, З. А. Роговина, И. Л. Кнунианца, В. В. Коршака, А. А. Стрепихеева, А. А. Конкина, Н. В. Михайлова, Г. И. Кудрявцева, А. С. Чеголи, Б. В. Петухова, Л. Б. Соколова и др.) уделялось разработке и созданию волокнообразующих полимеров и волокон на их основе (карбон, анид, лавсан, нитрон, хлорин, фторлон, различные целлюлозные волокна и др.).

За последние годы наиболее крупные достижения в области химии и технологии волокнообразующих полимеров связаны в основном с синтезом высокотермостойких и огнестойких волокнообразующих полимеров и получением нового класса волокнообразующих полимеров для сверхпрочных, высокомодульных волокон.

Разработаны новые пути, позволившие синтезировать большое число полимеров, устойчивых к действию высоких температур и обладающих высокими молекулярными массами. Последнее обеспечило создание таких высокотермостойких волокон, как фенилон, оксалон, аримид, сульфон, терлон и др. [232], которые решили проблему обеспечения народного хозяйства СССР специальными видами текстильных материалов. Успехи в области синтеза лестничных, паркетных и других аналогичных полимерных структур, а также разработка новых методов формования из растворов в сильных минеральных кислотах привели к получению уникальных огнестойких волокон. Например, такое волокно, как «лола» [233], не воспламеняется даже в кислородной среде, что позволило успешно использовать его для костюмов советских космонавтов, работавших по программе «Союз — Аполлон».

Большие успехи достигнуты советскими учеными в области получения волокнообразующих полимеров для сверхпрочных, высокомодульных волокон [234].

Отличительной особенностью процессов получения химических волокон на основе перечисленных выше жесткоцепных полимеров представляет явление самоупорядочения, проявляющееся в виде образования жидкокристаллических структур в растворах этих полимеров, при их осаждении во время формования волокон и при последующих обработках этих волокон [235—238]. Еще более высокие физико-механические свойства были достигнуты у новых видов графитированных волокон [239].

Следует отметить также большие достижения в области термостойких ориентированных полимерных материалов, обладающих устойчивостью не только к термоокислительным воздействиям, но и длительно сохраняющими необходимый уровень механических свойств (высокую прочность, эластичность, малую ползучесть и др.) в условиях статического и динамического нагружения при высоких температурах [70, 166—168, 220, 239, 240].

Новым направлением является создание композиционно-волокнистых ориентированных полимерных материалов на основе сверхпрочных и сверхмодульных волокон или игольчатых полимерных кристаллов [241, 242].

Наполненные полимеры

В последнее время привлекает большое внимание проблема создания научных основ получения композиционных полимерных материалов. В связи с этим особый интерес представляют химические аспекты наполнения полимеров и эксплуатации полимерных систем.

Углубленные исследования в этом направлении выполнены Н. С. Ениколопяном, В. В. Коршаком, В. Ф. Евстратовым, Ю. С. Липатовым, М. С. Акутиным, Г. Д. Андреевской, И. А. Грибовой и др.

Н. С. Ениколопяном с сотрудниками разработана теория получения крупных монолитных изделий из армированных пластиков, создаются основы теории, связывающей физико-механические свойства частосетчатых полимеров и композиционных материалов на их основе с молекулярной структурой исходных соединений, механизмом и условиями проведения реакций отверждения [243].

В. В. Коршаком и И. А. Грибовой [244–246] проведены фундаментальные исследования в области наполненных антифрикционных систем на основе органических и элементоорганических термостойких полимеров. Изучены вопросы влияния химической природы полимеров и наполнителей, их фазового и физического состояний, условия формирования структуры полимера в присутствии наполнителя, прочности связи полимер – наполнитель на физико-механические и фрикционные свойства материалов.

Значительное внимание было уделено изучению поведения наполненных полимеров при повышенных температурах в процессе трения. Полученные научные результаты позволили создать новые антифрикционные материалы «АСП-пластики», которые по смазывающим свойствам термо- и теплостойкости, технологичности значительно превосходят известные зарубежные материалы.

В работах Г. Д. Андреевской с сотр. [247–250] разработана теория монолитности армированных пластиков, которая экспериментально подтверждена для систем стеклянное волокно – полимерное связующее. Показана симбатность кинетики формирования адгезионной связи и глубины превращения термореактивных олигомеров. Теоретически и экспериментально исследованы условия формирования макроструктуры высоконаполненных армированных пластиков и ее влияние на прочность и жесткость композиционных материалов.

Ю. С. Липатовым с сотр. [251–254] развиты работы по изучению поверхностных явлений на межфазной границе полимер – твердое тело. Показано, что наличие границы раздела с твердым телом оказывает существенное влияние на условия формирования сеток в композиционных материалах. В результате существенного влияния поверхностных явлений на весь комплекс физико-химических свойств композиционного материала в нем возникают различные гетерогенности – на молекулярном, надмолекулярном и химическом уровнях.

Подводя итоги рассмотрения работ советских ученых, выполненных за годы Советской власти, следует еще раз подчеркнуть, что на всех этапах своего развития отечественная школа исследователей занимала передовые позиции. Советские химики выполнили колossalный объем работ во многих областях полимерной химии, в значительной мере благодаря их усилиям успешно развивается отечественная химическая промышленность.

В Отчетном докладе на XXV съезде КПСС Л. И. Брежнев сказал: «Мы прекрасно знаем, что полноводный поток научно-технического прогресса иссякнет, если его не будут постоянно питать фундаментальные исследования» [1].

Исторический XXV съезд КПСС нацелил советских ученых на решение новых грандиозных задач. В первую очередь это относится к проблеме создания высококачественных полимеров и материалов на их основе с новыми свойствами, разработке высокоэффективных процессов синтеза и превращений высокомолекулярных соединений, их наполнения и переработки с учетом мероприятий по охране окружающей среды, рациональному использованию и воспроизводству природных ресурсов, дальнейшего подъема материального и культурного уровня жизни нашего народа.

Многотысячный отряд советских химиков приложит все силы для успешного решения этих проблем.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Л. И. Брежнев*, Отчет Центрального Комитета КПСС и очередные задачи партии в области внутренней и внешней политики, Политиздат, 1976.
2. О 60-й годовщине Великой Октябрьской социалистической революции. Постановление ЦК КПСС от 31 января 1977 г., Политиздат, 1977.
3. *С. В. Лебедев*, Жизнь и труды, Химтеоретиздат, 1938.
4. Развитие органической химии в СССР, под ред. В. В. Коршака, «Наука», 1967, стр. 216.
5. Высокомолек. соед., *A9*, 2299, 1967.
6. *В. И. Спицын*, Успехи химии, *36*, 1883, 1967.
7. *Н. М. Эмануэль*, Успехи химии, *36*, 1959, 1967.
8. *И. А. Тугорский, С. В. Новиков, Б. А. Догадкин*, Успехи химии, *36*, 2026, 1967.
9. *В. В. Коршак*, Успехи химии, *26*, 1295, 1957.
10. *П. А. Ребиндер*, Успехи химии, *26*, 1320, 1957.
11. *Б. А. Долгоплоск*, Высокомолек. соед., *A13*, 325, 1971; *A16*, 1171, 1974.
12. *Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова*, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 343.
13. *Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, О. К. Шараев*, Полимеризация диенов под влиянием π-аллильных комплексов, «Наука», 1968.
14. *Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова*, Высокомолек. соед., *A19*, 2441, 1977; *Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, В. В. Коршак, И. А. Орешкин, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев*, Там же, стр. 2464.
15. *Б. А. Долгоплоск, Т. Г. Голенко, К. Л. Маковецкий, И. А. Орешкин, Е. И. Тинякова*, Докл. АН СССР, *216*, 807, 1974.
16. *Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, И. А. Орешкин*, Докл. АН СССР, *228*, 1109, 1976.
17. *Ф. С. Дьячковский, А. Е. Шилов*, Ж. физ. химии, *41*, 2515, 1967.
18. *Н. М. Чирков*, Кинетика и катализ, *11*, 321, 1970.
19. *Б. А. Кренцель, В. И. Клейнер*, Сб. Химия и технология высокомолекулярных соединений, 1974, № 5, стр. 44.
20. *С. Р. Рафиков, Ю. Б. Монаков, Г. А. Толстиков, А. М. Иванова, М. С. Мицхахов, Ш. С. Камалетдинов, Н. М. Власов*, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 1615.
21. *С. Р. Рафиков, Ю. Б. Монаков, Я. Х. Биешов, И. Ф. Валигова, Ю. И. Муринов, Г. А. Толстиков, Ю. Е. Никитин*, Докл. АН СССР, *229*, 1174, 1976.
22. *В. А. Кабанов*, Сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», 1968, стр. 25.
23. *В. А. Кабанов, Д. А. Топчиеv*, Радикальная полимеризация ионизирующихся мономеров, «Наука», 1976.
24. *В. А. Кабанов*, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969. Сб. пленарных докладов, Изд-во АН ВНР, Будапешт, 1971, стр. 435.
25. *В. П. Зубов, В. А. Кабанов*, Высокомолек. соед., *A13*, 1305, 1971.
26. *Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель*, Сб. Успехи химии и физикохимии полимеров, «Наука», 1973, стр. 97.
27. *С. И. Кучанов, Е. С. Половецкая*, Докл. АН СССР, *227*, 1147, 1976.
28. *В. А. Каргин, В. А. Кабанов*, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, *9*, 602, 1964.
29. *А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский*, Докл. АН СССР, *205*, 379, 1971.
30. *А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов*, Докл. АН СССР, *222*, 633, 1975.
31. *В. И. Гольданский*, Успехи химии, *44*, 2121, 1975.
32. *В. И. Гольданский, И. М. Баркалов, М. Д. Франк-Каменецкий*, Докл. АН СССР, *211*, 133, 1973.
33. *С. С. Иванчев*, Высокомолек. соед., (в печати).
34. *С. Р. Рафиков, Г. П. Гладышев*, Успехи химии, *35*, 918, 1966.
35. *С. И. Кучанов, Н. Г. Иванова, С. С. Иванчев*, Высокомолек. соед., *A18*, 1870, 1976.
36. *В. В. Коршак, Н. В. Климентова, А. П. Супрун, Б. М. Жулин, М. Г. Гонинберг*, Высокомолек. соед., *A11*, 101, 1969.
37. *Н. И. Воинцева, А. П. Супрун, Т. А. Соболева*, Высокомолек. соед., *A16*, 998, 1974.
38. *В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Р. Б. Шлейфман, Л. Б. Данилевская*, Высокомолек. соед., *8*, 519, 1966.
39. *В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. И. Зайцева, В. В. Курашев, Т. М. Бабчинцер*, Высокомолек. соед., *A12*, 416, 1970.
40. *Н. С. Ениколопян, С. А. Вольфсон*, Химия и технология полиформальдегида, «Химия», 1968.
41. *В. А. Пономаренко*, Высокомолек. соед., *A19*, 1670, 1977.
42. *С. Г. Энтелис, Г. В. Коровина*, Makromolek. Chem., *175*, 1253, 1974.
43. *С. Г. Энтелис, К. С. Казанский*, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1970, стр. 324.
44. *К. А. Андрианов, Б. Г. Завин*, Изв. АН СССР, Неорган. материалы, *2*, 881, 1966.
45. *К. А. Андрианов, Б. Г. Завин*, Ж. неорган. химии, *12*, 2261, 1967.
46. *К. А. Андрианов*, Высокомолек. соед., (в печати).

47. К. А. Андрианов, И. И. Твердохлебова, С. А. Павлова, Т. А. Ларина, И. И. Петрова, Высокомолек. соед., A18, 1117, 1976.
48. Н. С. Ениколопян, С. А. Вольфсон, Вестник АН СССР, 1976, № 8, 62.
49. В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A16, 926, 1974.
50. В. В. Коршак, Pure Appl. Chem., 39, 65, 1974.
51. В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Успехи химии, 46, 700, 1977.
52. Р. П. Тигер, И. Г. Багдаева, С. П. Бондаренко, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A19, 417, 1977.
53. М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, Л. А. Синица, М. А. Стаковская, И. А. Гаврилова, Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 3, 4.
54. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, М. Е. Вольпин, И. С. Коломников, Докл. АН СССР, 201, 112, 1971.
55. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, Высокомолек. соед., B14, 886, 1972.
56. В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, Ю. А. Черномордик, В. В. Коршак, Appl. Polymer Symposium, 26, 237, 1975.
57. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, Высокомолек. соед., B19, 493, 1977.
58. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Равновесная поликонденсация, «Наука», 1968.
59. А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A13, 1863, 1971.
60. Б. А. Жубанов, П. Е. Мессерле, В. А. Соломин, Высокомолек. соед., B17, 560, 1975; Изв. АН КазССР, серия химич., 1976, № 3, 28.
61. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Неравновесная поликонденсация, «Наука», 1972.
62. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A12, 1987, 1970.
63. Б. А. Жубанов, О. А. Амабеков, П. Е. Мессерле, Г. И. Бойко, В. А. Соломин, Н. Ю. Штильман, Вестник АН КазССР, 1976, № 1, 12.
64. С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., A19, 667, 1977.
65. С. В. Виноградова, О. В. Виноградова, Успехи химии, 44, 1084, 1975.
66. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, М. Г. Виноградов, J. Polymer Sci., C 16, 2565, 1967.
67. В. В. Коршак, Т. А. Бабушкина, В. А. Васнеев, С. В. Виноградова, А. В. Васильев, Г. К. Семин, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 1921.
68. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, Э. Б. Мусаева, А. П. Горшков, Г. К. Семин, Л. Н. Гвоздева, Докл. АН СССР, 226, 350, 1976.
69. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», 1966.
70. Л. Б. Соколов, В. Д. Герасимов, В. М. Савинов, В. К. Беляков, Термостойкие ароматические полиамиды, «Химия», 1975.
71. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Химич. волокна, 1965, № 4, 22.
72. Г. И. Тимофеева, С. А. Павлова, Г. М. Цейтлин, В. И. Азаров, В. И. Скворцов, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A13, 2348, 1971.
73. С. А. Павлова, Л. В. Дубровина, Т. М. Орлова, Высокомолек. соед., A16, 1673, 1974.
74. Е. Д. Молодцова, С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A16, 2183, 1974.
75. С. И. Кучанов, Л. М. Письмен, Высокомолек. соед., A14, 131, 886, 1972.
76. В. А. Васнеев, С. И. Кучанов, Успехи химии, 42, 2194, 1973.
77. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. И. Кучанов, В. А. Васнеев, Г. Д. Маркова, А. И. Тарасов, Высокомолек. соед., A16, 1992, 1974.
78. С. И. Кучанов, Высокомолек. соед., A16, 1125, 1974; A18, 1878, 1976.
79. И. В. Парфенов, Л. Б. Соколов, С. С. Новокрещенов, Ж. прикл. химии, 39, 208, 1966.
80. В. М. Савинов, Ю. Б. Ротенберг, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., A16, 2076, 1974.
81. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. П. Чеботарев, J. Polymer Sci., Polymer Letters Ed., 11, 589, 1973.
82. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, И. А. Хотина, В. П. Чеботарев, Высокомолек. соед., A17, 501, 1975.
83. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, Д. М. Кауридзе, Д. А. Шапиро, Е. Л. Вулах, Высокомолек. соед., A18, 1836, 1976.
84. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова, Докл. АН СССР, 121, 299, 1958.
85. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, О. В. Ноа, Макромолекулярные реакции, «Химия», 1977.
86. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, Высокомолек. соед., A14, 2503, 1972.
87. Н. А. Платэ, Pure Appl. Chem., 46, 49, 1976.
88. В. А. Кабанов, Pure Appl. Chem., Macromolec. Chem., 8, 121, 1973; И. М. Паписов, В. Ю. Барановский, Е. И. Сергеева, А. Д. Антипина, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A16, 1133, 1974.
89. И. М. Паписов, Н. А. Некрасова, В. Д. Паутов, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 214, 861, 1974.

90. В. А. Кабанов, О. В. Каргина, В. А. Петровская, Высокомолек. соед., A13, 348, 1971.
91. И. М. Паписов, А. Д. Антипина, В. Ю. Барановский, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A14, 2462, 1972.
92. И. М. Паписов, П. И. Недялкова, Н. А. Аврамчук, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A15, 2003, 1973.
93. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, Д. Я. Цванкин, С. А. Астафьев, Высокомолек. соед., A16, 821, 1977.
94. И. Е. Карадаш, А. Я. Ардашников, В. С. Якубович, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A9, 1914, 1967.
95. И. Е. Карадаш, А. Я. Ардашников, Ф. С. Якушин, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A17, 598, 1975.
96. Н. М. Эмануэль, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., A17, 2122, 1975.
97. Н. М. Эмануэль, J. Polymet Sci., Polymer Symposium, 51, 69, 1975.
98. Г. Б. Парийский, Е. Я. Давыдов, Д. Я. Топтыгин, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 1054.
99. Е. Я. Давыдов, О. А. Леднева, Ю. А. Михеев, Д. Я. Топтыгин, Г. Б. Парийский, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 546.
100. Ю. А. Михеев, Т. С. Поправко, Л. Л. Ясина, Д. Я. Топтыгин, Высокомолек. соед., A15, 2470, 1973.
101. О. А. Леднева, Ю. А. Михеев, Д. Я. Топтыгин, Высокомолек. соед., A17, 546, 1975.
102. В. Я. Шляпинтох, Пласт. массы, 1976, № 2, 47.
103. О. Н. Карпухин, Е. М. Слободецкая, Успехи химии, 42, 391, 1973.
104. А. Л. Марголин, Л. М. Постников, В. Я. Шляпинтох, Высокомолек. соед., A19, 1954, 1977.
105. Ю. В. Моисеев, Г. Е. Заиков, В. С. Маркин, Успехи химии, 45, 510, 1976.
106. В. В. Ершов, А. А. Володькин, Г. А. Никифоров, Пространственно-затрудненные фенолы, «Химия», 1972.
107. В. В. Едемская, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., B16, 489, 1977.
108. Н. М. Ливанова, Н. С. Василейская, Д. В. Муслин, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 1074.
109. В. В. Едемская, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 196, 1121, 1971.
110. И. А. Серенкова, В. Н. Кулагин, Г. М. Цейтлин, Ю. А. Шляпников, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., B16, 493, 1974.
111. Г. П. Гладышев, В. Л. Шустова, Успехи химии, 44, 1830, 1975.
112. С. Р. Рафиков, В. В. Родз, И. В. Журавлева, Сб. Старение и стабилизация полимеров, «Химия», 1966, стр. 67.
113. С. Р. Рафиков, В. В. Родз, И. В. Журавлева, Europ. Polymer J., 5, 395, 1969.
114. В. В. Родз, П. Н. Грибкова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A11, 57, 1969.
115. В. В. Коршак, С. А. Павлова, П. Н. Грибкова, И. В. Власова, А. Л. Русанов, Докл. АН СССР, 206, 359, 1972.
116. Б. М. Коварская, А. С. Стрижкова, И. И. Левантовская, А. Н. Шабадаш, М. Б. Нейман, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, Высокомолек. соед., 4, 433, 1962.
117. Л. И. Данилина, Э. Н. Телешова, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A16, 581, 1974.
118. Л. И. Данилина, С. А. Мотов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A17, 2597, 1975.
119. В. А. Орлов, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., 6, 1157, 1964; 8, 1139, 1966.
120. Л. В. Невский, О. Г. Тараканов, В. К. Беляков, Пласт. массы, 1966, № 7, 43; 1966, № 10, 20.
121. О. Г. Тараканов, Л. В. Невский, В. К. Беляков, J. Polymer Sci., C 23, 193, 1968.
122. Н. А. Мукмeneva, А. Г. Ахмадуллина, П. А. Кирпичников, Пласт. массы, 1975, № 1, 51.
123. В. Х. Кадырова, П. А. Кирпичников, Н. А. Мукмeneva, Н. С. Колюбакина, Г. Т. Федосеева, М. С. Ветошкина, Высокомолек. соед., A14, 1081, 1972.
124. З. И. Миронова, Л. Н. Смирнов, Т. Е. Рубежова, В. М. Жаркова, Н. А. Мукмeneva, П. А. Кирпичников, Химич. волокна, 1975, № 5, 62.
125. Б. А. Жубанов, С. А. Назарова, Р. Г. Каржубаева, К. М. Гибов, Высокомолек. соед., B18, 150, 1976.
126. Н. К. Барамбай, Механохимия высокомолекулярных соединений, «Химия», 1974.
127. А. А. Берлин, Докл. АН СССР, 110, 401, 1956.
128. А. А. Берлин, Е. А. Пепская, Биофизика, 8, 28, 1963; 14, 407, 1969.
129. В. Е. Гуль, Е. Г. Любешкина, Докл. АН СССР, 165, 110, 1965.
130. В. Е. Гуль, Л. И. Булатникова, О. Н. Белецкая, Е. Е. Ермолова, Л. Б. Быкова, Высокомолек. соед., A18, 118, 1976.
131. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Успехи химии, 42, 1225, 1973.
132. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, J. Polymer Sci., Macromolec. Rev., 8, 117, 1974.
133. В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., A19, 923, 1977.

134. А. С. Рамш, Е. А. Сидорович, В. В. Коршак, С. Б. Долгоплоск, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, А. И. Марей, Докл. АН СССР, 221, 361, 1975.
135. П. И. Иванов, Е. И. Левин, С. Б. Долгоплоск, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Ю. В. Зеленев, Докл. АН СССР, 221, 872, 1975.
136. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Л. Б. Данилевская, Высокомолек. соед., A18, 848, 1976.
137. В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A15, 298, 1973; A19, 1179, 1977.
138. Полиолефины. Каталог-справочник, НИИТЭХим, Москва, 1976.
139. Polymir — «Полимир-50», спец. вып. Plaste und Kautschuk, 1976.
140. А. И. Лукомская, В. Ф. Евстратов, Основы прогнозирования механического поведения каучуков и резин, «Химия», 1975.
141. Г. Н. Петров, А. С. Лыкин, Высокомолек. соед., (в печати).
142. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, И. А. Грибова, А. П. Краснов, В. К. Шитиков, Г. В. Элердашвили, Г. И. Гуреева, Plaste und Kautschuk, 21, 165, 1974.
143. В. В. Коршак, А. М. Полякова, М.-С. Шапиро, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 14, 51, 1969.
144. В. В. Коршак, А. М. Полякова, К. А. Магер, В. Н. Семянцев, Пласт. массы, 1970, № 1, 44.
145. В. К. Шитиков, Б. А. Киселев, В. Н. Степанова, В. В. Трофименко, В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Plaste und Kautschuk, 21, 73, 1974.
146. Г. Ш. Папава, В. А. Сергеев, С. В. Виноградова, С. В. Аблерова, И. А. Майсурадзе, В. В. Коршак, П. Д. Цискаришвили, В. К. Шитиков, Высокомолек. соед., B16, 844, 1974.
147. М. И. Силинг, Сб. Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений, ВИНТИ, 1977, вып. 11.
148. В. А. Пономаренко, С. П. Круковский, А. Ю. Алыбина, Фторсодержащие гетероцепные полимеры, «Наука», 1973.
149. В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. И. Неделькин, Сб. Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений, ВИНТИ, 1977, вып. 11.
150. В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. И. Неделькин, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A18, 533, 1976.
151. А. Д. Алиев, Б. А. Кренцель, Г. М. Мамедиаров, И. П. Соломатина, Polymer J., 7, 1721, 1971.
152. А. Д. Алиев, И. П. Соломатина, Б. А. Кренцель, Macromolecules, 6, 738, 1973.
153. М. Ф. Сорокин, Э. Л. Гершанова, Е. И. Стратонова, З. А. Михитарова, Н. А. Трубников, Лакокрасочные материалы и их применение, 1976, № 6, 8.
154. Л. М. Демченко, А. Д. Вагин, Д. Ф. Кутепов, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1975, вып. 86, стр. 130.
155. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967.
156. А. А. Берлин, С. М. Межиковский, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 21, 531, 1976.
157. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Полиарилаты, «Наука», 1964; Polyesters, Pergamon Press, Oxford — London, 1965.
158. А. А. Аскадский, Физико-химия полиарилатов, «Химия», 1968.
159. Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, Сб. Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений, ВИНТИ, 1973, вып. 4, стр. 119.
160. В. А. Кропачев, Сб. докладов симпозиума по физиологически активным полимерам, Рига, 1977.
161. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Докл. АН СССР, 158, 1139, 1964.
162. Успехи химии полиуретанов, под ред. Ю. С. Липатова, «Наукова думка», 1972.
163. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Успехи химии, 46, 336, 1977.
164. Т. Э. Липатова, Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток, «Наукова думка», 1974.
165. С. Г. Энтелис, В. В. Евреинов, А. И. Кузнецов, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 201.
166. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», 1969.
167. В. В. Коршак, Химическое строение и температурные характеристики полимеров, «Наука», 1970.
168. Н. А. Адрова, М. Н. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимида — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
169. М. М. Котон, Высокомолек. соед., A13, 1348, 1971.
170. Н. А. Адрова, Т. И. Жукова, М. М. Котон, Л. А. Лайус, Ю. Н. Сазанов, Ф. С. Флоринский, Ж. прикл. химии, 47, 1800, 1974.
171. Л. Н. Коржавин, Н. Р. Прокопчук, Ю. Г. Баклагина, Ф. С. Флоринский, Н. В. Ефанова, А. М. Дубнова, С. Я. Френкель, М. М. Котон, Высокомолек. соед., A18, 707, 1976.
172. В. И. Веттергень, Н. Р. Прокопчук, Л. Н. Коржавин, С. Я. Френкель, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 230, 1343, 1976.
173. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Н. А. Чурочкина, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., B19, 93, 1977.
174. В. А. Жубанов, О. А. Алмабеков, П. Е. Мессерле, Г. И. Бойко, В. А. Соломин, Н. Ю. Штельман, Вестник АН КазССР, 1976, № 1, 12.

175. Б. В. Суворов, Б. А. Жубанов, С. А. Машкевич, Тримеллитовая кислота и мономеры на ее основе, Алма-Ата, 1975.
176. И. В. Васильева, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Л. Д. Дерюгина, Докл. АН СССР, 201, 850, 1971.
177. Н. Н. Вознесенская, В. Н. Ярош, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А18, 140, 1976.
178. В. Н. Ярош, Н. Н. Вознесенская, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А18, 1360, 1976.
179. И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., Б9, 873, 1967.
180. Н. Д. Малегина, Б. В. Котов, В. В. Копылов, Высокомолек. соед., А13, 2800, 1971.
181. И. В. Васильева, Э. Н. Телешов, В. Н. Ярош, В. И. Берендейев, Н. Н. Вознесенская, Б. В. Котов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., Б16, 779, 1974.
182. А. И. Изынцев, М. М. Тепляков, А. А. Самсонова, А. Д. Максимов, Успехи химии, 36, 2090, 1967.
183. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, В. Н. Кулагин, Пласт. массы, 1970, № 12, 35.
184. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, J. Macromolec. Sci., C5, 409, 1971.
185. А. Л. Русанов, С. Н. Леонтьева, Ц. Г. Иремашвили, Успехи химии, 46, 151, 1977.
186. А. М. Берлин, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, Р. Л. Никитина, Н. М. Кофман, Докл. АН СССР, 202, 1333, 1973.
187. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, О. Я. Нейланд, Я. Н. Скуя, Высокомолек. соед., А16, 1770, 1974.
188. В. В. Коршак, Х. Раубах, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, Н. М. Кофман, Faserforsch. und Textiltechn., 26, 560, 1975.
189. А. А. Берлин, Б. И. Ливонский, Г. М. Шамраев, Успехи химии, 40, 513, 1971.
190. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Ц. Г. Иремашвили, Л. Х. Плиева, Т. В. Лекае, Makromolek. Chem., 176, 1233, 1975.
191. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Л. Х. Плиева, М. К. Кереселидзе, Т. В. Лекае, Macromolecules, 9, 626, 1976.
192. М. Г. Воронков, А. К. Халиуллин, В. З. Анненкова, Л. М. Антоник, М. П. Камкина, Э. Н. Дерягина, Т. И. Вакульская, Докл. АН СССР, 288, 1341, 1976.
193. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. А. Силинг, Л. А. Федоров, Докл. АН СССР, 195, 1113, 1970.
194. С. В. Виноградова, С. А. Силинг, В. Н. Соловьев, Makromolek. Chem., 177, 1905, 1976.
195. К. А. Андрианов, Ж. общ. химии, 8, 1255, 1938.
196. К. А. Андрианов, Докл. АН СССР, 191, 347, 1970.
197. К. А. Андрианов, М. А. Сипягина, Н. П. Гашникова, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 2493.
198. Е. Д. Пожидаев, Ю. Х. Шаулов, Л. В. Козлова, Д. Я. Жинкин, Докл. АН СССР, 180, 130, 1968; Ж. физ. химии, 42, 1783, 1968; 45, 133, 1971.
199. Д. Я. Жинкин, Е. А. Семенова, М. В. Соболевский, К. А. Андрианов, Пласт. массы, 1963, № 11, 16.
200. Ф. Н. Вишневский, Ж. В. Гориславская, Д. Я. Жинкин, Б. Н. Климентьев, Г. Н. Малькова, И. И. Скорогодов, Пласт. массы, 1973, № 9, 18.
201. Д. Я. Жинкин, Г. Н. Малькова, Г. Н. Корнеева, Е. А. Семенова, Ж. В. Гориславская, Н. В. Маркова, К. К. Попков, М. В. Соболевский, Пласт. массы, 1970, № 6, 22.
202. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Докл. АН СССР, 114, 1005, 1957; А. А. Жданов, К. А. Андрианов, М. М. Левицкий, Высокомолек. соед., А18, 2264, 1976.
203. М. Г. Воронков, Э. И. Дубинская, Н. А. Чуукова, Ж. общ. химии, 47, 1977.
204. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова, Бороганические полимеры, «Наука», 1975.
205. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, Н. И. Бекасова, Вестник АН СССР, 1974, № 11, 23.
206. Г. А. Коломоец, Л. И. Голубенкова, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, В. И. Станко, В. В. Коршак, Пласт. массы, 1974, № 2, 13.
207. А. И. Аксенов, Г. А. Коломоец, Л. И. Голубенкова, П. М. Валецкий, В. И. Станко, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 227, 603, 1976.
208. А. Н. Пудовик, Р. Г. Кузовleva, Высокомолек. соед., 7, 1939, 1965.
209. А. Н. Пудовик, Э. И. Кашеварова, Л. И. Головенькина, Высокомолек. соед., 7, 1948, 1965.
210. А. Н. Пудовик, М. А. Пудовик, Докл. АН СССР, 168, 354, 1966.
211. А. Н. Пудовик, Р. А. Черкасов, Высокомолек. соед., 6, 741, 1964.
212. С. Л. Сосин, В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, И. И. Твердохлебова, Докл. АН СССР, 175, 1076, 1967.
213. В. В. Коршак, Л. В. Джashi, Б. А. Антилова, С. Л. Сосин, Высокомолек. соед., А15, 521, 1973.
214. С. Л. Сосин, Б. А. Антилова, Т. М. Ежова, Л. В. Джashi, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А18, 34, 1976.
215. В. И. Касаточкин, В. В. Коршак, Ю. П. Кудрявцев, А. М. Сладков, Л. Е. Штернберг, Carbon, 11, 70, 1973.

216. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 945; Высокомолек. соед., А9, 1936, 1967.
217. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Б. И. Западинский, Е. А. Казанцева, А. О. Стансевич, Высокомолек. соед., А10, 315, 1968; А18, 926, 1976.
218. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, М. Г. Чайсер, Высокомолек. соед., А9, 2219, 1967.
219. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А15, 256, 1973.
220. А. А. Берлин, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Г. П. Карпачева, Б. А. Кренцель, Г. В. Хугорева, Химия полисопряженных систем, «Химия», 1972.
221. И. Л. Котляревский, С. И. Шергина, В. Г. Костровский, А. С. Занина, J. Polymer Sci., C 30, 215, 1970.
222. А. С. Занина, И. Е. Соколов, С. И. Шергина, И. Л. Котляревский, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 828.
223. А. А. Берлин. Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 59.
224. Н. И. Мякина, И. Л. Котляревский, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 1665.
225. В. В. Лебедев, А. А. Евстронов, В. И. Минов, А. М. Сладков, Н. А. Васнева, Ж. физ. химии, 51, 275, 1977.
226. В. Д. Арсенов, А. А. Пащуткин, В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, Высокомолек. соед., А19, 47, 1977.
227. З. А. Роговин, Химия целлюлозы, «Химия», 1972.
228. З. А. Роговин, Л. С. Гальбрах, Faserforsch. und Textiltechn., 28, 1, 1977.
229. З. А. Роговин, Химические превращения и модификация целлюлозы, «Химия», 1967.
230. З. А. Роговин, Химич. волокна, 1974, № 6, 5.
231. А. Д. Вирник, И. Ф. Скокова, К. П. Хомякова, Успехи химии, 44, 1279, 1975.
232. Н. В. Демина, А. А. Волохина, Е. И. Дьякова, Н. П. Крючкова, Химич. волокна, 1975, № 3, 73.
233. Информация ВНИИВ, Химич. волокна, 1975, № 3, 36.
234. К. Е. Перепелкин, В кн. Теория формирования химических волокон, «Химия», 1975, стр. 221.
235. С. П. Папков, Высокомолек. соед., А19, 3, 1977.
236. С. Я. Френкель, Pure Appl. Chem., 38, 117, 1974.
237. Г. И. Кудрявцев, А. В. Токарев, Л. В. Авророва, Химич. волокна, 1974, № 6, 70.
238. А. В. Волохина, В. Д. Калмыкова, Т. С. Соколова, Химич. волокна, 1975, № 1, 23.
239. А. А. Конкин, Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы, «Химия», 1974.
240. А. П. Греков, С. А. Сухорукова, Полимеры на основе гидразина, «Наукова думка», 1976.
241. Волокнистые и дисперсионноупрочненные композиционные материалы, под ред. Н. В. Агеева, М. Х. Шоршорова, «Наука», 1976.
242. Термопластины конструкционного назначения, под ред. Е. Б. Тростянской, «Химия», 1975.
243. В. А. Тополкараев, В. Г. Ошмян, Ал. А. Берлин, А. Н. Зеленецкий, Э. В. Прут, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 225, 1124, 1975.
244. В. В. Коршак, Г. Д. Слонинский, И. А. Грибова, А. А. Аскадский, С. В. Виноградова, А. Н. Чумаевская, А. П. Краснов, Механика полимеров, 1970, 481.
245. В. В. Коршак, И. А. Грибова, А. П. Краснов, С. В. Виноградова, А. Н. Чумаевская, Высокомолек. соед., А12, 2408, 1970.
246. В. В. Коршак, И. А. Грибова, А. В. Виноградов, Я. В. Генин, А. П. Краснов, Д. Я. Цванкин, Б. В. Локшин, Г. Л. Гладышев, И. П. Лагутина, Механика полимеров, 1976, 649.
247. Г. Д. Андреевская, Высокопрочные ориентированные стеклопластики, «Наука», 1967.
248. А. Л. Рабинович, Введение в механику армированных пластиков, «Наука», 1970.
249. Г. Д. Андреевская, Ю. А. Горбаткина, В. Г. Иванова-Мужжиеева, Механика полимеров, 1974, 37.
250. А. М. Куперман, Э. С. Зеленский, Г. Д. Андреевская, Ю. А. Горбаткина, Докл. АН СССР, 230, 1373, 1976.
251. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Адсорбция полимеров, «Наукова думка», 1972.
252. Ю. С. Липатов, Физическая химия наполненных полимеров, «Химия», 1977.
253. Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А17, 2361, 1975.
254. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Успехи химии, 45, 138, 1976.
255. Л. И. Иванов, Ю. И. Ермаков, А. И. Гельбштейн, Высокомолек. соед., А9, 2422, 1967; Ю. И. Ермаков, Л. И. Иванов, И. В. Эмирова, Высокомолек. соед., А11, 1584, 1969.
256. А. Д. Абкин, П. М. Хомяковский, Е. В. Волкова, В. И. Луховицкий, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 18, 246, 1973.
257. И. М. Паписов, В. Ю. Барановский, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., А17, 2104, 1975.
258. В. А. Кабанов, В. Л. Евдаков, М. И. Мустафьев, А. Д. Антипина, Молек. биол., 11, 582, 1977.
259. Г. Е. Заиков, Успехи химии, 44, 1805, 1975.
260. Е. Г. Денисов, Ю. Б. Шилов, Докл. АН СССР, 207, 388, 1972; Высокомолек. соед., А16, 662, 1974.

261. Е. Г. Денисов, Кинетика и катализ, 15, 1422, 1974.
262. А. Л. Бучаченко, В. С. Пудов, Л. Л. Ясина, Кинетика и катализ, 15, 1110, 1974.
263. С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков, Озон и его реакции с органическими соединениями, «Наука», 1974.
264. Э. Г. Розанцев, Иминоксильные радикалы, «Химия», 1973.
265. В. Я. Шляпникова, Е. В. Быстрицкая, А. Б. Шапиро, Э. Г. Розанцев, Л. Н. Смирнов, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 1915.
266. Г. А. Разуваев, Б. Б. Троицкий, Л. С. Троицкая, International Symposium on polyvinylchlorid, Lyon (France), 1976, VII, p. 261.
267. К. С. Минскер, А. Л. Альбертин, Д. В. Казаченко, Р. Г. Абдулина, Докл. АН СССР, 203, 881, 1972.
268. Б. Б. Троицкий, Л. С. Троицкая, А. Ф. Лепаев, Докл. АН СССР, 210, 877, 1973.
269. В. С. Пудов, Р. А. Папко, Высокомолек. соед., А16, 1409, 1974.
270. А. Н. Мачюлис, Э. Э. Торнау, Диффузионная стабилизация полимеров, Вильнюс, 1974.
271. Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, С. Г. Дургарьян, J. Polymer Sci., C 4, 1053, 1964.
272. Н. С. Наметкин, В. С. Хотимский, С. Г. Дургарьян, Высокомолек. соед., 7, 185, 1965.
273. Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, Е. Ш. Финкельштейн, К. С. Конобеевский, В. Д. Оппенгейм, Докл. АН СССР, 162, 585, 1965.
274. Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, В. И. Завьялов, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 203.
275. Т. Э. Липатова, Г. А. Пхакадзе, Полимеры в хирургии, «Наукова думка», 1977.