

УДК 541.64:542.954

**ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ НЕРАВНОВЕСНОЙ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ***

C. V. Виноградова

ОБЗОР

Рассмотрены и обобщены основные закономерности формирования макромолекул в процессе гомо- и совместной неравновесной поликонденсации, включая поликонденсацию мономеров с несимметричным расположением функциональных групп в молекуле и конформационно-специфическую поликонденсацию. Выявлены преимущества неравновесной поликонденсации перед равновесной поликонденсацией. Сформулированы основные проблемы и задачи неравновесной поликонденсации.

Успехи в области химии высокомолекулярных соединений тесно связаны с развитием теории и практики поликонденсационных процессов.

Углубленное изучение в течение многих лет полиэтерификации, полiamидирования, поликарбилирования, поликоординации и других видов поликонденсации, осуществляющейся при повышенных температурах, позволило понять механизм и основные закономерности этих процессов, вскрыть большую роль в них обменных реакций, которые протекают параллельно с основным синтетическим процессом и в совокупности с последним создают подвижную систему синтетических и деструктивных реакций — так называемое «поликонденсационное равновесие».

Два последних десятилетия ознаменовались открытием ряда новых поликонденсационных процессов, основанных как на новых реакциях полимерообразования, так и на способах их осуществления. В качестве примера следует указать межфазную поликонденсацию, низкотемпературную поликонденсацию в растворе, дегидрополиконденсацию, полирекомбинацию, разнообразные виды поликлизации.

До 60-х годов поликонденсационные процессы, в противоположность полимеризации, не подразделяли на различные типы. Однако обобщение большого экспериментального материала по закономерностям поликонденсации привело к представлению, что известные поликонденсационные процессы можно подразделить на две группы — равновесной и неравновесной поликонденсации [1—3], отличающиеся характером основных реакций.

В противоположность достаточно хорошо исследованной равновесной поликонденсации, неравновесная поликонденсация является относительно малоизученной. Реакции этого типа исследуются сравнительно недавно, основные закономерности большинства таких процессов еще не ясны, хотя случаев неравновесной поликонденсации известно довольно много.

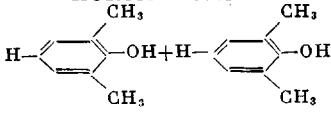
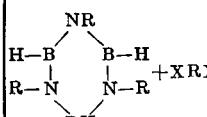
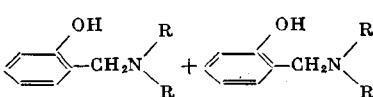
В табл. 1 в качестве примера приведен далеко не полный перечень подобных реакций. Некоторые из них позволяют получать новые полимеры, обладающие высокой тепло- и термостойкостью, интересными электрофизическими свойствами, физико-механическими показателями и т. п.

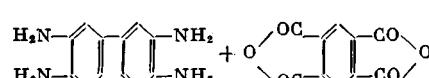
Создание таких полимеров обусловливает необходимость углубленного изучения поликонденсационных процессов, основных закономерностей роста и формирования макромолекул в процессе поликонденсации, моле-

*Обзор представляет собой доклад, прочитанный на симпозиуме «Реакции образования и превращения макромолекул». Хроника об этом симпозиуме и остальные доклады будут опубликованы в последующих номерах нашего журнала.

Таблица 1

Примеры реакций неравновесной поликонденсации

Реакция	Исходные вещества	Образующийся полимер
Полиэтерификация	$\text{ClOCCOCl} + \text{HOR}'\text{OH}$ $\text{ClOCCOCl} + \text{HOArOH}$ $\text{ClOCCOCl} + \text{NaOArONa}$ $\text{ClSO}_2\text{RSO}_2\text{Cl} + \text{HOArOH}$ $\text{RPOCl}_2 + \text{HOArOH}$ $\text{ClOCCOCl} + \text{HSR}'\text{SH}$	Полизэфиры Полиарилаты Полиарилаты Полисульфонаты Полифосфонаты Политиоэфиры
Полиамидирование	$\text{ClOCCOCl} + \text{H}_2\text{NR}'\text{NH}_2$ $\text{ClSO}_2\text{RSO}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{NR}'\text{NH}_2$ $\text{RPOCl}_2 + \text{H}_2\text{NR}'\text{NH}_2$ $\text{ClOCOROOCl} + \text{H}_2\text{NR}'\text{NH}_2$ $\text{ClC(O)Cl} + \text{H}_2\text{NR}'\text{NH}_2$ $\text{ClOCCOCl} + \text{H}_2\text{NNHRNHNH}_2$	Полиамиды Полисульфонамиды Полифосфонамиды Полиуретаны Полимочевины Полигидразиды
Полиангидридизация	$\text{ClOCCOCl} + \text{HOOC'}\text{COOH}$ $\text{ClOCCOCl} + \text{H}_2\text{O}$	Полиангидриды То же
Полиацилирование	$\text{ClSO}_2\text{RSO}_2\text{Cl} + \text{HArH}$ $\text{ClOCCOCl} + \text{HArH}$	Полисульфоны Поликетоны
Полиэфиризация	$\text{NaOArONa} + \text{XArX}$ (X – галоген) $\text{HOROH} + \text{HOROH}$ 	Полизэфиры простые То же »
Окислительная дегидрополиконденсация	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_6$ $\text{HC} \equiv \text{CH} + \text{HC} \equiv \text{CH}$ $\text{HC} \equiv \text{C-R-C=CH} + \text{HC=C-R-C=CH}$ $\text{HS-R-SH} + \text{HS-R-SH}$	Полифенилены Полииин (карбины) Полииины Полисульфиды
Полидегидрохлорирование	$\text{BrCH}_2\text{COArCOCH}_2\text{Br} + \text{HSArSH}$ $\text{BrCH}_2\text{COArCOCH}_2\text{Br} + \text{H}_2\text{NArNH}_2$ $\text{ClN}_2\text{RN}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{NArNH}_2$ $\text{ClArCl} + \text{H}_2\text{NArNH}_2$ $\text{HArH} + \text{ClRCl}$	Поликетосульфиды Поликетоамины Политриазены Полиамины Полиариленалкилены
Полирекомбинация	$\text{ArCH}_2\text{Ar} + \text{ArCH}_2\text{Ar}$ $\text{HC}_5\text{H}_4\text{FeC}_6\text{H}_4\text{H} + \text{HC}_5\text{H}_4\text{FeC}_6\text{H}_4\text{H}$	Полиуглеводороды Полиферrocенилены
Дегидрополиконденсация	 $+ \text{XR}'\text{X}$ (где X – группы, содержащие подвижные атомы водорода – OH, NH ₂)	Полиборазолы
Полиалкилирование	$\text{NaSRSNa} + \text{BrR}'\text{Br}$ $\text{ClRCI} + \text{Na}_2\text{S}_4$ $\text{ClRCI} + \text{Na}_2\text{S}$ $\text{ClRCI} + \text{Na}$	Полисульфиды Полиалкиленполисульфиды Полисульфиды Полиуглеводороды
Дегидратационная поликонденсация		Полифенол (фенолформальдегидный полимер)

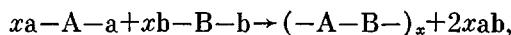
Реакция	Исходные вещества	Образующийся полимер
Дегидратационная поликонденсация	$\text{CH}_2\text{O} + \text{HArOH}$ $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2 + \text{R}_3\text{Si}(\text{OH})_2$ $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{NCONH}_2$	То же Полисилоксаны Полиамид (мочевиноформальдегидный полимер)
Полициклизация	$\text{RCOOCR}'\text{COCOR} + \text{H}_2\text{NNHRNHNH}_2$ $\text{ClOCR}'\text{COCl} + \text{H}_2\text{NNHRNHNH}_2$ $\text{HOOCR COOH} + \text{H}_2\text{NNH}_2$ $(\text{H}_2\text{N})_2\text{Ar}(\text{NH}_2)_2 + \text{ArOOCR}'\text{COOAr}$ $(\text{OH})(\text{H}_2\text{N})\text{Ar}(\text{OH})(\text{H}_2\text{N}) + \text{ArOOCR}'\text{COOAr}$ 	Полипиразолы Полиоксадиазолы Полиаминотиазолы Полибензимидазолы Полибензоксазолы Пирроны

кулярно-массового распределения, регулярности строения полимерной цепи, надмолекулярной структуры и т. п.

Это, а также познание сущности неравновесных поликонденсационных процессов для развития общих представлений полимерной химии, делает в настоящее время изучение механизма и закономерностей неравновесной поликонденсации весьма интересным и актуальным.

В последние годы наблюдается интенсивное исследование ряда основополагающих проблем неравновесной поликонденсации, к числу которых относятся вопросы кинетики, механизма и основных закономерностей формирования макромолекул однородных и смешанных полимеров.

В основе неравновесной поликонденсации, как и равновесной, лежат реакции замещения [4]



основной особенностью которых является отсутствие деструкции полимера низкомолекулярным продуктом поликонденсации, а в большинстве случаев, отсутствие в поликонденсационном процессе и других обменных деструктивных превращений. Следовательно, для неравновесной поликонденсации характерны высокие значения константы равновесия процесса

$$A + B \xrightleftharpoons[h_2]{h_1} C + D \quad K = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{[C][D]}{[A][B]},$$

т. е. скорости прямой реакции (реакции образования макромолекулы) должны существенно превышать скорость обратного, деструктивного процесса. В табл. 2 в качестве примера приведены константы равновесия некоторых процессов конденсации. Из них видно, что если константа равновесия равновесной поликонденсации составляет единицы, то в случае неравновесного процесса она превышает тысячи.

Отсутствие обменных деструктивных реакций при поликонденсации, характеризующее ее необратимый характер, может быть обусловлено различными причинами и, в частности: а) протеканием процесса при достаточно низких температурах, когда обменные реакции вообще не происходят, а исходные вещества достаточно реакционноспособны, чтобы в этих

Таблица 2
Константы равновесия некоторых процессов поликонденсации и конденсации

Тип реакции	Реакция	Исходные вещества	Константы равновесия	Литература
Равновесная поликонденсация	Полиэтерификация	Пентаметиленгликоль+ +адипиновая кислота	6,0	[5]
То же	То же	Ди-(β -оксиэтил)терефталат	4,9	[6]
»	Полиамидирование	ω -Аминоундекановая кислота	8,9	[7]
»	Поликоординация	Ацетилапетонат бериллия+4,4'-бис-(ацетоацетилфенил)оксид	4,0	[8, 9]
Неравновесная конденсация	Этерификация	Фенол+бензоилхлорид	$4,3 \cdot 10^3$	[10]
Неравновесная поликонденсация	Полиэтерификация	4,4'-Диоксидифенил-2,2-пропан+бис-формиат4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана	$4,7 \cdot 10^3$	[11]
То же	Низкотемпературное полиамидирование (образование полиамидокислоты)	Пиромеллитовый ангидрид+4,4'-дiamинодифениловый эфир	$>10^6$ л/моль	[12, 13]
Неравновесная конденсация	Низкотемпературное амидирование в диметилацетамиде	Фталевый ангидрид+ +анилин	$>10^6$ л/моль	[12, 13]
Неравновесная поликонденсация	Низкотемпературное полиамидирование (образование полиаминомидокислоты)	3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксид (I)+диангидрид 3,3',4,4'-дифенилоксидетракарбоновой кислоты	$7 \cdot 10^{21}$ л/моль	[158]
То же	То же	I+диангидрид 3,3',4,4'-дифенилсульфонетракарбоновой кислоты	$5 \cdot 10^{28}$ л/моль	[158]

условиях образовать полимер; б) образованием полимера такой химической структуры, которая неспособна к деструктивным превращениям при взаимодействии с низкомолекулярным продуктом поликонденсации, с исходными веществами или растущими и образовавшимися макромолекулами.

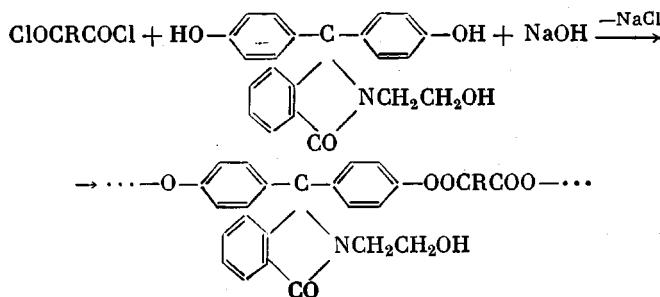
Влияние строения исходных веществ на неравновесную поликонденсацию. Успешное протекание неравновесной поликонденсации во многом определяется строением исходных веществ: их функциональностью, реакционной способностью, способностью противостоять побочным превращениям. В последнее десятилетие, в большой степени благодаря развитию неравновесной поликонденсации, существенное изменение претерпело представление как о веществах, используемых в качестве мономеров в поликонденсации, так и о влиянии их функциональности на строение макромолекул.

Благодаря открытию и применению таких неравновесных процессов, как полирекомбинация и дегидрополиконденсация, возникла возможность получения поликонденсационных полимеров из таких веществ, которые не содержат в своем составе «классических» функциональных групп — NH₂, OH, COOH. Так, посредством полирекомбинации получают полимеры из алкиларomaticских углеводородов, нитрилов, ряда элементоорганических соединений и др. [3, 14, 15]. Дегидрополиконденсация бензола, бифенила, пирена и т. п., осуществляемая при высоких температурах, приводит к образованию угля и графита [16, 17]; в частности описано получение графитового волокна из бензола [18].

До недавнего времени считалось очевидным, что монофункциональные вещества образуют при конденсации лишь низкомолекулярные продукты,

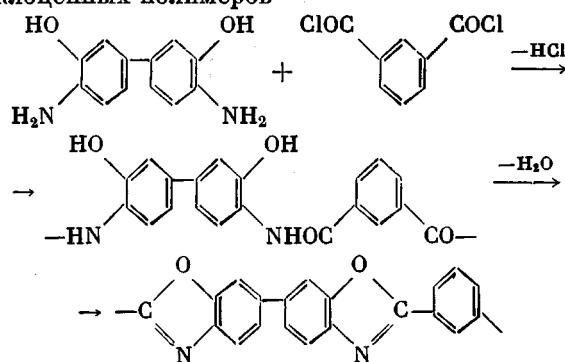
бифункциональные — полимеры линейного строения; три- и более функциональные мономеры приводят в большинстве случаев к образованию полимеров разветвленного или трехмерного строения [2, 19]. Развитие методов неравновесной поликонденсации внесло корректизы в эти представления.

В частности, своеобразно проявляется функциональность исходных веществ в некоторых случаях неравновесной поликонденсации, осуществляемой межфазным методом. Использование в этом процессе таких трифункциональных веществ, как 2-β-оксиэтил-3,3-бис-(4-оксифенил)-фталимидин [20, 21] или имид фенолфталеина [21, 22], приводит при их поликонденсации с хлорангидридами дикарбоновых кислот к образованию линейных полиарилатов, содержащих в цепи свободные гидроксильные или $>\text{NH}$ -группы, не вступающие во взаимодействие в условиях данной реакции с хлорангидридными группами



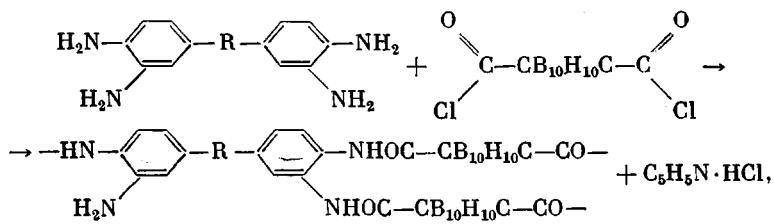
Применение при синтезе этим методом полиарилатов таких бифенолов в смеси с обычными бисфенолами открывает возможность четкого регулирования содержания в полимерной цепи реакционноспособных групп, поскольку использованные трифункциональные мономеры в этих процессах ведут себя как бифункциональные вещества.

Своеобразно проявляется функциональность исходных веществ в реакциях полициклизации. Во многих примерах полициклизации тетрафункциональные исходные вещества на первой стадии процесса ведут себя как бифункциональные соединения, полностью реализуя свою функциональность лишь на второй стадии поликонденсации. Это обуславливает возможность образования на их основе не разветвленных или трехмерных, а линейных циклоценных полимеров

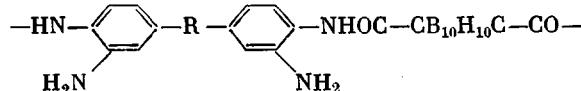


Среди последних интересных результатов следует отметить новый способ регулирования структуры образующихся макромолекул, синтезируемых на основе тетрааминов [23—26].

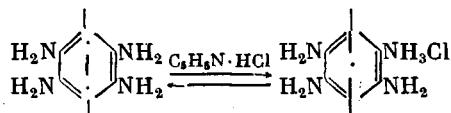
Детальное исследование неравновесной поликонденсации хлорангидридов *m*- и *n*-карборандикарбоновых кислот с ароматическими тетрааминами [23, 24] показало, что если это взаимодействие, осуществляющее при $-30\text{--}5^\circ$ в пиридине, приводит очень быстро ($\sim 2\text{--}5$ мин.) к образованию нерастворимых спиральных полимеров



то при поликонденсации в присутствии 0,6–1,8 моля на моль тетрамина солянокислого пиридина происходит образование растворимых полиаминоамидов линейной структуры

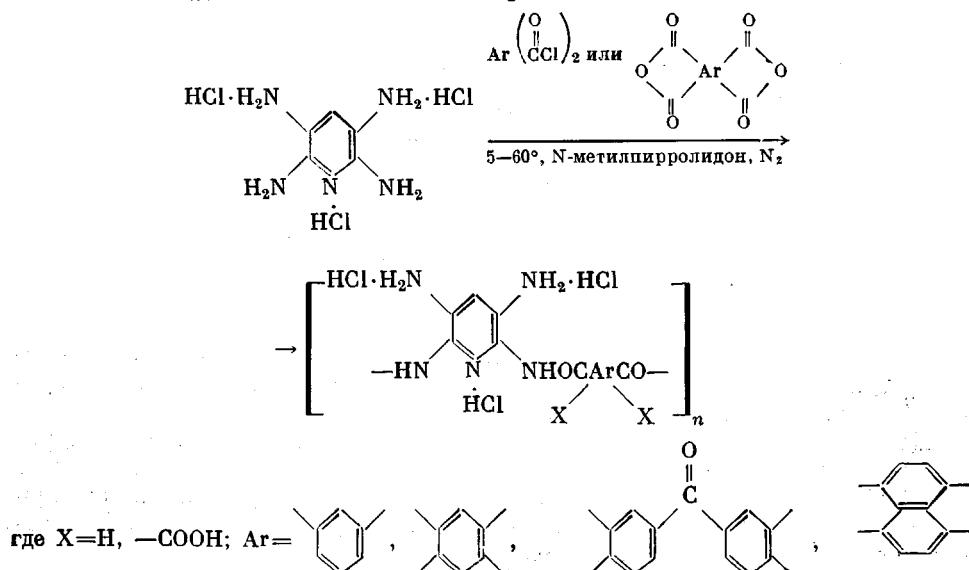


По-видимому, в присутствии солянокислого пиридина большое значение приобретает равновесная реакция



Значительное различие в реакционной способности свободных и протонированных аминогрупп тетрамина и то обстоятельство, что в условиях реакции четвертая группа не ацилируется, приводит к избирательному ацилированию свободных аминогрупп и образованию линейных полимеров.

Поскольку реакция тетраамина с солянокислым пиридином является равновесной, смещение равновесия зависит от количества солянокислого пиридина: его изменением можно регулировать реакционную способность аминогрупп в тетрааминах и получать полимеры определенной молекулярной массы и желаемой структуры (линейной, разветвленной или спиральной). Подобный результат получается и при использовании солянокислых солей реагирующих тетрааминов. Регулирующий эффект предварительного солеобразования аминогрупп тетрааминов был с успехом использован и Гербером [26] при синтезе ряда термостойких полимеров циклоцепочечного строения. Применение в этих процессах 2,3,5,6-тетраамина пиридина в виде его трихлоргидрата обеспечивало его вступление в реакцию как бифункционального мономера

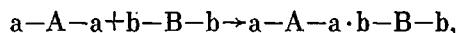


Этапы роста макромолекул в неравновесной поликонденсации. Формирование полимерной цепи при неравновесной поликонденсации осуществляется в три этапа: начало роста цепи, рост цепи и остановка роста цепи.

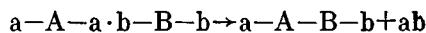
Характерным для каждого из них является образование устойчивого, способного к самостоятельному существованию, соединения. Одновременно с ростом цепи происходит выделение низкомолекулярного продукта поликонденсации, который в силу необратимого характера процесса не взаимодействует с образующимся соединением.

Начало роста цепи. В зависимости от природы исходных веществ, использованных для синтеза полимеров неравновесной поликонденсацией, и от условий проведения процесса, основному реакционному акту взаимодействия может предшествовать то или иное активное состояние молекул исходных веществ или растущих полимерных цепей. Анализ литературных данных показывает, что это чаще всего можно представить одной из следующих схем.

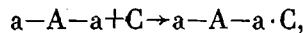
1. Элементарный акт заключается в том, что при столкновении двух функциональных групп молекул возникает промежуточное активное состояние



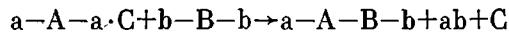
которое распадается с образованием новой связи и выделением низкомолекулярного продукта поликонденсации



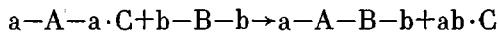
2. Промежуточное активное соединение возникает в результате взаимодействия третьего вещества, не участвующего в построении полимерной цепи, с одним из исходных веществ



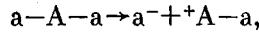
которое легко реагирует со вторым исходным компонентом, регенирируя вспомогательное вещество



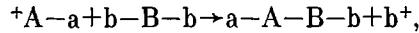
или связывая его с низкомолекулярным продуктом поликонденсации



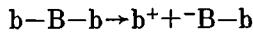
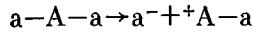
3. Первым актом реакции является распад одного из реагирующих веществ на ионы



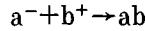
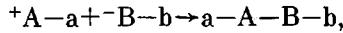
взаимодействующие со вторым реагентом



или распад обоих мономеров на ионы

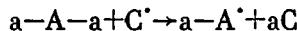


с последующим взаимодействием



4. Активными частицами, участвующими в построении полимерной цепи, являются свободные радикалы, получаемые за счет разложения активного соединения (например, органической перекиси: $C \rightarrow C'$); они вы-

зывают гомолитический отрыв лабильных атомов от молекулы исходного мономера



Возникающие радикалы далее рекомбинируют, превращаясь в димер

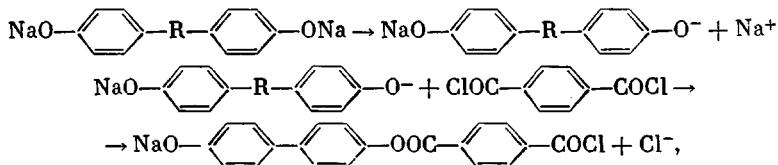


Последующие элементарные акты протекают между функциональными группами аналогично.

К сожалению, к настоящему времени детально исследованных случаев неравновесной поликонденсации, включая механизм элементарного акта, пока имеется очень немного, и приведенные выше схемы в значительной степени базируются на общих представлениях органической химии. Однако, безусловно, для целенаправленного управления этими методами синтеза полимеров установление механизмов элементарных актов является одной из важнейших задач исследований будущего.

Наиболее углубленно из процессов неравновесной поликонденсации, как, впрочем, и равновесной, исследована полиэтерификация. Это обусловлено в значительной степени тем, что неравновесная полиэтерификация интересна с точки зрения синтеза практически ценных полимеров (поликарбонаты и полиарилаты) и является удобной моделью для формулирования ряда общих законов неравновесной поликонденсации.

Химизм элементарного акта неравновесной полиэтерификации во многом определяется способом ее проведения. Согласно представлениям, развитым Морганом [27, 28], межфазная полиэтерификация хлорангидридов дикарбоновых кислот с бисфенолами протекает путем нуклеофильной атаки феноксидом хлорангидрида кислоты



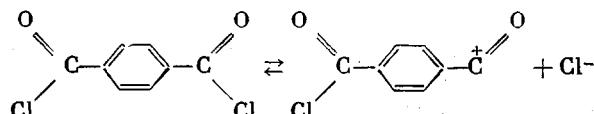
и именно это обеспечивает высокую скорость протекания процесса.

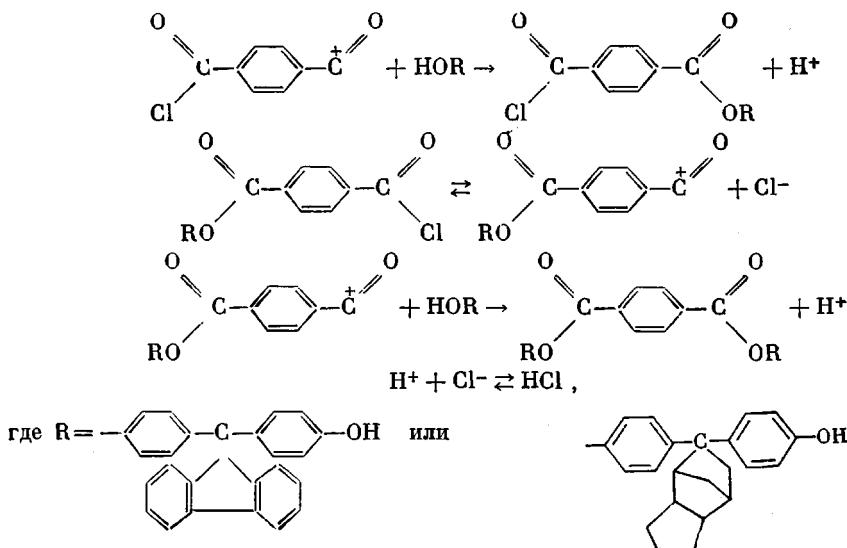
Реакция бисфенолов с хлорангидридами дикарбоновых кислот в растворе при комнатной температуре протекает весьма медленно. Для ее активации необходимы или нагревание или применение катализаторов.

В литературе последнего десятилетия появился ряд публикаций по кинетике и механизму поликонденсации хлорангидридов дикарбоновых кислот с бифенолами в растворе при нагревании [29–35], однако они неоднозначны. Впрочем, до сих пор все еще является дискуссионным даже механизм алкоголиза и гидролиза монофункциональных галогенангидридов [3, 37–39].

Наиболее детально изучали взаимодействие хлорангидрида терефталевой кислоты с 9,9-бис-(4-оксифенил)флуореном [29] и 4,4'-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден)дифенолом [34], осуществляющее в условиях, типичных для синтеза полиарилатов высокотемпературной поликонденсацией (150–200°, среда – дитолилметан, динил или нитробензол).

По начальным скоростям реакция имеет полуторный порядок: первый по бисфенолу и половинный – по хлорангидриду. Анализ кинетических данных и результатов измерения электропроводности системы показал, что взаимодействие протекает по ионному механизму, согласно схеме





Первой стадией является равновесная ионизация одной из хлорангидридных групп. Образовавшийся ацилий-ион взаимодействует с фенолом или рекомбинирует с анионом хлора. Вторая стадия — равновесная ионизация хлорангидридной группы в эфирохлорангидриде и последующее взаимодействие с фенолом.

Приведенные данные показывают, что хлорангидриды дикарбоновых кислот при высоких температурах могут взаимодействовать с бисфенолами по ионному механизму. Вместе с тем в ряде работ отмечен второй порядок реакции при взаимодействии хлорангидридов дикарбоновых кислот с бисфенолами [3, 11, 30–33, 35, 36, 40]. Возможно, это обусловлено тем, что на механизм взаимодействия оказывает влияние химическая природа исходных веществ и условия осуществления реакции, а также то, что во многих работах контроль за ходом процесса осуществляли до сравнительно невысоких степеней превращения (0,4–0,5), при которых трудно отличить реакции первого и второго порядка.

Хотя реакции ацилирования фенола хлорангидридами карбоновых кислот в присутствии третичных аминов широко применяют в органической химии, вопрос о роли в этой реакции основания до недавнего времени оставался неясным.

В принципе возможно несколько представлений о роли основания при ацилировании фенолов [3, 28]. 1. Основание является акцептором хлористого водорода, сдвигающим равновесие в сторону образования сложноэфирной связи. 2. Первым актом реакции является образование комплекса между хлорангидридом и фенолом, легко разрушающегося с образованием сложноэфирной связи. 3. Основание дает реакционноспособный комплекс с хлорангидридом, взаимодействие которого с фенолом приводит к образованию сложноэфирной связи. 4. Возникает реакционноспособный комплекс основания с фенолом, который затем легко реагирует с хлорангидридом карбоновой кислоты.

Детальное изучение начальной стадии акцепторно-катализитического ацилирования методами ПМР, ЯКР, ИК- и УФ-спектроскопии и потенциометрии, исследование кинетики модельных реакций фенолов с хлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот, определение относительной активности фенола и замещенных фенолов в реакциях с хлористым бензоилом (конкурирующее ацилирование) в присутствии третичных аминов и другие исследования позволили недавно установить механизм элементарных химических актов в процессе акцепторно-катализитической полимерификации [41–47].

Было найдено, что в зависимости от строения исходных соединений и условий акцепторно-катализическая полиэтерификация протекает по механизму общего основного или нуклеофильного катализа, т. е. через образование промежуточных комплексов третичных аминов с фенолами или галогенангидридами. В отсутствие стерических препятствий у реакции

Таблица 3

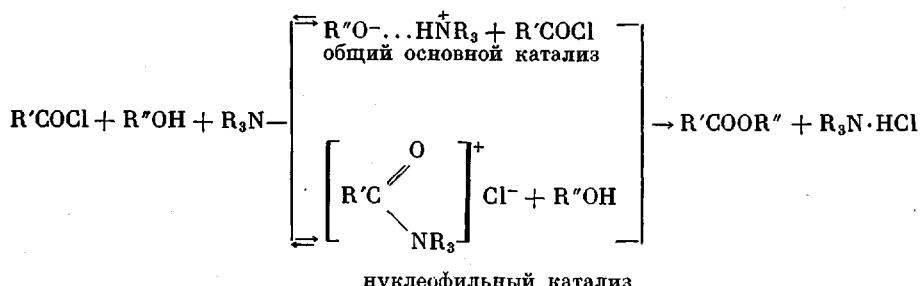
Относительная реакционная способность диолов r в поликонденсации с хлорангидридом терефталевой кислоты в присутствии третичных аминов в дихлорэтане при 40° [48, 49]

(Мольное соотношение диолов, хлорангидрид терефталевой кислоты:триэтиламин = 1:1:1:2, мольное соотношение диолов хлорангидрид терефталевой кислоты:пиридин = 1:1:1:6)

Сравниваемый диол (X)	pK_a в диметилсульфоксиде при 25°	$r = \frac{k_X}{k_{DXD}}$	
		пиридин	триэтиламин
	12,5	(1,00)	(1,00)
	13,0	0,64	0,40
	13,0	0,50	0,40
	13,1	0,59	0,30
	13,1	0,19	0,16
	15,1 * 15,7 *	1,20 —	0,03 <0,02

* pK_a в воде.

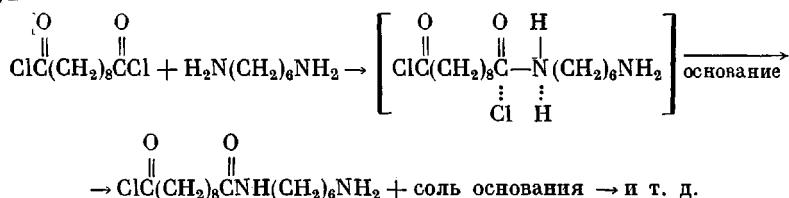
онного центра, увеличение кислотности диола и повышение основности третичного амина создают условия протекания полиэтерификации по механизму общего основного катализа



В соответствии с двойственным механизмом акцепторно-катализической полиэтерификации активность диолов зависит не только от их кислотно-основных свойств, но и от основности третичного амина. Так как

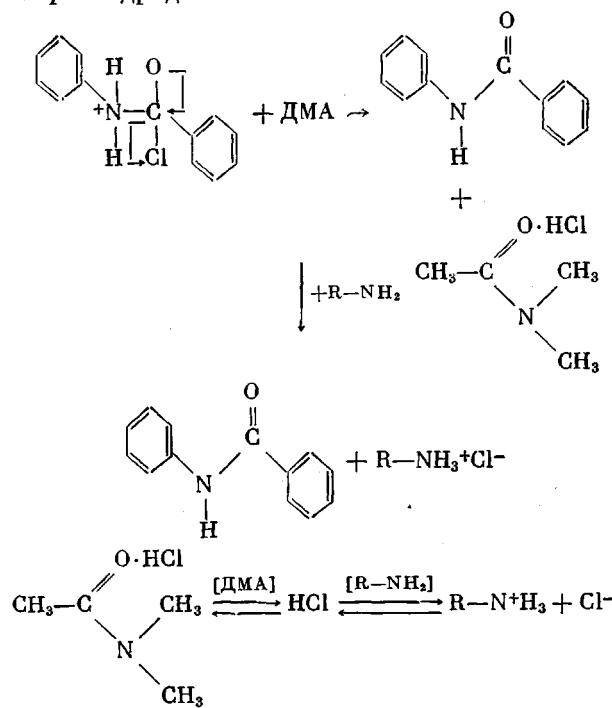
с увеличением основности третичного амина возрастает вклад общего основного катализитического потока, в присутствии сильноосновных третичных аминов (триалкиламинов) более кислые диолы (бисфенолы) активнее, чем менее кислые диолы (гликоли). В присутствии малоосновных третичных аминов, например гетероциклических третичных аминов, когда вклад нуклеофильного катализитического потока возрастает, зависимость активности диолов от их кислотно-основных свойств носит противоположный характер: гликоли активнее бисфенолов (табл. 3).

Согласно представлениям Моргана и Кволека [27, 50], межфазное полиамидирование протекает по механизму нуклеофильного замещения S_N2



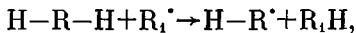
В результате нуклеофильной атаки карбонильного углерода кислоты происходит образование протонированного амида, из которого протон легко удаляется под действием основания.

Херлингер и др. [51] считают, что неравновесное полiamидирование в растворе амидных растворителей протекает через стадию реакционного комплекса хлорангидрида с амином



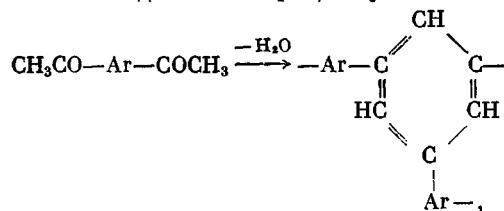
Интересное исследование выполнено Праведниковым с сотр. [12] по изучению механизма реакции ароматических аминов с производными карбоновых кислот. Установлен электронно-акцепторный характер взаимодействия между ароматическими аминами и производными карбоновых кислот и показано, что реакция ацилирования, лежащая в основе синтеза ароматических полiamидов и соответствующих фортополимеров для полигетероциклов, протекает по схеме: реагенты \rightleftharpoons π -комплекс \rightarrow δ -комплекс \rightarrow продукты реакции, т. е. реакция ацилирования протекает через промежуточную стадию образования КПЗ.

Примером неравновесной поликонденсации, в которой элементарный акт процесса протекает через стадию свободного радикала, является полирекомбинация, открытая Коршаком, Сосиным и Чистяковой [14]. Первым актом этой реакции является отрыв атома водорода от исходного соединения с двумя реакционными центрами в результате атаки активным свободным радикалом

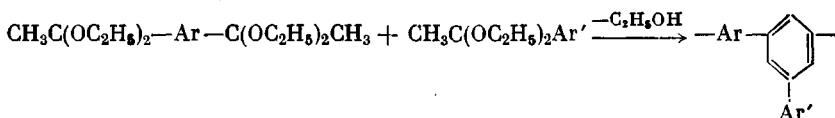


где R – например, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\cdot$, CH_3^\cdot , возникающие при распаде перекиси ди-трет.бутила $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow 2(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\cdot \rightarrow 2\text{CH}_3^\cdot + 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$. Способность различных углеводородов к такому типу реакций с гомолитическим отрывом атомов водорода определяется как полярным фактором, влияющим на электронную плотность связи C–H, так и фактором стабилизации образующегося радикала [3, 52].

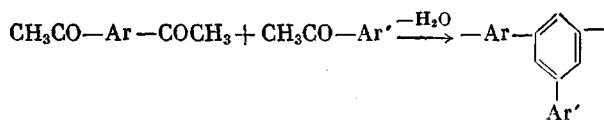
К новым интересным и своеобразным случаям неравновесной поликонденсации относится полициклоконденсация ацетилароматических соединений, с успехом разрабатываемая в последние годы [56–63]. Этую реакцию проводят с использованием дикетонов [53, 54].



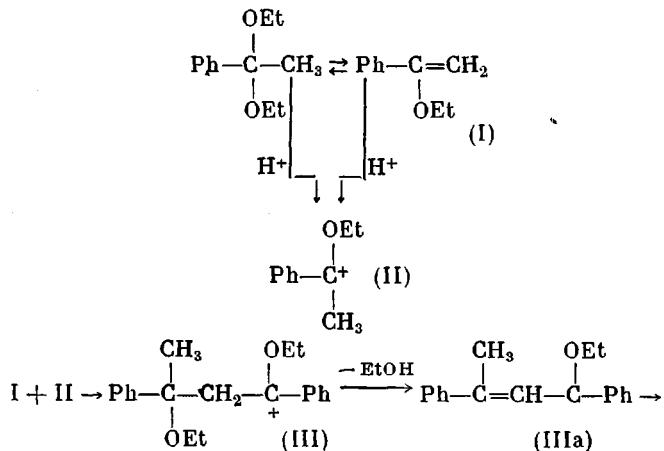
кеталей [57, 58, 60, 62, 63]

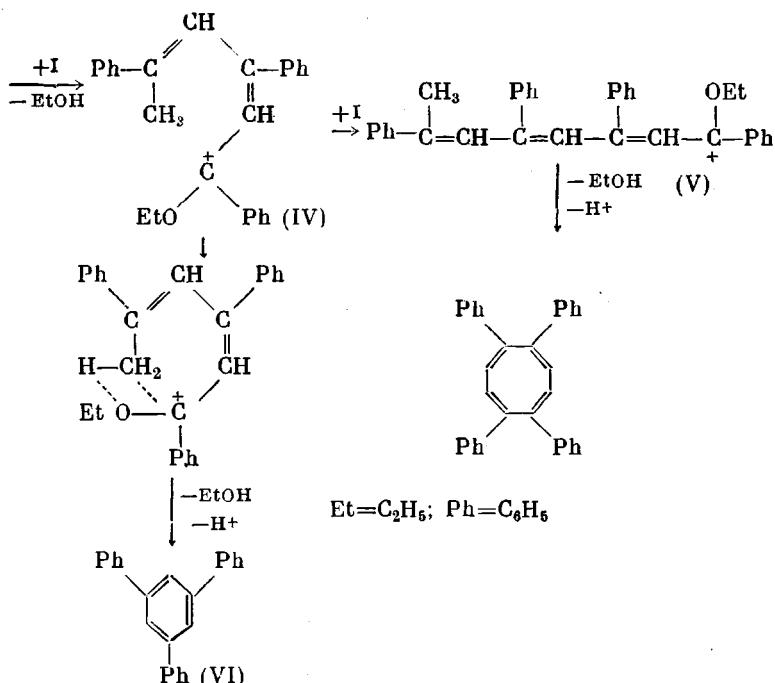


совместной поликонденсацией ди- и моноакетильных производных [54, 55].



Изучение кинетики, состава продуктов модельной реакции, сопоставление литературных данных по механизму кротоновой конденсации и свойствам кеталей позволили представить циклоконденсационный процесс следующей схемой:





Первоначальным актом реакции в присутствии кислых катализаторов (в частности, хлористого водорода) является присоединение протона к кеталю, приводящее к образованию карбкатиона, который атакует метиленовую группу α -этоксистирола I с образованием димера III и далее, как показано на схеме.

Рост цепи макромолекулы при неравновесной поликонденсации имеет ступенчатый характер. Вначале элементарные акты протекают преимущественно между функциональными группами мономеров, приводя к образованию димеров, тримеров и других олигомеров. По мере исчерпания мономеров, наряду с взаимодействием функциональных групп мономера и олигомеров, начинают преобладать элементарные акты между концевыми функциональными группами растущих полимерных молекул [35, 64–66]. Все они протекают через то промежуточное состояние, которое характерно для данного типа взаимодействия.

Однако для ряда случаев неравновесной поликонденсации процесс создания полимерной молекулы не ограничивается последовательными элементарными актами ее роста и оказывается более сложным. Образующийся полимер, являясь практически химически инертным в отношении низкомолекулярного продукта поликонденсации, способен подчас вступать в обменное взаимодействие с исходными веществами и полимерными молекулами. В частности, это имеет место при поликонденсации хлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот с бисфенолами, проводимой при повышенной температуре [65, 67, 68]. Правда, роль деструктивных процессов в данном случае несколько ограничена большей стойкостью сложноэфирной связи в полиарилатах к химическим воздействиям, чем у других гетероцепочных сложных полиэфиров. Однако возможность протекания таких реакций надо учитывать при оценке процесса в целом, и особенно, в случае синтеза смешанных полимеров.

Процессы роста полимерной цепи в неравновесной поликонденсации можно разбить на две группы [69, 70]. Первая – это реакции, протекающие с большой скоростью в мягких условиях (при низких температурах). К таким реакциям относятся, например, межфазная и низкотемпературная поликонденсации в растворе. Легкость протекания этих процессов при низких температурах обеспечивает как использование исходных веществ

соответствующего строения (хлорангидриды и ангидриды поликарбоновых кислот), так и эффективных для подобного типа реакций катализаторов, включая каталитически действующие растворители.

Вторая группа — это реакции, которые протекают довольно медленно и требуют повышенных температур. К их числу относится образование ряда полимеров дегидрополиконденсацией, полиариленсульфоноксидов из фенолятов бисфенолов и дигалогенпроизводных, полиарилатов из хлорангидридов дикарбоновых кислот и бисфенолов при проведении процесса в

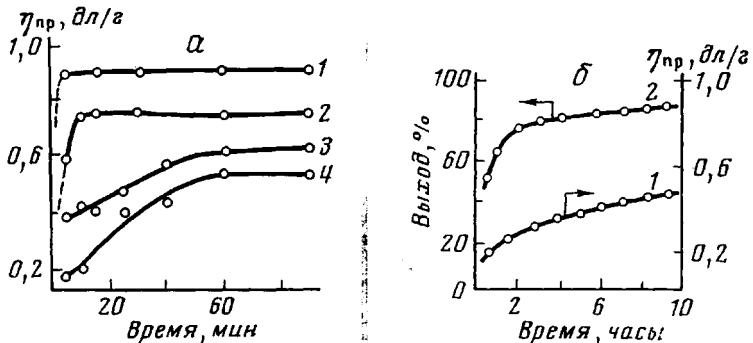


Рис. 1. а — Изменение приведенной вязкости раствора полиарилата в тетрахлорэтане в процессе акцепторно-катализитической поликонденсации хлорангидрида терефталевой кислоты с фенолфталеином в растворе дихлорэтана в присутствии триэтиламина. Мольное соотношение хлорангидрид : фенолфталеин : триэтиламин = 1 : 1 : 2; температура: 1 — 50, 2 — 30, 3 — 0, 4 — 20°; б — изменение приведенной вязкости раствора полиарилата в трикрезоле (1) и выхода (2) в процессе поликонденсации хлорангидрида изофтальевой кислоты с 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропаном в дихлорэтане при 220°

среде высококипящих растворителей, ряда полимеров, синтезируемых поликликализацией (например, полибензимидазолы) и др.

В литературе имеется не много данных по кинетике неравновесной поликонденсации. Особенно это относится к первой группе реакций, протекающих с большими скоростями. Однако изучению кинетических аспектов различных неравновесных процессов в последнее время начинает уделяться значительно больше внимания [11, 29—36, 71—87].

Как уже отмечено выше, наиболее исследованной в этом отношении является поликонденсация хлорангидридов дикарбоновых кислот с бисфенолами при повышенных температурах [11, 29—36, 40].

В последние годы появились данные по кинетике синтеза таких полимеров или их модельных систем, как полибензоксазолы [12], полифенилхиноксалины [72], полиоксадиазолы [71, 73—77], полифенилены [56], полиимиды [12, 13, 78—82] и др.

Проведено исследование кинетики ацилирования фенолов хлорангидридами кислот в присутствии третичных аминов, моделирующего акцепторно-катализитическую полизетерификацию, что способствовало установлению механизма этого процесса [45, 47, 83].

При изучении закономерностей поликонденсации наряду с использованием традиционных химических методов исследования, наметилась тенденция привлечения различных спектральных, термохимических и термодинамических методов [12, 13, 37, 76, 79, 80, 83—87].

Для сопоставления скоростей процессов неравновесной поликонденсации, относящихся к разным кинетическим группам, на рис. 1 представлены данные по изменению во времени приведенной вязкости полиарилатов, синтезируемых акцепторно-катализитической полизетерификацией [88] (рис. 1, а) и высокотемпературной поликонденсацией [64]. Если при синтезе полиарилатов акцепторно-катализитической поликонденсацией при 50° рост молекулярной массы (а также выхода) прекращается примерно к пя-

той минуте после начала реакции, то при синтезе полиарилата в отсутствие третичного амина при 220° на это требуются часы.

С большой скоростью протекает такая неравновесная поликонденсация, как низкотемпературное полиамидирование [28, 89–91]. Например, поликонденсация хлорангидрида изофтальевой кислоты с анилинфталеином в среде диметилацетамида при -30° заканчивается за несколько минут [89].

При изучении неравновесной поликонденсации большое значение приобретает количественная оценка реакционной способности мономеров, в том числе изменение активности функциональных групп, после того как первая группа вступит в реакцию, и установление связи найденных параметров с закономерностями неравновесной поликонденсации. Следует подчеркнуть, что при интерпретации поликонденсационных процессов долгое время господствовало представление о неизменной реакционной способности функциональных групп на протяжении всего поликонденсационного процесса [92]. Вопрос о реакционной способности различных мономеров в поликонденсационных процессах нашел свое отражение в ряде исследований последних лет [23–26, 30–36, 40, 48, 49, 65, 80, 87, 93–105, 113].

Выше было рассмотрено влияние солеобразования на реакционную способность аминогрупп в тетраминах [23–26]. Коршак, Бекасова и др. [103] на примере изучения взаимодействия *o*-фенилендиамина с хлорангидридом *m*-карборандикарбоновой кислоты показали, какое большое значение на реакционную способность аминогрупп оказывает строение третичного амина, в присутствии которого осуществляется поликонденсация. Так, при поликонденсации в тетрагидрофуране в присутствии трибутил- или триоктиламинов реакционная способность второй аминогруппы после вступления в реакцию первой уменьшается в 30–50 раз, в то время как при использовании триэтиламина или диметиланилина она уменьшается всего в 2 раза. Это открывает, в частности, возможность управления строением полимерной цепи при поликонденсации ароматических тетрааминов с хлорангидридом *m*-карборандикарбоновой кислоты. Путем использования в поликонденсационном процессе определенного строения третичных аминов могут быть получены как линейные полиамидоамины, так и полимеры разветвленного и сщитого строения.

Реакционная способность аминогрупп ароматических диаминов при низкотемпературном полиамидировании в среде диметилацетамида была оценена Соколовой и Соколовым [87], отметившими, например, что первые аминогруппы *n*- и *m*-фенилендиаминов более активны. Однако при синтезе поли-*m*-фениленизофтalamida только первые группы исходного диамина реагируют с большей скоростью; аминогруппы всех последующих олигомеров имеют одинаковую активность. Соколов [104] показал также влияние реакционной способности галогенангидридов при синтезе полiamидов.

Котон и сотр. [80] установили связь между химическим строением ряда диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов в реакции ацилирования. Скорость реакции возрастает с увеличением основного характера аминогруппы и электрофильного характера карбонильных углеродных атомов ангидридных групп. Бойко и Жубанов [105] показали, что комплексы диангидридов тетракарбоновых кислот с полярными растворителями менее реакционноспособны при цилировании диаминов, чем соответствующие ангидриды.

Исключительно важным является влияние реакционной способности функциональных групп на закономерности формирования макромолекул различной микроструктуры при неравновесной поликонденсации. Большое значение в решении этой проблемы принадлежит акцепторно-кatalитической полиэтерификации.

Именно на примере акцепторно-кatalитической полиэтерификации впервые были сформулированы основные законы образования макромоле-

кул смешанных полимеров, получаемых неравновесной сополиконденсацией в гомогенной системе. Следует подчеркнуть, что экспериментальные данные по этому вопросу до 1972 года в литературе вообще отсутствовали. На основании общих рассуждений ряд авторов считали, что в условиях неравновесной сополиконденсации при наличии разницы в активности исходных сомономеров трудно получить сополимеры со статистическим распределением элементарных звеньев [28, 40, 106, 107].

Существенным является то обстоятельство, что на начальном этапе исследований в области совместной акцепторно-катализитической полиэтерификации впервые было проведено систематическое изучение активности

Таблица 4

Отношение первой и второй констант скоростей взаимодействия ClOC-групп хлорангидрида терефталевой кислоты с фенолами в присутствии триэтиламина (диоксан, 30°) [100]

$R_1 R_2 \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} - \text{OH}$	pK _a в ДМСО	$\frac{k_1}{k_2}$
CH ₃	14,4	2,46
H	13,7	1,49
Cl	12,7	1,12
NO ₂	10,1	0,78

большого числа диолов и хлорангидридов дикарбоновых кислот. Для оценки активностей указанных мономеров были использованы данные физических (потенциометрическое титрование, ЯМР-Н¹, ЯКР-Cl³⁵) и расчетных методов, а также кинетические данные, определенные в условиях акцепторно-катализитической этерификации и полиэтерификации [48, 49, 93–102]. Было убедительно показано, что активность второй функциональной группы мономера после того, как первая группа вступит в реакцию, может уменьшаться, и подчас довольно значительно, оставаться неизменной или увеличиваться [100].

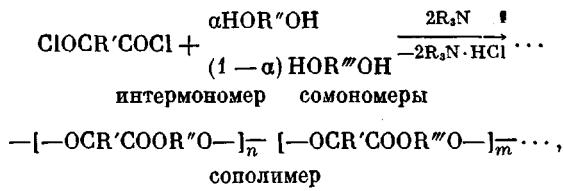
Так, в результате кинетического исследования реакции хлорангидрида терефталевой кислоты с *пара*-замещенными фенолами, проводимой в присутствии триэтиламина в диоксане при 30°, было установлено, что соотношение первой и второй констант скоростей ацилирования COCl-группами не остается постоянным и зависит от строения фенолов. С ростом электронно-акцепторного характера заместителя ацилируемого реагента (фенола) активность второй хлорангидридной группы увеличивается и, в случае очень сильного электроно-акцептора (нитрогруппы), даже превосходит активность первой группы (табл. 4).

Кинетическими исследованиями акцепторно-катализитической этерификации бисфенолов различного строения хлорангидридами замещенных бензойных кислот было найдено, что в двухъядерных бисфенолах (4,4'-диксилифенилоксиде и 4,4'-дифенилолпропане) при достаточно большом расстоянии между функциональными группами активности первой и второй фенольных групп практически одинаковы и не зависят от характера заместителя в кислотном реагенте.

Ряду полимеров (полиарилатам [108, 109], полигидразиду [220]), синтезированных неравновесной поликонденсацией, свойственно более узкое ММР (коэффициент полидисперсности ~1,5), чем наиболее вероятное [111]; это позволяет полагать, что принцип независимой реакционной способности концевых групп нарушается не только на первых этапах взаимодействия [112]. Кучанов и Письмен [113] привели аналитическое решение кинетического уравнения, описывающего изменение во времени ММР продуктов реакции неравновесной поликонденсации. Они предложили также кинетическую схему для описания неравновесной поликонденсации

мономеров, реакционные центры которых могут менять свою активность в ходе процесса.

В качестве объекта исследования совместной поликонденсации была выбрана наиболее распространенная сополиконденсация — интербиполиконденсация



где $\text{R}' = -\text{C}_6\text{H}_4-$, $\text{R}'' = \text{HO}-\text{Ar}-\text{OH}$ и $\text{R}''' = \text{HO}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$

О строении полиэфиров судили по величине степени неупорядоченности B , вычисляемой по данным ЯМР-спектроскопии. Так, для смеси гомо-

Таблица 5

Строение сополитефталатов на основе бисфенолов и гексаметиленгликоля, получаемых совместной акцепторно-катализитической полизтерификацией в присутствии триэтиламина (дихлорэтан, 40°) [117, 119]

Бисфенол	Константы сополиконденсации сомономеров r [49]	Содержание * триад, мольные доли			B
		aca	acb	bcb	
Бис-(4-окси-3-метилфенил)-2,2-пропан **	5,3	0,19	0,62	0,19	1,24
То же ***	∞	0,19	0,64	0,17	1,28
Бис-(4-окси-3-хлорфенил)-2,2-пропан **	~ 33	0,22	0,56	0,22	1,12
То же ***	∞	0,25	0,54	0,21	1,09

* При взаимодействии $\text{ClOCC}_6\text{H}_4\text{COCl} + \text{HOArOH} + \text{HO}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ возможно образование следующих триад: $\dots-\text{OArOCOC}_6\text{H}_4\text{COOAr}-\dots$, $\dots-\text{OArOCOC}_6\text{H}_4\text{COO}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\dots$, $\dots-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OOCC}_6\text{H}_4\text{COO}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\dots$.

** К раствору хлорангидрида терефталевой кислоты (0,2 моль/л), бисфенола (0,1 моль/л) и гексаметиленгликоля (0,1 моль/л) был добавлен триэтиламин (0,4 моль/л), и сополизтерификация продолжалась 1 час.

*** К раствору хлорангидрида терефталевой кислоты (0,2 моль/л) и бисфенола (0,1 моль/л) был добавлен триэтиламин (0,4 моль/л). Через 30 мин. в реакционную смесь был введен гексаметиленгликоль (0,1 моль/л), и реакцию продолжали 1 час.

полимеров $B=0$, для статистических сополимеров $B=1$, для блок-сополимеров $1>B>0$ и для регулярно-чередующихся сополимеров $B=2$ [104].

Обобщение экспериментальных данных позволило сформулировать основные законы формирования макромолекул сополимеров в условиях неравновесной сополиконденсации в гомогенной системе [47, 114–120].

1. Введение в начале неравновесной сополиконденсации сразу всего количества интермономера в зону реакции, независимо от различия в активности сомономеров, приводит к формированию сополимеров, близких к статистическим. В этих условиях даже постадийное введение сомономеров в зону реакции не приводит к получению блок-сополимеров (табл. 5) *.

2. Использование в качестве интермономера бифункционального соединения с зависимыми функциональными группами в определенной степени влияет на строение сополимеров: уменьшение активности второй функци-

* При одновременном введении в зону реакции всех реагентов существенно нарушена эквивалентность более активного сомономера и дихлорангидрида дикарбоновой кислоты. Например, мольное соотношение более активного сомономера и дихлорангидрида может составлять 0,5 : 1. Естественно, что при таком соотношении получить длинный блок нельзя: средний коэффициент полимеризации при таком соотношении должен составить 2.

нальной группы после того, как первая вступит в реакцию, приводит к возрастанию в макромолекулах доли регулярно-чередующихся фрагментов ($B > 1$); увеличение активности второй функциональной группы интермономера способствует увеличению длины блочных последовательностей ($B < 1$) (табл. 6).

3. Для формирования блок-сополимеров в условиях одностадийной неравновесной сополиконденсации в гомогенной системе необходимо, что-

Таблица 6

Значения B сополитефталатов, синтезированных двухстадийной сополиконденсацией (диоксан, 40°) [47]*

Bис-(4-окси-3-X-фенил)- 2,2-пропан, где X	κ^{**}	Степень неупорядочности	
		найдено	вычислено
CH ₃	2,45	1,28	1,33
Cl	1,13	1,09	1,05
NO ₂	0,77	0,93	0,91

* См. примечание к табл. 3.

** $\kappa = k_1/k_2$ — отношение первой и второй констант скоростей взаимодействия COCl-групп хлорангидрида терефталевой кислоты с *n*-метил-, *n*-хлор- и *n*-нитрофенолами в диоксане при 25° в присутствии триэтиламина [100].

бы сомономеры отличались по активности, а скорость поступления интермономера в зону реакции была меньше скорости его взаимодействия с более активным сомономером (рис. 2). Изменяя указанные факторы, можно получать блок-сополимеры с различной длиной блоков, регулируя тем самым свойства сополимеров в нужном направлении.

Как видно из данных табл. 6, экспериментально определенные данные хорошо согласуются с теоретически рассчитанными для совместной неравновесной поликонденсации [121, 122].

Другим интересным вопросом в области совместной неравновесной поликонденсации, правда еще очень мало исследованным из-за экспериментальных трудностей, является выяснение влияния активности сомономеров на композиционную неоднородность образуемого сополимера и как она формируется в процессе реакции. Рассмотрению этого посвящены исследования Турской с сотр. [40, 123, 124]. Активность сомономеров, а следовательно, и композиционная неоднородность, как отмечено польскими исследователями, зависят от условий проведения реакции, в частности от температуры. При определенной температуре, которую было предложено назвать изокинетической, активности сомономеров становятся равными [124]. Для неравновесных процессов это открывает возможность регулировать совместную поликонденсацию путем подбора подходящей температуры интермономера в растворе и температуры реакции. Влияют на протекание совместной неравновесной поликонденсации природа

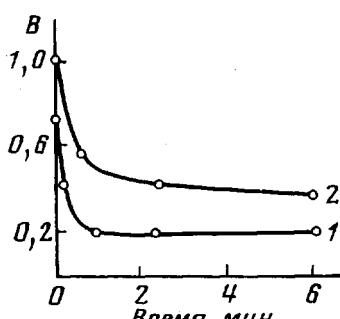


Рис. 2. Зависимость степени неупорядоченности B сополитефталатов от продолжительности введения рас-
творителя интермономера в растворы и другие факторы [125—
128].

1 — дихлордиана, гексаметиленгликоля и триэтиламина ($r' \sim 33$); 2 — диметилдиана, гексаметиленгликоля и триэтиламина ($r'=5,3$) [120].

Проблема формирования микроструктуры макромолекул на основе бифункциональных мономеров с несимметричным расположением функциональных групп или имеющих группы различной химической природы в значительной мере близка проблеме формирования микроструктуры макромолекул сополиме-

ров. В настоящее время этот вопрос, особенно в связи с задачей синтеза тепло- и термостойких полимеров, приобретает большое значение. В литературе эта проблема до 1974 г. серьезно не рассматривалась. Как и в случае сополиконденсации, на основании общих рассуждений различные авторы предполагали, что в условиях неравновесной поликонденсации различная активность функциональных групп у мономера с несимметричным

Таблица 7

Строение полиэфиров, полученных из хлорангидрида терефталевой кислоты и β -оксиэтилового эфира дифенилпропана в условиях акцепторно-катализитической полиэтерификации при 30° [134]

Опыт, №	Последовательность введения исходных компонентов в зону реакции	Выход полимера, %	$25^\circ \eta_{\text{пр}}^{\text{, дL/g}}$ (0,5%-ный раствор в тетрахлорэтане)	Содержание триад, мол. доли			B ****
				R—I—R	R—I—S	S—I—S	
1		100	0,21	0,24	0,55	0,21	1,12
2 *		70	0,18	0,30	0,53	0,17	1,07
3	В раствор диола и хлорангидрида терефталевой кислоты в дихлорэтане вводили триэтиламин **	100	0,19	0,19	0,61	0,20	1,22
4		100	0,28	0,34	0,33	0,33	0,65
5		95	0,24	0,32	0,30	0,38	0,61
6	К раствору диола и триэтиламина добавляли в дихлорэтане хлорангидрид терефталевой кислоты ***	100	0,22	0,36	0,38	0,26	0,78

* Поликонденсацию проводили при — 20°.

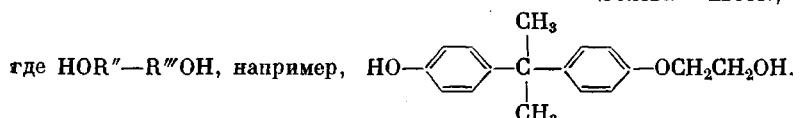
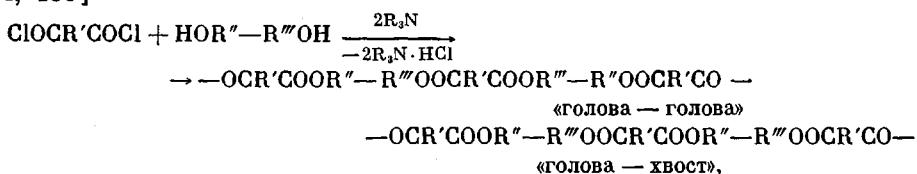
** Триэтиламин вводили в реакционную смесь в опытах 1 и 2 в течение 1 сек., в опыте 3 — в течение 15 мин.

*** Хлорангидрид терефталевой кислоты вводили в реакционную смесь в опыте 4 в твердом виде в течение 1 сек., в опыте 5 — в растворе дихлорэтана (1 моль/л) в течение 15 мин., в опыте 6 — половину рассчитанного количества хлорангидрида вводили сразу, а оставшуюся половину — через 30 мин.

**** Регулярно построенным полимерам при присоединении «голова к голове» или «хвост к хвосту» отвечает значение $B=0$; для присоединения «голова к хвосту» — $B=2$. Статистическому расположению звеньев в цепи соответствует $B=1$.

их расположением является решающим фактором для формирования полимеров с преобладанием присоединений «голова — голова», «хвост — хвост» [129—133].

Ряд ответов на поставленные выше вопросы был получен при исследовании закономерностей формирования сложных полиэфиров на основе фенолоспиртов в условиях акцепторно-катализитической полиэтерификации [134, 135].



Установлено, что даже существенное различие в активности фенольных и спиртовых групп (для β -оксиэтилового эфира дифенилпропана это различие почти десятикратное) не является достаточным условием для формирования полимеров упорядоченной микроструктуры типа «голова — голова». Действительно, при одновременном введении хлорангидрида и не-

симметричного диола в зону реакции, независимо от различия в активности гидроксильных групп, происходит формирование макромолекул со статистическим распределением присоединений «голов» и «хвостов». Необходимым условием для образования полимеров с преобладанием сочетаний «голова к голове» и «хвост к хвосту» является постепенное введение хлорангидрида в реакционную зону (табл. 7).

В 1974 году Пино и др. [136] сообщили, что при получении полиамидов и сложных полиэфиров на основе несимметричных мономеров в условиях межфазной поликонденсации происходит формирование макромолекул с преобладанием сочетаний «голова к голове». Учитывая большой вклад диффузионных процессов в межфазной поликонденсации, можно представить, что и в этом случае скорость поликонденсации будет определяться скоростью поступления мономеров в реакционную зону. А это обстоятельство, как отмечалось выше, является необходимым условием формирования макромолекул регулярной микроструктуры.

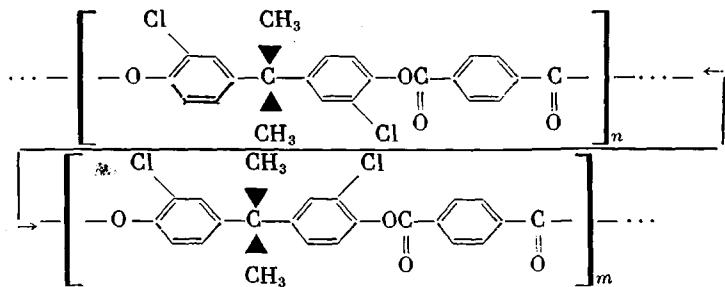
Открытие стереоспецифической полимеризации, синтез различного типа стереорегулярных полимеров и исследование их свойств выявили значение не только «брутто-химического» строения полимера, но и взаимного пространственного расположения его отдельных химических группировок.

Сущностью стереоспецифической полимеризации является то, что построение полимерной цепи осуществляется за счет отбора одной или нескольких чередующихся по определенному закону конфигураций мономеров, в результате чего создается пространственная микроконструкция полимерной цепи.

До недавнего времени методом поликонденсации стереорегулярные полимеры получали лишь за счет использования соединений вполне определенной конфигурации, т. е. оптических и геометрических изомеров.

Углубленное изучение неравновесной поликонденсации создало теоретические предпосылки для получения нового типа стереорегулярных поликонденсационных полимеров, представляющих собой полимерные конформеры.

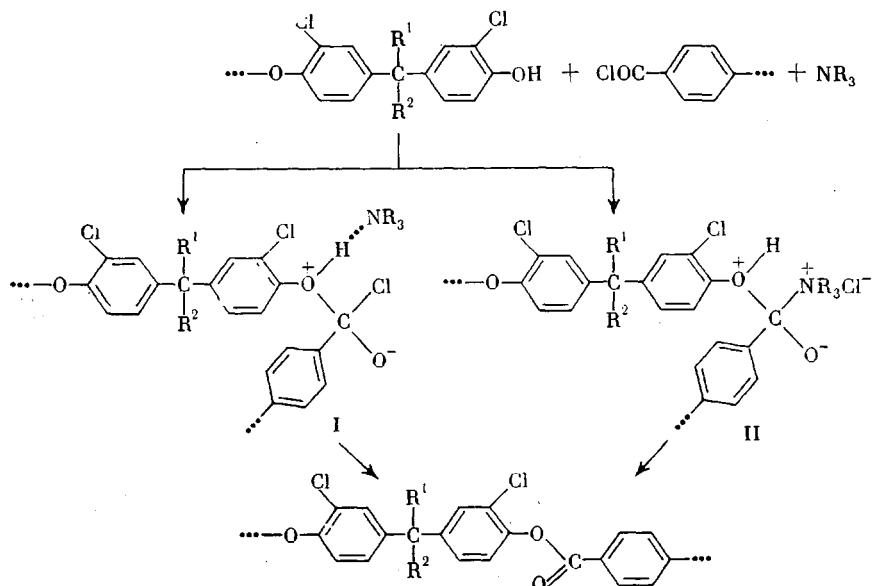
В результате исследования закономерностей формирования макромолекул в условиях акцепторно-катализитической полиэтерификации впервые показана принципиальная возможность синтеза и синтезированы стереорегулярные поликонденсационные полимеры нового типа на основе мономеров, которые не являются каким-либо конформационным или конфигурационным изомером, но молекулы которых содержат фрагменты с заторможенным внутренним вращением [47, 137—144]. Тактичность таких стереорегулярных полимеров формируется в процессе неравновесной поликонденсации, а макромолекулы содержат регулярные последовательности того или иного, но вполне определенного поворотного изомера в остатке мономера. Примером такого рода стереорегулярного полимера являются стереорегулярные политефталаты на основе *o,o'*-дизамещенных *n,n'*-дифенилолпропана-2,2, например, на основе дихлордифенилолпропана [137—142].



Сопоставление стереотактичности полученных полимеров с условиями их синтеза позволило сформулировать закономерности формирования сте-

реорегулярных макромолекул. В частности, формированию стереорегулярных полимеров способствуют следующие факторы: 1) использование в качестве акцепторов-катализаторов гетероциклических третичных аминов, что, как отмечено выше, способствует протеканию реакции по механизму нуклеофильного катализа; 2) уменьшение скорости поступления реагентов в сферу реакции; 3) проведение поликонденсации в гетерогенной системе.

В результате анализа полученных результатов предложен предположительный механизм образования стереорегулярных полимеров в условиях акцепторно-катализитической полиэтерификации



Выдвинуто предположение, что формирование и фиксация какого-либо конформера в макромолекуле происходит, с одной стороны, за счет образования промежуточных тетраэдрических комплексов I или II, содержащих в своей структуре молекулу третичного амина, что увеличивает затор-

$$\begin{array}{c} R \\ | \\ \text{моженность вращения вокруг связи} \quad -C-Ar \quad \text{в остатке бисфенола.} \\ | \\ R \end{array}$$

С другой стороны, фиксации того или иного поворотного изомера способствуют силы внутри- и межмолекулярного взаимодействия.

Исследование влияния условий синтеза и последующей обработки некоторых стереорегулярных полимеров этого типа свидетельствует о достаточно высокой стабильности, в том числе в растворе, конформации бисфенольного фрагмента в макромолекулах. Однако под воздействием ряда факторов, например высокой температуры, возможен переход стереорегулярных полимеров в атактические [47, 142].

Безусловно, в настоящее время еще очень многие вопросы механизма образования таких полимеров еще не ясны и требуют своего решения. Однако имеющиеся данные позволяют считать, что возможность образования в определенных условиях стереорегулярных поликонденсационных полимеров, представляющих собой полимерные конформеры, должна быть общей и присуща всем полимерам, макромолекулы которых содержат фрагменты с заметно заторможенным внутренним вращением. Поскольку стереотактичность таких полимеров формируется непосредственно при

протекании поликонденсационного процесса, целесообразно называть такой процесс конформационно-специфической поликонденсацией.

Остановка роста цепи. Третьим этапом, который проходит каждая полимерная молекула в процессе неравновесной поликонденсации, является остановка роста цепи под действием как физических, так и химических факторов [3]. При проведении процесса в сильно вязких средах или в твердой фазе подчас создаются существенные трудности для взаимодействия друг с другом функциональных групп в силу значительного

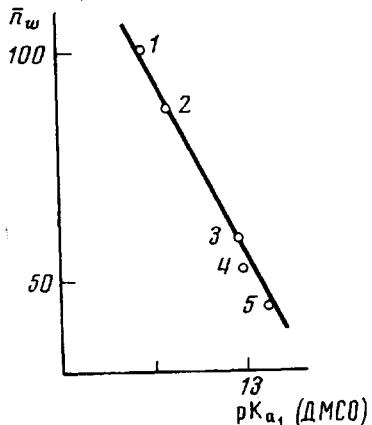


Рис. 3

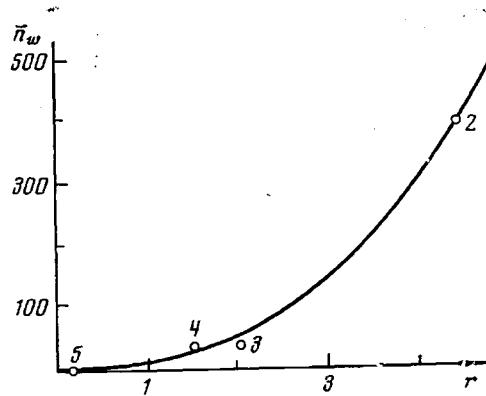


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость коэффициента полимеризации политефталатов от кислотности бисфенолов:

1 — бис-(4-окси-3-хлорфенил)-2,2-пропан; 2 — фенолфталеин; 3 — бис-(4-оксифенил)метилфенилметан; 4 — бис-(4-оксифенил)фенилметан; 5 — 9, 9-бис-(4-оксифенил)флуорен [145]. Полиирилаты получены в дихлорэтане в присутствии триэтиламина при 50°.

Рис. 4. Зависимость коэффициента полимеризации полиирилатов на основе бис-(4-окси-3-хлорфенил)-2,2-пропана от относительной активности хлорангидридов дикарбоновых кислот:

1 — терефталевой; 2 — изофталевой; 3 — 4,4'-дифенилдикарбоновой; 4 — 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой; 5 — тетрахлортетефталевой [15]. Полиэтерификацию проводили в дихлорэтане в присутствии триэтиламина при 30°.

уменьшения вероятности их физического столкновения. Аналогичная картина может иметь место, если поликонденсацию проводят в среде, не растворяющей исходные вещества, если образующийся полимер нерастворим в реакционной среде или если растворимость образующегося полимера в реакционной среде существенно изменяется в процессе поликонденсации и полимер выпадает в осадок. Хотя в массе твердого полимера и остаются реакционноспособные группы, возможность их реакции друг с другом или с молекулами мономера может оказаться настолько ничтожной, что рост цепи останавливается.

Следует отметить, однако, что выпадение полимера из раствора может и не послужить причиной остановки дальнейшего роста его макромолекулы. Так, установлено, что акцепторно-катализитическая полиэтерификация успешно протекает в гетерогенной системе, если соблюдаются следующие условия: полная растворимость в реакционной среде исходных соединений, значительная набухаемость полимера в малополярной среде и высокая полярность среды, когда набухаемость полимера в растворителе незначительна [47].

Большим преимуществом неравновесной поликонденсации по сравнению с равновесной является то, что в ней в силу необратимости процесса не действует такой существенный ограничитель молекулярной массы образующегося полимера, как равновесие процесса.

Однако в неравновесной поликонденсации имеется несколько причин химического характера, могущих вызывать обрыв полимерной цепи,

а именно: 1) неэквивалентное соотношение исходных веществ, 2) влияние активных монофункциональных примесей, 3) химическое изменение функциональных групп как макромолекул, превращающее их в нереакционно-способные, так и мономеров, и связанное с этим нарушение эквивалентности соотношения реакционных функциональных групп.

Обсуждение влияния первых двух факторов нашло довольно широкое отражение в литературе [3]. Углубленное познание последнего — одна из важнейших задач исследований будущего.

Таблица 8

Относительные активности OH- и NH₂-содержащих примесей в реакции с хлористым бензоилом (дихлорэтан, 25°)

R-XH	k_{R-XH}/k_{R-XH}		R-XH	k_{R-XH}/k_{R-XH}	
	(C ₂ H ₅) ₃ N	C ₆ H ₅ N		(C ₂ H ₅) ₃ N	C ₆ H ₅ N
H ₂ O * CH ₃ OH	<0,005 0,170	3,400 9,500	C ₆ H ₅ NH ₂ (C ₂ H ₅) ₂ NH	3,000 >500	>500

* В диоксане при 25°.

Выше при рассмотрении начала роста цепи и роста цепи макромолекулы в процессе неравновесной поликонденсации было отмечено большое влияние реакционной способности используемых мономеров.

Исключительно большое влияние реакционная способность исходных мономеров в поликонденсационном процессе и их химическая природа должны оказывать и на третий, последний, этап формирования макромолекулы — остановку роста цепи.

Акцепторно-катализитическая полиэтерификация является, пожалуй, первым примером неравновесного поликонденсационного процесса, для которого экспериментально был установлен характер зависимости между молекулярной массой образующихся полимеров и активностью исходных соединений [97, 145, 146]. Было найдено, что в условиях акцепторно-катализитической полиэтерификации обрыв растущих макромолекул протекает главным образом по галогенангидридным группам. В этих условиях с увеличением активности диолов доля реакций обрыва уменьшается и, как следствие, молекулярная масса образующегося полимера возрастает (рис. 3).

Увеличение активности галогенангидридов дикарбоновых кислот может приводить как к возрастанию, так и к уменьшению молекулярной массы полизэфира. В тех случаях, когда с увеличением активности галогенангидрида скорость реакции роста макромолекул по сравнению со скоростями реакций обрыва увеличивается в большей степени, молекулярная масса полимера возрастает (рис. 4). Если же с увеличением активности галогенангидрида вклад реакций обрыва увеличится, молекулярная масса полизэфира на основе более активного галогенангидрида уменьшится [97].

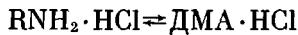
Переход в акцепторно-катализитической полиэтерификации от фенолов к гликолям и использование в качестве акцептора-катализатора пиридина (вместо триэтиламина) увеличивает в этом процессе вклад побочной реакции гидролиза галогенангидридных групп (табл. 8) [47].

Многие процессы неравновесной поликонденсации проводят в растворе. Обязательным условием получения высокомолекулярных полимеров является химическая инертность растворителя к образующемуся полимеру и тем побочным процессам, затрагивающим функциональные группы мономеров и растущей полимерной цепи, которые приводят к их дезактивации.

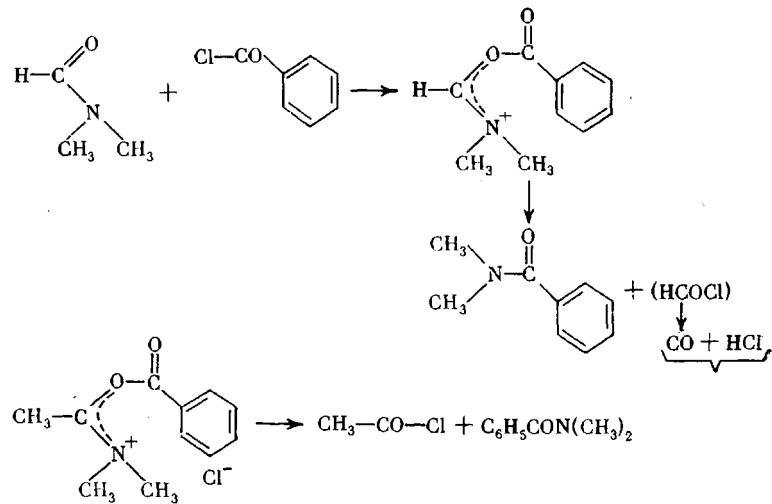
С развитием неравновесной поликонденсации широкое применение получили амидные растворители, которые подчас являются не только хорошей растворяющей средой, но и акцептором низкомолекулярного продукта поликонденсации и активаторами процесса. Вместе с тем, рядом исследователей отмечено стимулирование этими же растворителями нежелательных побочных процессов, вызывающих преждевременный обрыв растущей полимерной цепи [3].

Савинов и Соколов [147], исследовавшие модельное взаимодействие хлорангидрида изофталевой кислоты с анилином в среде диметилформамида, считают, что причиной низких молекулярных масс ароматических полиамидов, синтезируемых в диметилформамиде, является побочная реакция хлорангидрида с растворителем, приводящая в модельной реакции к образованию амидина и монохлорангидрида.

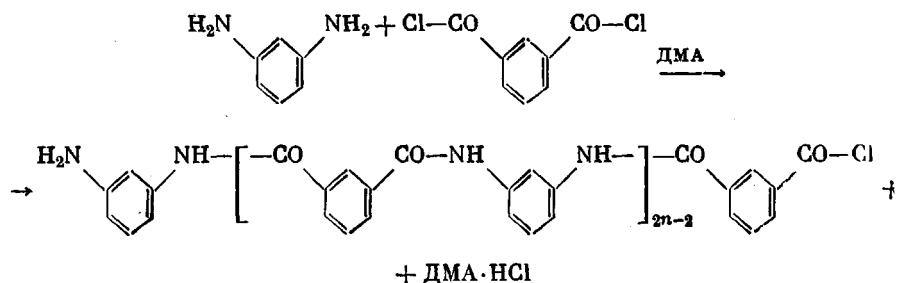
Интересное исследование по выяснению роли амидных растворителей в неравновесном полиамидировании было проведено недавно Херлингером и др. [51]. Отмечалось, что в этом процессе роль акцептора хлористого водорода может принадлежать не только диметилацетамиду, в среде которого осуществляется взаимодействие хлорангидрида с амином, но и непреагировавшему амину, что влияет на ход процесса, изменения соотношение исходных веществ. Поэтому успешность протекания поликонденсации зависит от равновесия

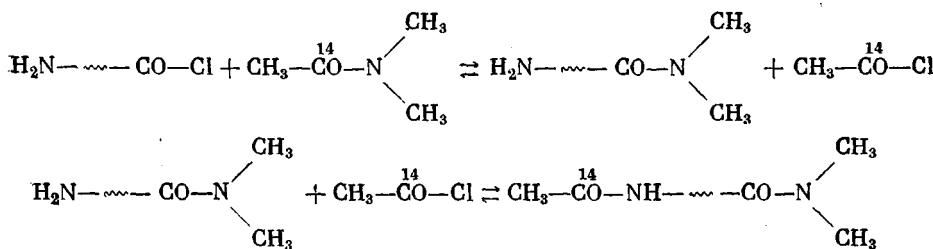


Херлингер и др. [51], используя в реакции диметилацетамид с меченным атомом (C^{14}), также показали, что в процессе полиамидирования может иметь место побочная реакция переамидирования



приводящая к обрыву цепи





Реакция переамидирования протекает с энергией активации 5,5 ккал/моль, в то время как энергия активации роста цепи составляет 1,5 ккал/моль. Скорость роста полимерной цепи в обычных условиях в 280 раз превышает скорость реакции обрыва. Однако 70–80° являются верхним температурным пределом проведения процесса, поскольку уже из-за высокой скорости переамидирования, обусловливающей обрыв цепи, нельзя получить полимер высокой молекулярной массы. Такой процесс, как акцепторно-катализитическая полиэтерификация в среде диметилацетамида и диметилформамида, вообще не идет [148].

Таким образом, используя в поликонденсации активные растворители (диметилацетамид, метилпирролидон, диметилформамид, гексаметилформамид, диметилсульфоксид и др.), всегда надо иметь в виду, а идеально и знать, всю гамму эффектов, которые они могут дать в реальных условиях процесса.

Вообще же и природа инертного в отношении реакционноспособных функциональных групп мономеров растворителя может оказывать существенное влияние на величину молекулярной массы образуемого полимера. Так, при проведении акцепторно-катализитической полиэтерификации — взаимодействия хлорангидрида терефталевой кислоты с дихлордианом в метастабильном растворе (например, в смеси дихлорэтана с ацетоном) за счет агрегации макромолекул создаются более благоприятные условия формирования высокомолекулярных полимеров, чем при проведении полиэтерификации в термодинамически устойчивом растворе с близкой величиной диэлектрической проницаемости. Можно полагать, что такая агрегация макромолекул приводит к локальному увеличению концентрации концевых групп полимерных цепей, что, с одной стороны, вызывает увеличение скорости роста макромолекул, а с другой,— уменьшает вклад побочных реакций с примесями, равномерно распределенными во всем объеме [47, 149].

Шариков, Федотова и Соколов [150] предложили математическую модель гетерофазной поликонденсации и показали, что диффузионное торможение является причиной, ограничивающей рост макромолекулы.

Рассмотрение химического формирования полимерной цепи в процессе неравновесной поликонденсации будет неполным, если не отметить весьма существенный момент: процессы неравновесной поликонденсации, как и другие способы синтеза высокомолекулярных соединений, помимо побочных реакций обрыва растущих цепей, часто сопровождаются другими побочными превращениями, приводящими к возникновению в макромолекуле аномальных звеньев. В результате образуются так называемые «разнозвенные» полимеры, представление о которых в последние годы успешно развивается Коршаком [151–153] *.

К настоящему времени в полимерной литературе накоплен достаточно большой экспериментальный материал по конкретным закономерностям (влияние температуры и продолжительности реакции, соотношения исходных веществ, природы растворителя, концентрации и других на молекулярную массу и выход полимера) тех или иных процессов неравновесной

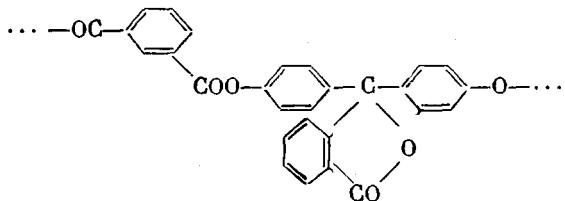
* См. также обзор В. В. Коршака, который будет опубликован в одном из номеров журнала.

поликонденсации [28, 154], рассмотреть который, даже кратко, в настоящем обзоре не представляется возможным.

Выше были обсуждены лишь различные химические аспекты формирования макромолекул в процессе неравновесной поликонденсации. Однако условия проведения поликонденсации часто оказывают влияние и на физическую структуру образующегося полимера.

Так, установлено, что физико-механические свойства полиарилата изофталевой кислоты и фенолфталеина заметно изменяются в зависимости от растворителя, в котором проводили процесс [155].

Химическое строение полиарилатов фенолфталеина и ароматических дикарбоновых кислот



обуславливает высокую жесткость их макромолекул. Поэтому при синтезе таких полиарилатов в дитолилметане, который не является растворителем образующегося полимера, свободная энергия образования свернутых макромолекул должна быть меньше свободной энергии образования развернутых макромолекул (свернутая макромолекула имеет меньшее число контактов с нерастворившимся полимером). Это приводит к отбору в процессе синтеза глобулярных форм макромолекул, что обуславливает у полиарилата фенолфталеина, синтезированного в дитолилметане, глобулярный тип надмолекулярной структуры. При синтезе полиарилата фенолфталеина в хороших растворителях, например в α -хлорнафталине или нитробензоле, преимущественно образуются развернутые (вытянутые) макромолекулы. В результате этого возникают фибриллярные надмолекулярные структуры. Полимеры с такой надмолекулярной структурой, естественно, обладают лучшим комплексом физико-механических свойств.

Таким образом, при синтезе полимеров с жесткими цепями макромолекул, свойственными многим теплостойким поликонденсационным полимерам, необходимо правильно выбирать реакционную среду с учетом ее влияния на те или иные конформации макромолекул.

Приведенные выше данные ясно показывают, что для целенаправленного управления и овладения процессами неравновесной поликонденсации большое значение имеет знание закономерностей всех трех этапов формирования полимерной цепи в поликонденсации, ибо лишь оно позволит найти пути оптимизации указанных процессов и получения полимеров желаемой микро- и макроструктуры, а следовательно, и комплекса желаемых свойств.

Преимущества неравновесной поликонденсации. Большшим преимуществом неравновесной поликонденсации перед равновесной является то, что для интенсификации процесса не надо смещать равновесие применением значительного нагревания, вакуума, часто того и другого одновременно.

В сочетании с использованием в ряде таких процессов высокореакционноспособных мономеров и (или) специфических активаторов элементарного акта, а также специфических реакционных сред, это открывает перспективы существенной интенсификации синтеза полимеров методом неравновесной поликонденсации, возможность проведения ее в сравнительно мягких условиях за очень короткие сроки.

Уже сейчас углубленное изучение закономерностей ряда таких процессов позволяет получать полимеры с весьма высокой молекулярной массой, достигающей многих десятков, а то и сотен тысяч (например, поликарбо-

наты [107], полиарилаты [47, 156], полигидразиды и полиоксациазолы [77]).

Несомненным преимуществом ряда неравновесных поликонденсационных процессов перед равновесными является и то, что в силу высокой реакционной способности исходных веществ или (и) активаторов оказалось возможным осуществлять их в растворе. Это открыло пути успешного получения полимеров с высокими температурами плавления и вязкостью расплава, т. е. большинства известных в настоящее время тепло- и термостойких полимеров. Причем для ряда таких полимеров, особенно нерастворимых и неплавких на стадии конечного продукта полимеров циклоцепного строения, проведение первой стадии в растворе открыло подчас единственную возможность получения изделий на стадии форполимера.

Неравновесная поликонденсация в силу отсутствия обменных деструктивных превращений открывает широкие возможности целенаправленного синтеза сополимеров необходимого строения, в частности блок- и регулярночлененных сополимеров.

Наконец, отметим еще одно существенное обстоятельство. Неравновесная поликонденсация весьма универсальна: она таит в себе широчайшие синтетические перспективы как с точки зрения возможности вовлечения в поликонденсационный процесс широкого круга исходных веществ, так и с точки зрения разнообразия химических структур полимеров, получаемых этим методом.

Основные проблемы и задачи неравновесной поликонденсации. В заключение остановимся на основных проблемах и задачах неравновесной поликонденсации.

Прежде всего, представляется весьма целесообразным уточнение понятия неравновесная поликонденсация с точки зрения того, что может служить должным мерилом этого. Те немногочисленные константы равновесия по поликонденсационным процессам, которыми располагает полимерная химия, дают об этом лишь очень общее представление. Было бы идеально, если бы константа равновесия, определенная, например, для модельной реакции, давала исследователю знание о порядке достижимых в аналогичной полимерной реакции молекулярных масс синтезируемых полимеров. И наоборот, когда известна желаемая молекулярная масса полимера, можно стремиться провести процесс так, чтобы добиться в нем вполне определенной константы равновесия, обеспечивающей желаемую молекулярную массу. Однако, учитывая полимерную природу образуемого вещества, сделать это довольно сложно. Даже при высоких константах равновесия могут встречаться процессы, когда молекулярная масса синтезируемого полимера в силу тех или иных причин начинает уменьшаться (для этого, как известно, достаточно нескольких разрывов на молекулу), а на константе равновесия (или, скажем, на концентрации реагирующих групп) это может и не отразиться.

Следует учитывать также зависимость константы равновесия от температуры: при сильно различающихся энергиях активации прямой и обратной реакций процесс при одних температурах может быть равновесным, тогда как при других — неравновесным. Ниже приведены зависимости констант равновесия от температуры для модельного взаимодействия фталевого ангидрида и анилина [13, 157].

$T, ^\circ\text{C}$	40	100	150	200	250
$K_p, \text{ л/моль}$ (растворитель ацетонитрил)	1970	110	17	4	1
$K_p, \text{ л/моль}$ (растворитель ТГФ)	17 600	600	74	11	4

В этой связи представляется очень полезным введение для конкретных процессов понятия «предельной температуры», выше которой проведение их целесообразно, и нахождение этой температуры.

Бывает и так, что прямая и обратная реакции протекают как реакции разного порядка. В этом случае константа равновесия является уже не безразмерной величиной, и сопоставление ее с константами других процессов, где это не имеет место, уже неправомерно.

И все-таки константа равновесия является наиболее простым критерием равновесности; отсюда вытекает необходимость работ, связанных с ее определением и трактовкой.

Весьма актуальным является дальнейшее широкое развитие исследований по кинетике и механизму неравновесных поликонденсационных процессов, установлению зависимостей между кинетическими параметрами и механизмом элементарного химического акта, с одной стороны, и закономерностями формирования макромолекул с учетом их микроструктуры и молекулярно-массового распределения, с другой.

С изучением механизма элементарного акта тесно связана проблема целенаправленного нахождения активных катализаторов неравновесной поликонденсации, во многом определяющих успешность ее протекания. В связи с важностью решения проблем катализа поликонденсационных процессов, отметим также, что практически не исследовали действие на них различного вида физических воздействий: ультразвукового, магнитного, лазерного, механического и др.

Несомненно, дальнейшего развития заслуживает изучение реакционной способности как исходных мономеров, так и функциональных групп макромолекул в процессе поликонденсации, влияния на нее различных химических и физических факторов с целью нахождения путей ее направленного регулирования.

Важным является также изучение побочных реакций в неравновесных поликонденсационных процессах, фактора разнозвездности, всестороннее изучение влияния реакционной среды как на сам процесс, так и на структуру получаемых полимеров, общих закономерностей совместной неравновесной поликонденсации и неравновесной поликонденсации мономеров с несимметричным расположением функциональных групп как в гомо-, так и в гетерофазных системах.

В области конформационно-специфической неравновесной поликонденсации основной проблемой является познание ее механизма и общих принципов формирования конфигурационно-регулярных полимеров.

В заключение приношу искреннюю признательность Б. В. Коршаку, а также моим коллегам по ИНЭОС АН СССР, особенно В. А. Васневу, за предоставление в мое распоряжение материалов и за обсуждение отдельных положений данного обзора.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. *B. B. Коршак*, Успехи химии, 35, 1030, 1966.
2. *B. B. Коршак, C. B. Виноградова*, Равновесная поликонденсация, «Наука», 1968.
3. *B. B. Коршак, C. B. Виноградова*, Неравновесная поликонденсация, «Наука», 1972.
4. *B. B. Коршак*, Итоги науки и техники, Химия и технология высокомолекулярных соединений, т. 7, ВИНТИ, 1976, стр. 5; *Acta chim. Acad. scient Hung.*, 81 (2-3), 345, 1974.
5. *M. Davies, D. R. J. Hill*, Trans. Faraday Soc., 49, 395, 1953.
6. *W. Griebl, P. F. Förster*, Faserforsch. und Textiltechn., 7, 463, 1956.
7. *R. Vergoz*, Ann. chimie, 8, 101, 1953.
8. *C. B. Виноградова, M. Г. Виноградов, B. B. Коршак*, Кинетика и катализ, 5, 247, 1964.
9. *C. B. Виноградова, B. B. Коршак, M. Г. Виноградов*, J. Polymer Sci., C16, 2565, 1967.
10. *P. С. Величкова, B. B. Коршак, C. B. Виноградова, B. A. Васнеев, Н. С. Ениколов*, Докл. АН СССР, 174, 1091, 1967.

14. A. Dems, J. Pieniazek, E. Turska, Bull. Acad. Polonaise Sci., Ser. Chim., 8, 177, 1965.
12. А. Н. Праведников, И. Е. Кардаш, И. П. Глухоедов, А. Я. Ардашников, Высокомолек. соед., А15, 349, 1973.
13. А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А13, 1863, 1971.
14. В. Б. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 1271.
15. В. Б. Коршак, С. Л. Сосин, Природа, 1962, № 4, 98.
16. J. M. Williams, E. M. Wewerke, R. J. Impresaria, Polymer Preprints, 14, 425, 1973.
17. O. C. Lewis, Polymer Preprints, 14, 380, 1973.
18. K. Tsuboi, Chem. Ind. (London), 24, 1437, 1973.
19. В. Б. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 472.
20. В. Б. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, С. В. Береза, Авт. свид. 241013, 1963; Бюлл. изобретений, 1969, № 13, 91.
21. В. Б. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Л. И. Комарова, Europ. Polymer J., 10, 967, 1974.
22. С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, В. Б. Коршак, С. В. Береза, Б. В. Локшин, Л. И. Комарова, Высокомолек. соед., А9, 1792, 1967.
23. В. Б. Коршак, Н. И. Бекасова, В. В. Вагин, А. А. Изыннеев, Высокомолек. соед., Б15, 6, 1973.
24. В. Б. Коршак, Н. И. Бекасова, В. В. Вагин, А. А. Изыннеев, Докл. АН СССР, 210, 110, 1973.
25. Н. И. Бекасова, Диссертация, 1975.
26. A. H. Gerber, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 11, 1703, 1973.
27. P. W. Morgan, SPE Journal, 15, 485, 1959.
28. П. У. Морган, Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, «Химия», 1970.
29. Р. С. Величкова, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Н. В. Иванов, А. И. Пономаренко, Н. С. Ениколов, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 858.
30. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, В. А. Панкратов, Д. Р. Тур, Докл. АН СССР, 164, 563, 1965.
31. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 123, 849, 1958.
32. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Ю. В. Миронов, П. М. Валецкий, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 245.
33. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, А. Н. Баскаков, Докл. АН СССР, 174, 849, 1967.
34. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Г. Ш. Папава, Н. А. Майсурадзе, Р. С. Величкова, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 820.
35. В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, Высокомолек. соед., 2, 427, 1960.
36. Д. Исраилов, Л. А. Родицилова, М. С. Акутина, Пласт. массы, 1966, № 9, 13.
37. М. Л. Бендер, Механизм катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот, «Мир», 1964.
38. H. Minato, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 316, 1964.
39. A. Kivinen, Acta chem. scand., 19, 845, 1965.
40. Э. А. Турска, Высокомолек. соед., А15, 393, 1973.
41. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, Докл. АН СССР, 191, 614, 1970.
42. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, В. В. Коршак, А. В. Васильев, Ю. И. Перфилов, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 2138.
43. В. А. Васнеев, С. В. Виноградова, А. И. Тарасов, В. В. Коршак, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 17, 472, 1972.
44. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Тарасов, В. А. Васнеев, Л. В. Моргунова, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1972, вып. 70, стр. 84.
45. В. В. Коршак, В. А. Васнеев, С. В. Богатков, А. И. Тарасов, С. В. Виноградова, Реакц. способн. органич. соед., 10, 375, 1973.
46. В. А. Васнеев, А. И. Тарасов, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А17, 721, 1975.
47. В. А. Васнеев, Диссертация, 1975.
48. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Ю. И. Перфилов, В. А. Васнеев, А. И. Тарасов, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1972, вып. 70, стр. 150.
49. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, Ю. И. Перфилов, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., Б14, 457, 1973.
50. P. W. Morgan, S. L. Kwolek, J. Polymer Sci., 40, 299, 1959.
51. H. Herlinger, H.-P. Hörmann, F. Druschke, H. Knöll, F. Haiber, Angew. Makromolek. Chemie, 29–30, 229, 1973.
52. С. Л. Сосин, В. В. Коршак, Д. Г. Вальковский, Докл. АН СССР, 155, 376, 1964.
53. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. А. Сергеев, Авт. свид. 302022, 1971; Бюлл. изобретений, 1971, № 31, 211.
54. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. А. Сергеев, Высокомолек. соед., Б14, 800, 1972; Докл. АН СССР, 208, 1360, 1973.

55. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. В. Сергеев, *Polymer Letters*, 11, 583, 1973.
56. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. П. Чеботарев, В. А. Ли, В. М. Калинин, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 1091.
57. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. П. Чеботарев, *Polymer Letters*, 11, 589, 1973.
58. М. М. Тепляков, В. П. Чеботарев, *Acta chim. Acad. scient. hung.*, 81 (2-3), 281, 1974.
59. Б. В. Розынов, М. М. Тепляков, В. П. Чеботарев, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1974, 1602.
60. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, Д. М. Каакаурдиэзе, Н. В. Кравченко, Докл. АН СССР, 219, 117, 1974.
61. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. П. Чеботарев, Высокомолек. соед., A16, 497, 1974.
62. М. В. Шишкина, М. М. Тепляков, В. П. Чеботарев, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., B17, 504, 1975.
63. В. А. Коршак, М. М. Тепляков, И. А. Хотина, В. П. Чеботарев, Высокомолек. соед., B17, 504, 1975.
64. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 123, 849, 1958.
65. С. В. Виноградова, Прогресс полимерной химии, «Наука», 1969, стр. 113; J. prakt. Chem., 313, 397, 1971.
66. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, Высокомолек. соед., A10, 1329, 1968.
67. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 3, 72, 1961.
68. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Р. С. Величкова, Л. Л. Решетникова, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 1494.
69. В. В. Коршак, Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», 1968, стр. 127.
70. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., A13, 367, 1971.
71. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, Высокомолек. соед., A14, 1036, 1972.
72. R. Gnauck, H. Raubach, E. Schimke, *Faserforsch. und Textiltechn.*, 25, 137, 1974.
73. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, И. В. Журавлева, Докл. АН СССР, 211, 598, 1973.
74. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, Г. В. Еремина, Высокомолек. соед., A16, 1714, 1974.
75. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, С. А. Астафьев, J. Polymer Sci., Polymer Symp., 47, 25, 1974.
76. Н. В. Каракин, А. Н. Мочалов, И. Б. Рабинович, Г. П. Камелова, Г. Л. Берестнева, С. А. Астафьев, Высокомолек. соед., A17, 1888, 1975.
77. С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Высокомолек. соед., A15, 284, 1973.
78. С. В. Виноградова, З. В. Геращенко, Я. С. Выгодский, Ф. Б. Шерман, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 203, 821, 1972.
79. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Д. С. Флоринский, Высокомолек. соед., A13, 2006, 1971.
80. М. М. Котон, В. В. Кудрявцева, Н. А. Адрова, К. К. Калниньш, А. М. Дубнова, В. М. Светличный, Высокомолек. соед., A16, 2081, 1974.
81. П. П. Нечеев, Я. С. Выгодский, Г. Е. Заиков, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., A18, 1667, 1976.
82. З. В. Геращенко, Я. С. Выгодский, Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, В. С. Папков, С. В. Виноградова, В. Г. Дащевский, В. А. Климова, Ф. Б. Шерман, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A15, 1718, 1973.
83. А. И. Тарасов, Диссертация, 1973.
84. И. Б. Рабинович, А. П. Мочалов, Л. И. Павлинов, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, Докл. АН СССР, 198, 597, 1971.
85. П. В. Карагин, И. Б. Рабинович, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Д. С. Тугуши, А. Н. Мочалов, В. Н. Сапожников, Высокомолек. соед., A16, 691, 1974.
86. П. П. Нечеев, Ю. В. Моисеев, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Г. Е. Заиков, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A15, 702, 1973.
87. Д. Ф. Соколова, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., A16, 1369, 1974.
88. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., B9, 522, 1967.
89. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, В. И. Зайцев, Высокомолек. соед., A9, 653, 1967.
90. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, А. В. Иванов, С. С. Петис, Е. П. Краснов, Г. А. Кузнецов, А. Г. Ушакова, Пласт. массы, 1967, № 6, 25.
91. Л. Б. Соколов, В. Д. Герасимов, В. М. Савинов, В. К. Беляков, Термостойкие ароматические полиамииды, «Химия», 1975.
92. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 61, 3334, 1939.
93. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, Ю. И. Перфилов, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., B14, 437, 1972.
94. В. В. Коршак, А. П. Крешков, С. В. Виноградова, Н. Ш. Алдарова, В. А. Васнеев,

- Е. Л. Баранов, М. В. Славгорская, А. И. Тарасов, Т. А. Митайшвили*, Высокомолек. соед., *A11*, 73, 1969.
95. *Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, В. А. Васнев*, Докл. АН СССР, *194*, 119, 1970.
96. *В. В. Коршак, Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич, В. А. Васнев, С. В. Виноградова, А. Л. Русанов*, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 2844.
97. *М. Г. Кешелава*, Диссертация, 1976.
98. *С. В. Виноградова, В. А. Васнев, В. В. Коршак*, Высокомолек. соед., *B13*, 600, 1974.
99. *Е. В. Брюхова, В. В. Коршак, В. А. Васнев, С. В. Виноградова*, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 599.
100. *В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев, А. И. Тарасов*, Высокомолек. соед., *A17*, 1212, 1975.
101. *В. А. Васнев, М. Г. Кешелава, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Н. Г. Бекаури, Ц. А. Гогуадзе*, Изв. АН ГССР, *1*, 340, 1975.
102. *А. К. Микитаев, В. А. Васнев, Ю. И. Мусаев, Э. Б. Мусаева, С. В. Виноградова*, Изв. АН СССР, серия химич., 1976, 2133.
103. *В. В. Коршак, В. В. Вагин, Н. И. Бекасова, А. А. Изынцев*, Докл. АН СССР, *212*, 118, 1973.
104. *Л. Б. Соколов*, Высокомолек. соед., *A15*, 387, 1973.
105. *Г. И. Бойко, Б. А. Жубанов*, Высокомолек. соед., *A16*, 554, 1973.
106. *К. Tuzyo*, J. Polymer Sci., *A3*, 3654, 1965.
107. *Г. Шнелл*, Химия и физика поликарбонов, «Химия», 1970.
108. *С. А. Павлова, Л. В. Дубровина, Т. М. Орлова*, Высокомолек. соед., *A16*, 1673, 1974.
109. *В. В. Коршак, С. А. Павлова, Л. В. Дубровина, Т. М. Орлова, В. А. Васнев, А. В. Васильев, С. В. Виноградова*, Высокомолек. соед., *A14*, 724, 1972.
110. *В. В. Коршак, Л. А. Панкратова, Г. И. Тимофеева, С. А. Павлова, Д. Р. Тур, С. В. Виноградова*, ВИНИТИ, Деп. № 5876–73, 1973; РЖХим, 1973, 210198.
111. *P. J. Flory*, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
112. *С. А. Павлова*, Диссертация, 1971.
113. *С. И. Кучанов, Л. И. Письмен*, Высокомолек. соед., *A14*, 131, 886, 1972.
114. *В. А. Васнев, С. И. Кучанов*, Успехи химии, *52*, 2194, 1973.
115. *В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. О. Окулевич, Ю. И. Перфилов, В. А. Васнев, Э. И. Федин*, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 1629.
116. *С. В. Виноградова, В. В. Коршак, П. О. Окулевич, Ю. И. Перфилов, В. А. Васнев*, Высокомолек. соед., *B15*, 470, 1973.
117. *В. В. Коршак, В. А. Васнев, С. В. Виноградова, П. О. Окулевич, Ю. И. Перфилов*, Докл. АН СССР, *204*, 1129, 1972.
118. *В. В. Коршак, В. А. Васнев, С. В. Виноградова, Ю. И. Перфилов, П. О. Окулевич, Г. Д. Маркова*, Высокомолек. соед., *B16*, 543, 1974.
119. *В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев, Ю. И. Перфилов, П. О. Окулевич*, Высокомолек. соед., *A16*, 2456, 1974.
120. *В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев, Ю. И. Перфилов, П. О. Окулевич*, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., *11*, 2209, 1973.
121. *С. И. Кучанов*, Высокомолек. соед., *A15*, 2140, 1973.
122. *С. И. Кучанов*, Высокомолек. соед., *A16*, 1125, 1974.
123. *E. Turska, S. Boryniec, L. Pietrzak*, J. Appl. Polymer Sci., *18*, 667, 1974.
124. *E. Turska, S. Boryniec, A. Dems*, J. Appl. Polymer Sci., *18*, 671, 1974.
125. *P. A. Curnick, M. E. B. Michael*, Brit. Polymer J., *5*, 21, 1973.
126. *С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Г. Ш. Папава, Н. А. Майсурадзе, П. Д. Цискаришвили*, Высокомолек. соед., *A14*, 2301, 1972.
127. *С. В. Виноградова, В. В. Коршак, К. А. Андрианов, Г. Ш. Папава, И. С. Хигаришвили*, Высокомолек. соед., *A15*, 1215, 1973.
128. *В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Г. Ш. Папава, Р. П. Цискаришвили, П. Д. Цискаришвили*, Высокомолек. соед., *A14*, 1699, 1972.
129. *J. Preston*, J. Polymer Sci., *8*, A-1, 3135, 1970; J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., *10*, 3373, 1972.
130. *J. Preston, W. Black, W. Hofferbert*, J. Macromolec. Sci. Chem., *A7*, 67, 1973.
131. *P. Morrison, J. Preston, J. Randall, W. Black*, J. Macromolec. Sci. Chem., *A7*, 99, 1973.
132. *J. Randall, R. Morrison, J. Preston*, J. Macromolec. Sci. Chem., *A7*, 119, 1973.
133. *N. Ogata, T. Ikari*, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., *11*, 1939, 1973.
134. *В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. И. Кучанов, В. А. Васнев, Г. Д. Маркова, А. И. Тарасов*, Высокомолек. соед., *A16*, 1992, 1974.
135. *В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев, Г. Д. Маркова, Т. В. Лекас*, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., *13*, 2741, 1975.
136. *P. Pino, P. G. Casartelli, J. Quiroga, G. P. Lorenzi*, Internationale Symposium of Macromolecular IUPAC, Madrid, *1*, 255, 1974.
137. *В. В. Коршак, Т. А. Бабушкина, В. А. Васнев, С. В. Виноградова, А. В. Васильев, Г. К. Семин*, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 1921.

138. В. В. Коршак, Г. Л. Слонимский, С. В. Виноградова, А. А. Аскадский, А. В. Васильев, В. А. Васнеев, К. А. Бычко, Докл. АН СССР, 199, 607, 1971.
139. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, А. В. Васильев, Авт. свид. 419535, 1972; Бюлл. изобретений, 1974, № 10, 73.
140. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, А. В. Васильев, Polymer Letters., 10, 429, 1972.
141. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, В. А. Васнеев, А. В. Васильев, Nuova chim., 49, 44, 1973.
142. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, А. В. Васильев, А. А. Аскадский, Т. А. Бабушкина, Г. Л. Слонимский, Г. К. Семин, Ю. К. Годовский, Е. С. Оболонкова, Высокомолек. соед., A16, 291, 1974.
143. В. В. Коршак, В. А. Васнеев, С. В. Виноградова, Г. К. Семин, Т. А. Бабушкина, Э. Б. Мусаева, Л. Н. Гвоздева, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 86, стр. 126, 1975.
144. 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.
145. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, В. В. Коршак, Т. И. Митайшвили, А. В. Васильев, Докл. АН СССР, 187, 1297, 1969.
146. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, В. В. Коршак, Т. И. Митайшвили, Высокомолек. соед., A11, 73, 1969.
147. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 7, 772, 1965.
148. С. В. Виноградов, В. А. Васнеев, Э. И. Федин, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1620.
149. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, А. В. Васильев, В. А. Васнеев, Высокомолек. соед., A15, 2015, 1973.
150. Ю. В. Шариков, М. И. Федотова, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., A15, 982, 1973.
151. В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A15, 298, 1973.
152. В. В. Коршак, Успехи химии, 42, 695, 1973.
153. В. В. Коршак, Тезисы IV дискуссионной конференции «Гетерогенность в полимерах», Марийские Лазни, 1974.
154. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», 1966.
155. Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Китайгородский, А. А. Аскадский, С. Н. Салазкин, Е. М. Белавцева, Докл. АН СССР, 156, 924, 1964; Высокомолек. соед., A9, 402, 1967.
156. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Полиарилаты, «Наука», 1964.
157. Е. В. Камзолкина, Г. А. Тейес, П. П. Нечаев, З. В. Геращенко, Я. С. Выгодский, Высокомолек. соед., A18, 2764, 1976.
158. И. Е. Рабинович, Н. В. Каракин, Н. Г. Бажан, Г. И. Бусыгина, Б. М. Арон, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, С. Н. Леонтьева, Ф. Ф. Ниязи, Докл. АН СССР, 218, 1115, 1974.