

## ХРОНИКА

УДК 006.3:541.64

## VI МЕЖДУНАРОДНЫЙ МИКРОСИМПОЗИУМ ПО ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

19–20 апреля 1977 г. в г. Карл-Маркс-Штадте (ГДР) под патронажем Проблемной комиссии по многостороннему сотрудничеству академий наук социалистических стран в области высокомолекулярных соединений проходила работа VI микросимпозиума по поликонденсации. В работе микросимпозиума приняли участие ученые, представляющие различные учреждения из шести стран: Болгарии, Венгрии, ГДР, Польши, СССР и ЧССР.

В ходе работы микросимпозиума было заслушано 20 докладов, посвященных различным проблемам химии поликонденсационных процессов.

В пленарном докладе академика В. В. Коршака (СССР) «Катализ в реакциях поликонденсации» были впервые обобщены имеющиеся в литературе экспериментальные данные, относящиеся к катализу процессов равновесной и неравновесной поликонденсации. Рассматривая процессы поликонденсации как совокупность основной и побочных реакций, автор показал, что катализаторы поликонденсации ускоряют основные реакции, а в ряде случаев вообще определяют возможность их протекания. Особое внимание в докладе В. В. Коршака было удалено специальному типу катализитического действия, присущего ряду растворителей, а также катализу в случае стереоспецифической поликонденсации.

В развитие ранее разработанной В. В. Коршаком концепции разнозвенности полимеров в докладе были рассмотрены побочные реакции, вызываемые присутствием катализаторов и приводящие к возникновению аномальных звеньев и образованию разнозвенных полимеров. В заключение доклада В. В. Коршаком был продемонстрирован обширный перечень различных типов катализаторов, используемых в реакциях поликонденсации и предложены механизмы их действия. На основании рассмотренного материала В. В. Коршак высказал оптимистическое предположение о возможных перспективах развития катализа в области поликонденсации.

Большинство экспериментальных работ, представленных на микросимпозиуме, было посвящено двум основным проблемам: 1) изучению закономерностей, механизма и кинетики поликонденсации и особенно сополиконденсации и 2) исследованию процессов синтеза и свойств карбоцепных, гетероцепных и элементоорганических полимеров, обладающих комплексом ценных свойств — термостойкостью, огнестойкостью, полупроводниковыми свойствами и т. д. Следует, однако, отметить, что грань между этими направлениями весьма условна, так как значительное количество работ было посвящено изучению механизма и кинетики синтеза термо- и огнестойких полимеров.

Анализ докладов, относящихся к первому направлению, наглядно демонстрирует значительные успехи в этой области, а также свидетельствует о всевозрастающем интересе к процессам сополиконденсации. Так, в докладе С. Борынец (ПНР) «Кинетическое уравнение многокомпонентной высокотемпературной совместной поликонденсации в растворе» было предложено простое кинетическое уравнение, описывающее высокотемпературную сополиконденсацию в растворе.

Удовлетворительное согласие теории с экспериментом позволило вывести кинетическое уравнение совместной поликонденсации в общей форме для любого числа мономеров.

В докладе Т. М. Гриценко и С. Ю. Липатова (СССР) «Использование статистических закономерностей совместной поликонденсации для синтеза уретановых сополимеров идентичного состава с различными свойствами» наглядно продемонстрировано влияние способа проведения сополиконденсации на свойства сополиуретанов, отличающихся друг от друга длинами последовательностей звеньев каждого рода. Показано, в частности, что физико-механические свойства пленок, полученных на основе синтезированных сополиуретанов, изменяются в связи с изменением надмолекулярных структур, зависящим от длин последовательностей звеньев каждого рода.

Значительное внимание в ходе микросимпозиума было удалено работам, посвященным изучению кинетики различных поликонденсационных процессов. Так, в работе А. Дэмса (ПНР) «Кинетические исследования реакции получения алифатических и алифатически-ароматических поликарбонатов» рассмотрена серия кинетиче-

ских исследований реакций получения поликарбонатов на основе бисхлорформиатов и различных диолов, проводимых в растворе в гомогенных системах. Показано, что во всех изученных системах реакция хорошо описывается кинетическим уравнением реакции второго порядка.

Экспериментально найденные заниженные величины констант скоростей в процессе реакции могут быть, по мнению автора, объяснены изменением степени спутанности реагирующих макромолекул во время поликонденсации и влиянием диффузионного фактора на ход реакции. Фактором, определяющим величины констант скоростей, является строение применяемого дioxисоединения, тогда как реакционная способность алифатических и ароматических бисхлорформиатов практически одинакова.

В совместной работе, выполненной учеными ГДР (Г. Райншт, Х.-Х. Ульрих, У. Гользе, Э. Лайбнитц) и СССР (В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский), «К синтезу ароматических полiamидов методом поликонденсации в дисперсной фазе» изучена кинетика поликонденсации дихлорангидридов изо- и терефталевой кислот с *m*-фенилендиамином в системе тетрагидрофуран – вода – карбонат натрия. Кинетику изучали путем определения концевых групп полимеров, для чего были разработаны методы быстрого обрыва процесса поликонденсации с помощью соляной кислоты или дигтиламина. Путем количественного определения концентрации непрореагировавшего *m*-фенилендиамина и содержания гидролизованных хлорангидридных групп в реакционной системе была получена дополнительная информация, позволяющая объяснить причины особенностей экспериментально найденных кинетических кривых.

Доклад И. Добаша и Е. Айхлера (ЧССР) «Изучение кинетики и возможности предсказания реакционной способности ароматических аминов с эпоксидными соединениями» был посвящен анализу кинетических данных по взаимодействию ароматических моно- и диаминов с моно- и диэпоксидными соединениями в растворе абсолютного этилового спирта и в блоке.

Логарифмы констант скоростей реакций первичного и вторичного атомов водорода аминной группы с эпоксидной группой были коррелированы с  $\sigma$ -константами Гамметта, константами  $pK_a$  аминов и с индексами электронной плотности на атомах азота аминогрупп; во всех случаях при этом были найдены линейные зависимости, однако наилучшие совпадения характерны для зависимости  $\lg k$  от  $pK_a$ . Найдена также корреляция между  $pK_a$  и логарифмами времен, необходимых для отверждения композиций, причем угловые коэффициенты найденных прямых практически совпадают с угловыми коэффициентами, полученными при корреляции кинетических данных с константами ионизации диаминов.

Второе направление – синтез поликонденсационных полимеров, обладающих рядом специфических свойств, было представлено работами, направленными на получение огнестойких, термостойких полимеров и поликонденсатов с другими цennыми свойствами.

Повышению огнестойкости известных классов гетероцепных полимеров – полиэфиров и поли-1,3,4-оксадиазолов – были посвящены работы болгарских и советских исследователей, синтезировавших ряд неизвестных ранее фосфорсодержащих полимеров. В докладе Г. Борисова и К. Троева (НРБ) «Получение фосфорсодержащего полиэтилентерефталата» были представлены результаты исследования, являющегося логическим развитием работ, традиционно проводимых в Центральной лаборатории полимеров Болгарской АН. Авторами работы были исследованы реакции совместной переэтерификации диалкилфосфитов и эфиров дикарбоновых кислот гликолями, а также совместной переэтерификации диметилфосфита и диметилтерефталата этиленгликolem в присутствии натриевой соли диметилфосфита, способствующей проведению процесса переэтерификации в условиях, близких к производственным. Исследование свойств фосфорсодержащего полиэтилентерефталата показало, что он обладает повышенной огнестойкостью и лучшей окрашиваемостью по сравнению с полиэтилентерефталатом, не содержащим фосфора.

Результаты совместного исследования советских и болгарских ученых были доложены в сообщении Д. Р. Тур, В. В. Коршака, С. В. Виноградовой (СССР), Г. Борисова, Х. Сивриева (НРБ) «Синтез и исследование фосфорсодержащих карбовых поли-1,3,4-оксадиазолов». Синтез фосфорсодержащих карбовых поли-1,3,4-оксадиазолов был осуществлен одностадийной полициклоконденсацией в среде полифосфорной кислоты с использованием в качестве мономеров 4',4''-дифенилфталидикарбоновой кислоты и ее дигидразида, а также бис-(4-карбоксиеноксиметил)метилфосфиноксида и бис-(2,6-дихлор-4-карбоксиеноксиметил)метилфосфиноксида. Полученные фосфорсодержащие поли-1,3,4-оксадиазолы обладали повышенной огнестойкостью по сравнению с обычными карбовыми поли-1,3,4-оксадиазолами.

В ряду конденсационных полимеров циклоцепного строения, обладающих высокими термо- и теплостойкостью, наибольшее внимание участников микросимпозиума привлекли ароматические полиимиды. Повышенный интерес к этим полимерам вполне объясним, поскольку этот класс полигетероариленов приобретает все большее практическое значение.

В докладе В. Е. Эксина, И. А. Барановской, М. М. Котона, В. В. Кудрявцева и В. П. Склизкова (СССР) «Молекулярные параметры и свойства в растворах

поли-(4,4'-оксидифенилен)пиromеллитамидокислоты и ее эфиров» были рассмотрены малоизученные аспекты физикохимии форполимеров поли-(4,4'-оксидифенилен)пиromеллитамида.

Свойства растворов поли-(4,4'-оксидифенилен)пиromеллитамидокислоты и ее метилового и этилового эфиров, полученных реакциями в цепях макромолекул, были изучены методами светорассеяния и вискозиметрии. Найдено, что при хранении полиамидокислоты и ее эфиров наблюдается уменьшение средневесовой молекулярной массы полимеров, это является подтверждением справедливости деструкционного механизма старения полиамидокислот в растворах. Для полиамидокислот получены уравнения, связывающие характеристическую вязкость с молекулярной массой, а также определены невозмущенные размеры молекулярных клубков в растворе. На основании полученных результатов сделан вывод о практической полной свободе вращения вокруг эфирных кислородных мостиков в полиамидокислоте.

В докладе С. В. Виноградовой и Я. С. Выгодского (СССР) «Кинетика и механизм образования полимида» были обобщены результаты исследования особенностей всех стадий синтеза полимида на примере получения карбовых полимида. В ходе этого исследования впервые было экспериментально показано, что раскрытие ангидридного цикла под действием аминов протекает с образованием различных изомерных структур, на соотношение которых влияют природа мономеров и растворителя. Изучение кинетики синтеза полиамидокислот показало, что реакция полiamидирования быстрее идет в более полярных средах и катализируется карбоновыми кислотами. Последнее обстоятельство позволило авторам осуществить синтез высокомолекулярных линейных полимида на основе диангидрида нафталин-1, 4,5,8-тетракарболовой кислоты. Значительный интерес представляет подход к интерпретации кинетики имидизации полиамидокислот в растворе и в твердой фазе, предполагающий необходимость учета протекания по крайней мере трех последовательно-параллельных реакций — собственно имидизации, распада полиамидокислот и поликлоконденсации по концевым аминным и ангидридным группам.

Доклад Б. А. Жубанова (СССР) «Особенности одностадийного синтеза полимида» был посвящен синтезу полимида на основе ангидридов и имидов трициклодецентетракарбоновых кислот. Изучение кинетики и термодинамики процессов взаимодействия диангидридов трициклодецентетракарбоновых кислот с диаминами показало, что реакционная способность алициклических диангидридов на несколько порядков ниже, чем ароматических, что приводит к получению в обычных условиях синтеза низкомолекулярных полимеров. Осуществление синтеза полимида в фенолах при повышенной температуре с использованием в качестве катализаторов третичных аминов позволило получать полимеры с молекулярными массами порядка 250 000, растворимые в фенольных и амидных растворителях. Своеобразным одностадийным методом синтеза полимеров явилась и разработанная в Институте химических наук АН Казахской ССР реакция поликоординации диимида трициклодецентетракарбоновых кислот солями некоторых переходных металлов, осуществлявшаяся в водной среде.

Ряд работ, представленных на микросимпозиуме, был посвящен полимида, модифицированным другими классами конденсационных полимеров. Работа У. Гайк (ПНР) «Синтез новых полизэфиримидов» посвящена новым полимида, содержащим сложноэфирные группы в боковых цепях макромолекул. Синтез этих полимеров был осуществлен трехстадийной поликонденсацией, включающей на первой стадии получение линейных полиамидокислот, на второй — полиамидокислот со сложноэфирными боковыми группами и на третьей — полизэфиримидов; это позволило получить конечные трехмерные системы как в виде прочных пленок, так и в виде электроизоляционных покрытий, обладающих высокими термо- и хемостойкостью.

Доклад Х. Раубаха, Х. Фроммельта, Д. Хайна, Б. Фолька, Р. Беккера (ГДР) и В. В. Коршака, С. В. Виноградовой, Е. С. Кронгауз, Я. С. Выгодского, Н. М. Коффман, А. П. Травниковой (СССР) «Полифенилхиноноксалиновые имиды» был посвящен обобщению результатов совместного исследования, предпринятого сотрудниками Центрального института органической химии АН ГДР и ИНЭОС АН СССР. В ходе этого исследования был осуществлен синтез ароматических диаминов, содержащих фенилхиноноксалиновые фрагменты; взаимодействием указанных диаминов с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот в условиях одностадийной поликлоконденсации получены полимииды, растворимые в различных органических растворителях. Полимииды обладали высокими молекулярными массами, что определило возможность получения на их основе прочных термостойких пленок.

Следует отметить, что эта работа лежит в русле современной тенденции — соединения повышенной перерабатываемости полигетероариленам путем введения в их макромолекулы фенилхиноноксалиновых фрагментов. В основе этой тенденции лежат необычные для ароматических полимеров свойства, присущие полифенилхиноноксалинам — сочетание низкой температуры размягчения и хорошей растворимости в органических растворителях с высокими хемо- и термостойкостью. Эти свойства полифенилхиноноксалинов, и в частности термостойкость этих полимеров, продолжают оставаться объектом пристального внимания исследователей. Так, в совместной работе И. Светлина, М. Рыски (ЧССР) и Г. Раубаха (ГДР) «Исследование деструкции

полихиноксалина IIВ» рассмотрены механизм и кинетика термодеструкции одного из представителей полифенилхиноксалинов. Использование современных методов исследования термодеструкции полимеров – газовой хроматографии летучих продуктов деструкции, масс-спектрометрии с термоанализом, пиролизной газовой хроматографии при точке Кюри и т. д. позволило авторам предложить весьма правдоподобную схему деструкционного процесса.

В ряду карбоцепных поликонденсатов по-прежнему привлекают внимание полимеры на основе производных *n*-ксилола. Традиционные исследования, проводимые в этом направлении в Лейском университете, были представлены докладом Г.-Г. Херхольда, Х.-И. Пальме и Р. Бергманна (ГДР) «Синтез поли-(1,4-фениленвиниленов) посредством поликонденсации производных *n*-ксилола». Авторами работы показано, что поликонденсация тетрафункциональных производных *n*-ксилола, приводящая к получению поли-(1,4-фениленвиниленов), может протекать по двум различным механизмам – ступенчатому и через 1,6-полимеризацию хинондиметана. Изучение свойств полученных поли-(1,4-фениленвиниленов) показало, что они обладают высокой термостойкостью и интересными электрофизическими характеристиками.

Исследования в области элементоорганических поликонденсатов были представлены рядом сообщений по кремнийорганическим и координационным полимерам.

Поликонденсации как методу синтеза полиорганосилоксанов и полизлементоорганосилоксанов был посвящен доклад К. А. Андронова и А. А. Жданова (СССР). В докладе изложены основные пути образования силоксановой и элементосилоксановой связи с помощью реакции поликонденсации. Основное внимание было уделено изложению способов введения в силоксановую цепь металлов различной валентности. Наиболее разработанной и интересной в практическом смысле можно считать реакцию обменного разложения натриевых солей силианолов хлоридами металлов.

Эта реакция, разработанная для мономерных соединений, с успехом применена для синтеза металло силоксанных полимеров циклолинейной, разветвленной и сетчатой структур. В докладе рассмотрены также побочные реакции, идущие в процессе синтеза и приводящие к нарушению регулярности структуры полимеров.

Полученные полимеры представляют не только теоретический, но и практический интерес: например, они могут использоваться в качестве катализаторов отверждения олигосилоксанов, или некоторых процессов нефтехимического синтеза.

В сообщении З. Лясоцкого (ПНР) «Новые продукты поликонденсации фенилтрихлорсилана» были представлены результаты исследования реакции гидролитической поликонденсации фенилтрихлорсилана и метилтрихлорсилана в присутствии циклогексанола и других гидроксилсодержащих соединений, обеспечивающих частичную этерификацию атомов хлора, связанных с кремнием. Гидролитическую поликонденсацию проводили в присутствии карбоната натрия, соблюдая строгую нейтральность среды. Полученные полимеры, в отличие от «классических» органосилесквиоксанов, обладают плавкостью и термопластичностью. Структура полимеров доказана методами ЯМР-спектроскопии, термогравиметрии и вискозиметрии.

Г. Ротче, Э. Гайслером и Г. Энгельхардтом (ГДР) было сделано сообщение на тему «Выяснение структуры этилсиликатов с помощью современных методов анализа». Проведенное исследование представляет несомненный методический интерес для выяснения структуры различных олигомерных кремнийорганических соединений, имеющих линейное, циклическое и разветвленное строение. Сочетание газожидкостной хроматографии, гель-хроматографии и ЯМР- $\text{Si}^{29}$ -спектроскопии позволило обнаружить и доказать присутствие продуктов гидролитической поликонденсации этилсиликата, а именно идентифицировать как линейные этоксилигосилоксаны, так и разветвленные и циклические продукты. Особый интерес представляет гель-хроматография под давлением, позволяющая оценить количественно не только линейные олигосилоксаны, но и содержание высших продуктов конденсации и разветвленных продуктов.

Доклад Т. Секей и Д. Блажко (ВНР) «Новые исследования реакций расщепления некоторых производных полиорганосилоксанов» был посвящен изучению процессов деструкции ряда полимеров, и в частности карборансодержащего полидиметилсилоксана «дексила», полидиметилсилоксанов, содержащих в макроцепях полиарилатные звенья, и циклолинейного органосилоксана. Оказалось, что карборансодержащий полидиметилсилоксан превосходит по термостойкости обычный полидиметилсилоксан на 80°. В случае полидиметилсилоксанов, содержащих полиарилатные фрагменты, наблюдается ускорение распада полимеров. Циклолинейный органосилоксан обладает такой же повышенной термической устойчивостью, как и карборансодержащие полидиметилсилоксаны. На основании проведенной работы сделан вывод, что в области кремнийорганических полимеров можно получить новые перспективные полимеры.

Синтезу и исследованию координационных поликонденсатов был посвящен доклад А. Силади и И. Ванчо-Смерчани (ВНР) «Координационные полимеры, содержащие металлы. Исследование механизма реакций, протекающих между моноэфирами дикарбоновой кислоты и ионами цинка и магния». В качестве объекта исследования авторами выбраны реакции ионов цинка и магния с этиловым и этиленгликоловым моноэфирами янтарной кислоты, моделирующие взаимодействие ука-

занных ионов с полизифирами. В ходе исследования было показано, что на первой стадии реакции образуются смешанные гидроксокомплексы ионов, которые, в зависимости от щелочности металлов, ведут себя по-разному: реакция между ионами цинка и карбоксильными группами — равновесный процесс, а реакция между ионами магния и карбоксильными группами протекает быстро и необратимо. Щелочность металлов определяет и различие в протекании гидролиза при образовании металлокарбоксилатов. Этим обстоятельством хорошо объясняется различие в поведении комплексных соединений полизифиров с ионами магния и цинка. Авторами установлены связи между константами стабильности, гидролиза и растворимостью некоторых комплексов в воде.

Заслушанные доклады будут опубликованы в одном из ближайших номеров журнала «Faserforschung und Textiltechnik».

Одной из характерных особенностей микросимпозиума явилось большое количество докладов, отражающих работы, выполненные в ходе совместных исследований ученых различных стран: на микросимпозиуме были представлены четыре сообщения, отражающих результаты подобных совместных исследований. Кроме того, большинство докладов посвящены вопросам, интересующим исследователей различных стран, участвующих в многостороннем сотрудничестве по поликонденсации.

В целом успешная работа VI микросимпозиума по поликонденсации способствовала дальнейшему укреплению контактов между его участниками и явилась новым шагом в успешном развитии многостороннего сотрудничества социалистических стран в области высокомолекулярных соединений.

*Русанов А. Л.*