

УДК 541.64:542.954

УСПЕХИ В ОБЛАСТИ РАВНОВЕСНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ *

Жубанов Б. А.

Обзор

Рассмотрены основные закономерности равновесной поликонденсации на примерах образования полимеров различных классов. Обсуждены некоторые современные тенденции в развитии исследований в этой области и отмечены основные направления дальнейших исследований в равновесной поликонденсации.

Равновесная поликонденсация относится к хорошо изученным реакциям; основные ее закономерности исследованы на различных примерах и освещены в ряде монографий и обзоров [1–3]. Поэтому в настоящем обзоре рассмотрены некоторые современные тенденции развития исследований в этой области, наблюдающиеся в последние годы.

Поскольку равновесная поликонденсация относится к обратимым реакциям, основным ее признаком является возможность протекания в ходе поликонденсации обратной реакции деструкции полимера низкомолекулярными продуктами поликонденсации. Для равновесной поликонденсации характерна относительно небольшая константа равновесия K_p (в отличие от неравновесной, для которой константа равновесия является значительной величиной). Для классических примеров равновесной поликонденсации константа равновесия обычно составляет единицы, а для неравновесной $> 10^3$. Естественно предположить, что имеются многочисленные примеры поликонденсации, для которых величина K_p имеет промежуточное значение [2].

Классической реакцией равновесной поликонденсации является полиэтерификация диолов с дикарбоновыми кислотами



Именно на примере этой реакции были сформулированы основные закономерности поликонденсации. Главными среди них являются: 1) неизменность реакционной способности функциональной группы независимо от размера молекулы, к которой данная функциональная группа присоединена; 2) протекание полиэтерификации по третьему порядку в отсутствие и по второму — в присутствии катализатора; 3) возможность расчета распределения по молекулярным массам для линейных полимеров и точки гелеобразования для трехмерной поликонденсации.

Надо отметить, что эти основополагающие принципы приняты большинством химиков, хотя иногда появляются работы, уточняющие указанные закономерности. К таким работам относится обзор [4], посвященный критическому анализу теоретических положений равновесной поликонденсации, в частности полиэтерификации.

* Обзор представляет собой доклад, прочитанный на симпозиуме «Реакции образования и превращения макромолекул», Ленинград, 1976 г.

В этом обзоре, например, обсуждаются данные некоторых исследователей, которые показывают, что в ряде случаев наблюдается изменение реакционной способности функциональных групп в ходе поликонденсации. Кроме того, отмечается, что не всегда функциональные группы в полимерных системах обладают предсказанной активностью. Иногда встречаются мономеры, у которых функциональные группы обладают непредвиденной реакционной способностью, особенно если реагенты находятся не в истинном растворе. В связи с этим Соломон и др. [4] указывают, что принцип Флори выполняется при соблюдении ряда условий: 1) полимер должен

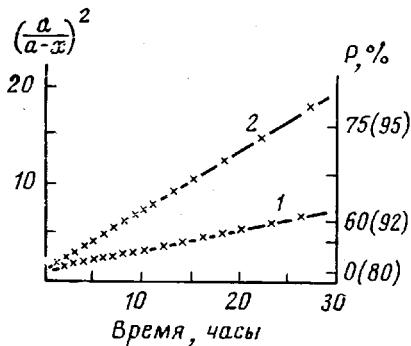


Рис. 1

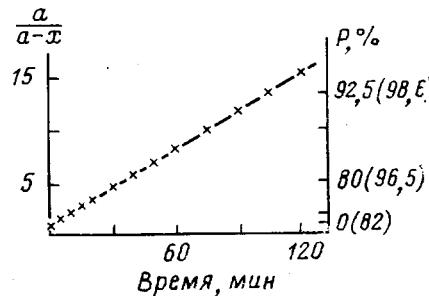


Рис. 2

Рис. 1. Реакция лаурилового спирта (0,2 моля) с лауриловой кислотой (0,2 моля) в лауриллаурате (0,8 моля) при 153 (1) и 195° (2) [4]; a — начальная концентрация спирта; x — концентрация образовавшегося эфира; P — степень превращения; числа в скобках соответствуют степеням превращения в системах, изученных Флори [4a]

Рис. 2. Полимеризация при 161° поли-(1,10-декандиоладипината) со средней молекулярной массой 640 в присутствии *n*-толуолсульфокислоты (0,004 моля) [4]

находиться в истинном растворе; 2) функциональная группа должна быть в одинаковом окружении соседними группами и иметь одинаковое стерическое состояние (взаимодействие); 3) вязкость системы должна быть такова, что удаление продуктов реакции (например, воды) не нарушало бы установленное равновесие.

Всякое отклонение от указанных условий приводит к изменению реакционной способности функциональных групп в ходе поликонденсации.

Время от времени возникают дискуссии по вопросам кинетики и механизма полиэтерификации в связи с тем, что появляются исследования на новых мономерах, с привлечением новых методов расчетов полученных данных. При этом было показано, что реакция протекает по третьему порядку, либо по второму, либо сначала по второму, а затем по третьему, а ряд авторов предложил дробный порядок реакции. По-видимому, такие разнообразные и противоречивые результаты возникли из-за того, что исследования кинетики полиэтерификации проводились не в одинаковых условиях. Например, реакцию часто проводили без добавления растворителя и, следовательно, реагенты сами выполняли роль растворителя. В этом случае вначале среда представляла собой смесь спирта и кислоты, а в конце процесса это уже был полизэфир. Такое изменение полярности среды обычно не принималось во внимание [5]. Кроме того, так как первоначальная смесь очень концентрирована и не идеальна с точки зрения термодинамики, то и активность реагентов не может быть пропорциональна концентрации мономеров. При таких условиях кинетический анализ является некорректным.

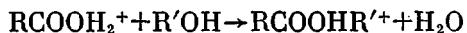
На основании изложенного выше было предложено рассматривать кинетику этерификации и полиэтерификации в двух аспектах: либо прини-

мать во внимание только поздние стадии реакции (свыше 80%), либо исследовать весь ход реакции.

Соломон [4] считает, что наиболее точные результаты по кинетике могут быть получены только при исследовании поздних стадий реакций, когда мономеры образуют относительно разбавленный и идеальный раствор в эфире или полиэфире. Отмечается также, что на последних стадиях более явно сказывается на ходе реакции размер макромолекулы и вязкость среды, что немаловажно при рассмотрении реакционной способности функциональной группы. Детальное исследование полиэтерификации и этерификации на модельных соединениях (лауриловый спирт + лауриловая кислота в лауриллаурате в качестве растворителя) на поздних стадиях позволило сделать выводы, подтверждающие положения Флори.

Эти выводы хорошо иллюстрируются рис. 1 и 2, из которых следует, что реакция этерификации на последней стадии превращения (>80% конверсии) подчиняется уравнению третьего порядка в отсутствие катализатора и уравнению второго порядка в его присутствии.

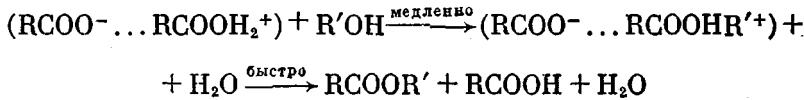
На основании кинетических данных были сделаны следующие предположения относительно механизма полиэтерификации. Скорость реакции определяется взаимодействием оксониевого иона с гидроксильной группой



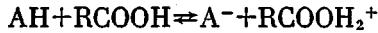
В отсутствие катализатора оксониевый ион образуется за счет автопротолиза кислотных групп



В среде с низкой диэлектрической постоянной эти ионы образуют ионную пару, которая относительно медленно атакует гидроксильную группу



В присутствии сильной кислоты (катализатора) оксониевый ион образуется за счет переноса протона



и затем



Конечно, представленный механизм не является принципиально новым, но, однако, подтверждает предположение о том, что на всех стадиях реакции протекает по единому механизму.

При рассмотрении кинетики полиэтерификации в целом оказалось, что данные, представленные различными авторами, противоречивы большей частью потому, что исследователи анализировали различные участки кинетических кривых. Типичным примером является анализ кинетической кривой, полученной Флори при взаимодействии адипиновой кислоты и диэтиленгликоля при 166° (рис. 3), из которого видно, что третий порядок характерен для участка кривой от степени превращения 80 до 92,7%, который занимает, однако, 45% времени полиэтерификации. Второй порядок характерен для 35%-ной конверсии, занимающей 15% общего времени поликонденсации.

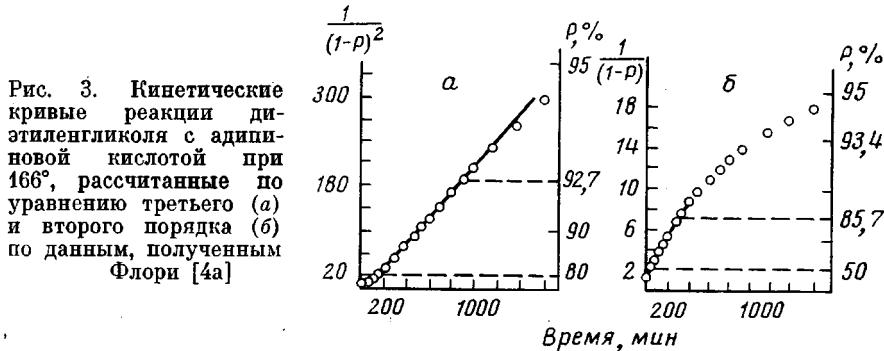
В литературе имеются многочисленные данные, свидетельствующие о том, что реакционная способность функциональных групп в процессе полиэтерификации изменяется. В частности Фонтан [6], исследуя реакцию диметилтерфталата и этиленгликоля, обнаружил, что реакционная

способность гидроксильной группы в гликоле в 2 раза выше, чем в полимере, что выражается следующим образом:

$$[\text{OH}] = \frac{2}{3} [\text{I}] \left[2 + \frac{3}{4} \frac{[\text{I}_0]}{[\text{I}]} \right],$$

где $[\text{I}]$ — концентрация гликоля.

Утраки [7], изучая кинетику переэтерификации при взаимодействии дифенилкарбоната с дифенилолпропаном, получил кинетическое уравнение, учитывающее изменение реакционной способности OH-группы диола. Согласно этому уравнению при низких степенях превращения ($P \rightarrow 0$)



порядок реакции n при постоянной концентрации катализатора равен двум, при $P \rightarrow 1$, $n=5/4$.

Таким образом, хотя принцип равной реакционной способности функциональных групп соблюдается при выполнении специфических требований, в ряде случаев наблюдаются отклонения от этого принципа, так как многие системы не отвечают указанным требованиям Флори.

Наряду с исследованием кинетики прямой реакции полиэтерификации, в ряде работ приведены данные по изучению обратных реакций, в частности скорости гидролиза. Так, Ванчо-Шмерчаный и др. [8] предложили уравнения для расчета констант скоростей прямой k_d и обратной k_h реакций при равновесной поликонденсации дикарбоновых кислот с диолами в расплаве

$$\frac{a-2c}{2c(a-c)} \ln \frac{[(a-2c)/a]x - (a-c)}{x - (a-c)} = (k_d - k_h) \cdot t$$

(x — количество COOH-групп, прореагировавших за время t ; a — начальная, c — равновесная концентрация COOH-групп).

$$K_p = k_d / k_h$$

Эти уравнения позволяют отдельно вычислять k_d/k_h .

При изучении взаимодействия янтарной, адипиновой и себациновой кислот с этилен-, ди- и тригликолями, бутан- и гександиолами было найдено, что с увеличением числа метиленовых групп в молекуле диола k_d растет, а k_h уменьшается. С увеличением числа метиленовых групп в молекуле кислоты k_d и k_h уменьшаются при почти неизменной K_p .

Анализ кинетических данных, полученных для равновесной реакции адипиновой кислоты с этиленгликолем при различных температурах, показал, что K_p практически не зависит от температуры, что возможно при близких значениях энергии активации прямой и обратной реакций. Действительно, вычисленная энергия активации этерификации была равна 14,3, а гидролиза 14,0 ккал/моль [8].

При исследовании влияния природы катализатора на эту реакцию установлено, что основные катализаторы (КОН) не влияют на скорость прямой реакции, но увеличивают скорость гидролиза; кислые катализато-

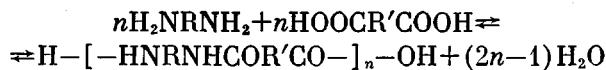
Таблица 1

Кинетические параметры поликонденсации различных солей и аминокислот в *m*-крезоле

Исходные мономеры	T, °C	$k \cdot 10^3$, с/моль·мин	Энергия активации E, ккал/моль
Адипиновая кислота + <i>m</i> -кси- лилендиамин	152	0,9	25,3
	165	2,2	
	175	5,6	
	182	5,9	
Адипиновая кислота + <i>n</i> -кси- лилендиамин	160	1,6	27,1
	170	3,4	
	180	5,6	
Адипиновая кислота + гексамети- лендиамин	160	1,0	23,8
	180	2,7	
Себациновая кислота + <i>n</i> -кси- лилендиамин	154	0,9	19,4
	164	1,9	
	174	2,5	
	180	3,7	
Аминоундекановая кислота	160	0,6	31,3
	168	0,8	
	176	1,1	
	186	2,5	
Аминоэнантовая кислота	150	0,1	29,2
	165	0,5	
	175	1,2	
	187	2,6	

ры увеличивают скорость обеих реакций, однако сильнее прямую реакцию.

Взаимодействие дикарбоновых кислот и некоторых ее производных с диаминами является другим классическим примером реакции равновесной поликонденсации



И в данном случае при рассмотрении кинетики и механизма реакции нет единого мнения. Это, вероятно, связано с тем, что реакция изучалась в различных условиях, что неизбежно приводит к расхождениям. Наиболее однозначные результаты и закономерности получены различными авторами при исследовании кинетики полiamидирования в растворе, что обусловлено, по-видимому, проведением реакции в мягких контролируемых условиях [9, 10]. Типичные кинетические кривые, характерные для многих пар мономеров, приведены на рис. 4. На примере взаимодействия *m*-ксилилендиамина с адипиновой кислотой в *m*-крезоле показано, что реакция полiamидирования протекает по второму порядку. Вообще, можно констатировать, что полiamидирование в растворе в основном протекает по единому механизму, хотя и отличается по скоростям в зависимости от химической структуры взятых мономеров. В частности, поликонденсация солей диаминов с дикарбоновыми кислотами протекает с большей скоростью, чем аминокислот (табл. 1).

Полiamидирование в расплаве протекает по более сложному механизму [11, 12], и на кривых, отражающих зависимость степени полимеризации от продолжительности реакции, наблюдается отклонение от линейной зависимости (рис. 5). При всех температурах на кинетических кривых имеется перегиб, приходящийся на степень завершенности реакции 0,5–0,6.

Поскольку перегиб на кинетической кривой наблюдается в области $K_n=2-4$, можно было предположить, что такое изменение скорости роста

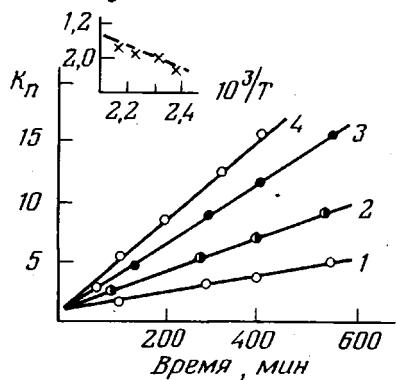
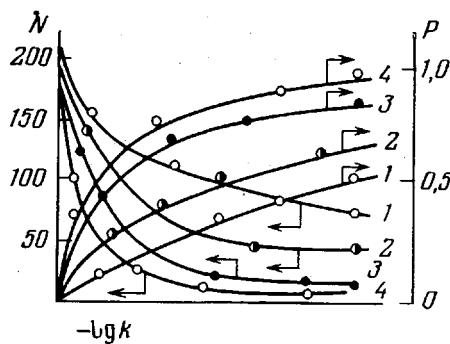


Рис. 4

Рис. 4. Кинетические кривые поликонденсации *m*-ксиллендиамина с адипиновой кислотой в *m*-крезоле при 152 (1); 165 (2); 175 (3); 185° (4). \bar{P} – степень завершенности реакции, N – аминное число, K_p – коэффициент полимеризации [9]

Рис. 5. Зависимость степени завершенности реакции (а) и коэффициента полимеризации (б) от продолжительности поликонденсации *m*-ксиллендиамина с себациновой кислотой в расплаве при 170 (1), 180 (2), 190 (3) и 195° (4) [13]

Рис. 6. Зависимость степени завершенности реакции (а) и коэффициента полимеризации (б) от продолжительности поликонденсации олигомерного полiamida на основе *m*-ксиллендиамина и себациновой кислоты при 180 (1) и 190° (2) [13]

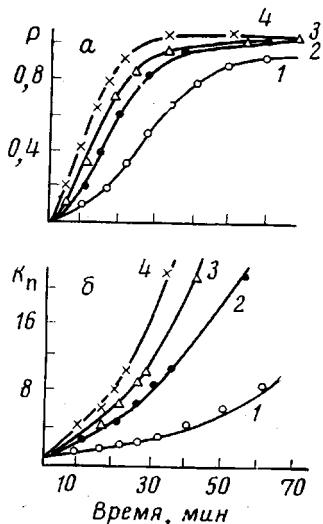


Рис. 5

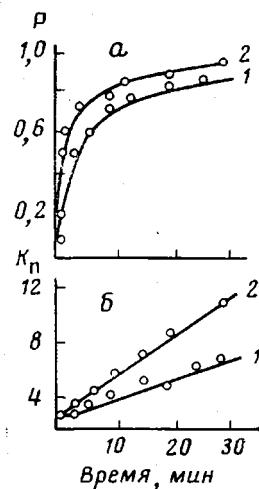


Рис. 6

молекулярной массы связано с образованием и последующей поликонденсацией олигомерных аминоамидокислот [13]. Действительно, при полiamидировании олигомера, полученного из себациновой кислоты и *m*-ксиллендиамина со степенью полимеризации 2,7, перегиб на кинетической кривой исчезает; наблюдается линейная зависимость роста молекулярной массы во времени (рис. 6).

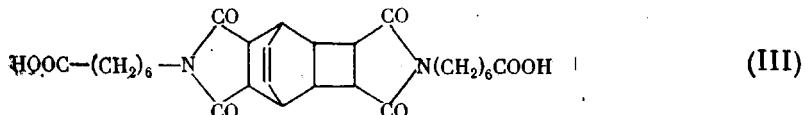
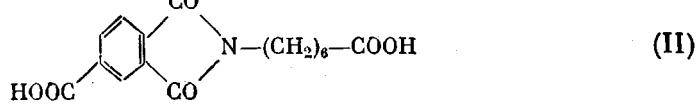
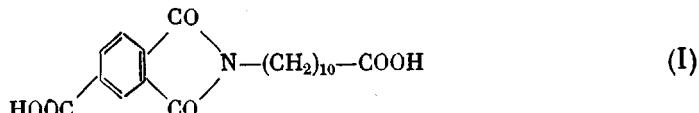
Приведенные данные по кинетике полiamидирования в расплаве свидетельствуют о сложном механизме этой реакции. В отличие от взаимодействия в растворе, когда каждую макромолекулу можно рассматривать

изолированно, при поликонденсации в расплаве растущая макромолекула находится в тесной связи с соседними цепями, которые, по-видимому, существенно влияют на скорость реакции в целом.

Можно предполагать, что образующиеся в ходе полиамидирования связи способны особым образом ориентировать исходные мономеры и низкомолекулярные олигомеры. Так как происходит ускорение реакции поликонденсации, то весьма вероятно, что мономеры и олигомеры ориентируются вдоль полимерной цепочки, расположаясь таким образом, что их взаимодействие облегчается. Поэтому полиамидирование в расплаве можно рассматривать как своеобразный «автокаталитический» процесс, в котором специфическая активирующая роль принадлежит полимерным цепям и амидным группам. По этой причине увеличение скорости поликонденсации начинается после образования первых олигоамидов. Это предположение подтверждается при исследовании кинетики реакции полиамидирования аминоундекановой кислоты (АУ) в присутствии полиундеканамида при весовом соотношении мономера к полимеру 1 : 1.

Из рис. 7 и табл. 2 видно, что в случае поликонденсации АУ в расплаве полимера, когда реакция протекает в сильно вязкой среде, скорость ее значительно выше, чем при полиамидировании индивидуальной аминоундекановой кислоты.

Приведенная причина ускорения реакции полиамидирования подтверждается при изучении кинетики поликонденсации в расплаве мономеров различного строения. Например, исследована кинетика полиамидирования *n*-ксиллендиамина и 4,4'-диаминодифенилового эфира с имидо- и диимиодикарбоновыми кислотами следующего строения [14]:



В этих случаях (рис. 8, табл. 3) при относительно низких температурах наблюдается линейная зависимость степени полимеризации от продолжительности реакции и только при более высоких температурах имеется тенденция к ускорению реакции. По-видимому, для таких мономеров самоускорение поликонденсации не проявляется так определенно вследствие того, что используемые мономеры — имидодикарбоновые кислоты и их соли с диаминами — являются фактически олигомерами с молекулярной массой 500–1000.

Таблица 2

Константы скорости k полиамидирования в расплаве АУ в отсутствие и в присутствии полиундеканамида [13]

$T, ^\circ\text{C}$	$k \cdot 10^2$ для АУ	$k \cdot 10^2$ (АУ + полигидрофениламида)
	г/ммоль·мин	г/ммоль·мин
190	0,48	0,71
200	0,79	0,96
210	1,53	2,23
220	2,68	3,35

Таблица 3

Кинетические параметры реакции полiamидирования в расплаве имидодикарбоновых кислот с различными диаминами [14]

Диамин	Кислоты								
	I			II			III		
	T, °C	k · 10², e/моль·мин	E, ккал/моль	T, °C	k · 10², e/моль·мин	E, ккал/моль	T, °C	k · 10², e/моль·мин	E, ккал/моль
Гексаметилендиамин	130	5,2	13,0	150	4,1	15,0	—	—	—
	140	6,5	—	160	7,1	—	—	—	—
	150	17,4	—	170	10,0	—	—	—	—
	160	18,8	—	180	16,7	—	—	—	—
4,4'-Диаминодифениловый эфир	190	8,6	20,0	180	4,5	21,0	210	3,8	19,6
	200	9,7	—	190	6,6	—	230	19,5	—
	210	10,0	—	200	10,1	—	250	24,7	—
	220	21,0	—	210	13,1	—	270	53,0	—
<i>n</i> -Ксилилендиамин	180	8,9	22,1	180	1,6	25,5	—	—	—
	190	19,6	—	190	2,8	—	—	—	—
	200	10,9	—	200	3,0	—	—	—	—
	210	21,6	—	210	6,7	—	—	—	—

Вопрос о реакционной способности функциональных групп ароматических мономеров и об ее изменении в ходе полiamидирования в последнее время пытаются рассматривать на количественном уровне. Кособуцкий и др. [15] сделали квантовохимический расчет для *m*- и *n*-замещенных мо-

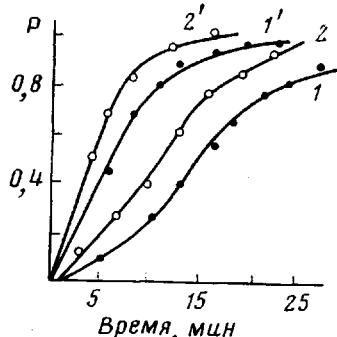


Рис. 7. Кинетические кривые поликонденсации в расплаве ω -аминоундекановой кислоты (1, 1') и ω -аминоундекановой кислоты + 50% полиундеканамида (2, 2') при 190 (1, 2) и 210° (1', 2') [13]

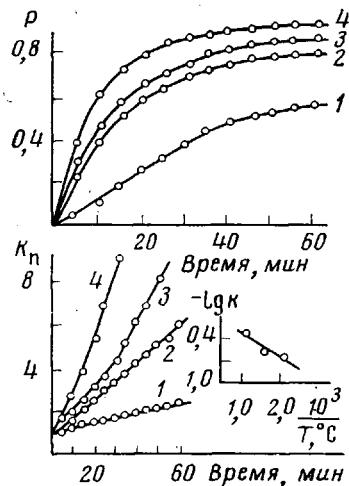
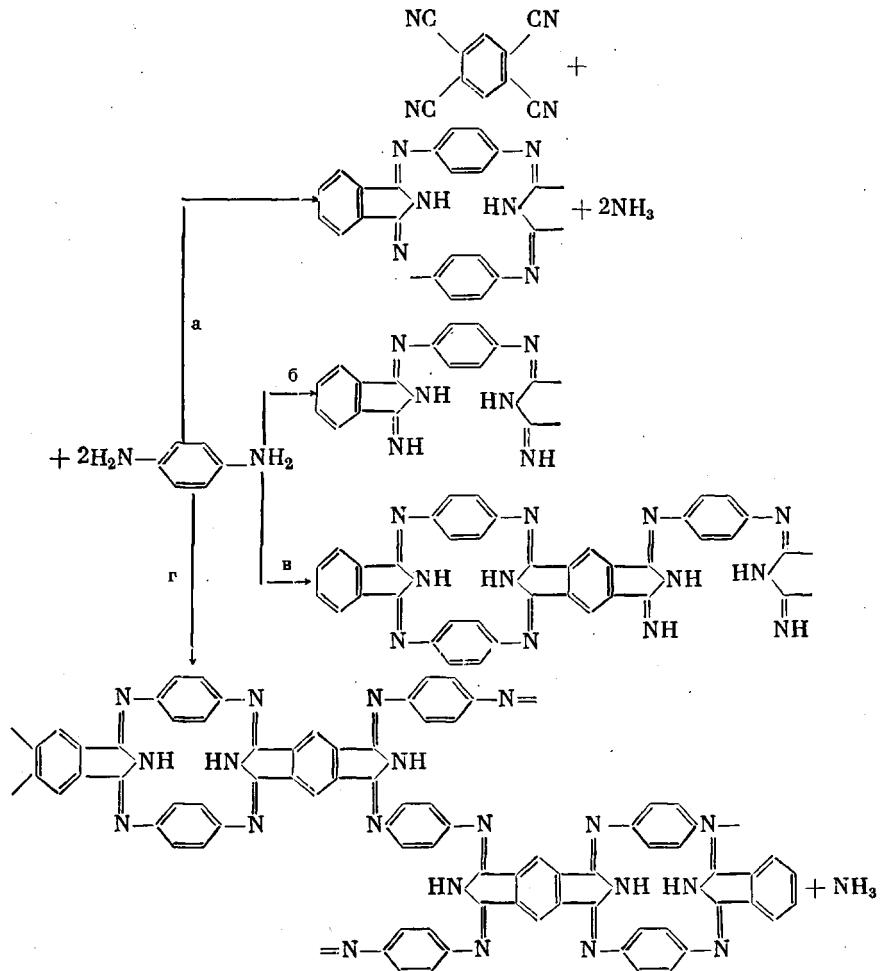


Рис. 8. Кинетические кривые поликонденсации N,N' -(6-карбоксихексаметилен)диамида грициклоценпентетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифениловым эфиром в расплаве: 1 — 210, 2 — 230, 3 — 250, 4 — 270° [14]

номеров. Согласно расчетным данным в процессе синтеза полимеров на основе *n*-фенилендиамина реакционная способность второй аминогруппы после ацилирования первой должна значительно понизиться. Дальнейшее наращивание цепи макромолекулы практически не изменяет реакционную способность аминогрупп в полимерах. Реакционная способность кислотных

групп очень мало изменяется после вступления в реакцию одной из них и последующего увеличения длины цепи молекулы. Отмечается также, что присоединение аминного фрагмента к растущей цепи энергетически более выгодно, чем кислотного. Полученные результаты находятся в соответствии с известными экспериментальными данными.

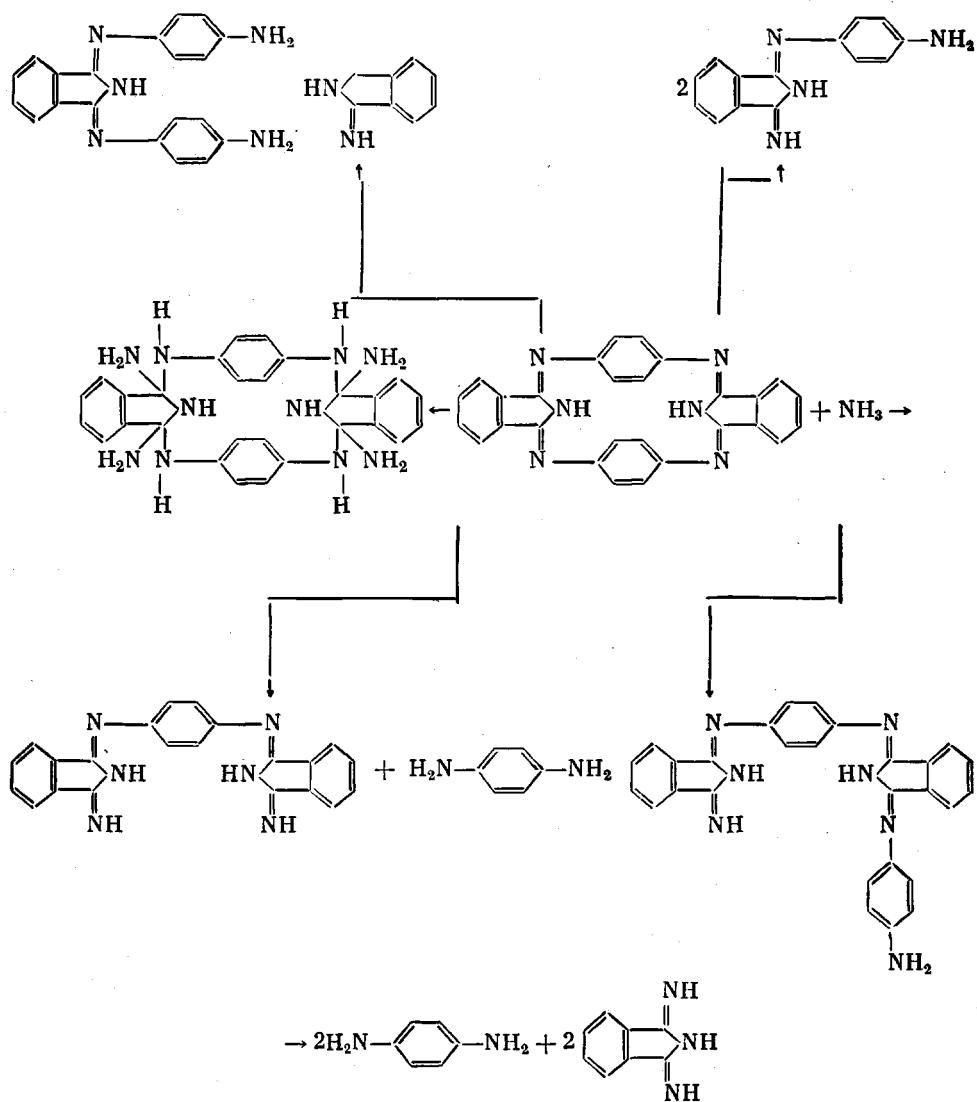
Наряду с углубленным изучением кинетики и механизма реакции равновесной поликонденсации продолжают развиваться исследования по синтезу новых полимеров с использованием этой реакции. Такого рода работы связаны в основном с применением экзотических мономеров, а также новых реакций, относящихся к равновесной поликонденсации, проводимых в необычных условиях. В этом отношении несомненный интерес представляют работы, проведенные Коршаком, Виноградовой и сотр. по синтезу полимеров с азотсодержащими макрогетероциклами в цепи (полигексазацикланов), образующихся при взаимодействии тетранитрилов с диаминами [16]. Предполагают, что поликонденсация протекает по нескольким направлениям, приводящим к полимерам различного строения



Реакцию проводят в относительно мягких условиях в среде гидроксилсодержащих растворителей, из которых наилучшим оказался фенол.

С целью изучения закономерностей поликонденсации тетранитрилов с диаминами и, в частности, для выяснения, к какому типу процессов — равновесному или неравновесному — следует отнести эту реакцию, авторы исследовали взаимодействие аммиака с макрогетероциклическим соединением на основе фталодинитрила и *n*-фенилендиамина, которое моделиру-

ет элементарное звено полигексазоциклоана [17]. Авторы предположили, что при этом возможны следующие химические превращения:



Анализ продуктов реакции показал, что аммиак, взаимодействуя с макрогетероциклом, разрушает его. При этом образуются как исходные, так и промежуточные продукты синтеза макрогетероцикла. Следовательно, реакция фталодинитрила с *n*-фенилендиамином должна быть отнесена к числу равновесных процессов.

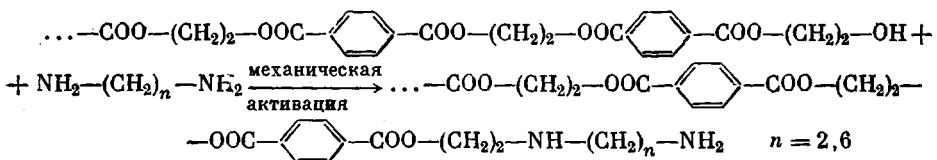
Так как реакция образования соединений, моделирующих элементарное звено полигексазоциклоана, является равновесной, можно считать, что и взаимодействие тетранитрилов тетракарбоновых кислот с диаминами должно быть отнесено к числу равновесных поликонденсационных процессов.

Заслуживает определенного внимания и цикл работ, проведенных Симонеску с сотр. [18–20], по механохимической поликонденсации ПЭТФ с различными аминами. Механохимия, как метод инициирования различных химических реакций, известна давно. Однако применение этого метода для поликонденсационных процессов описано впервые в указанных

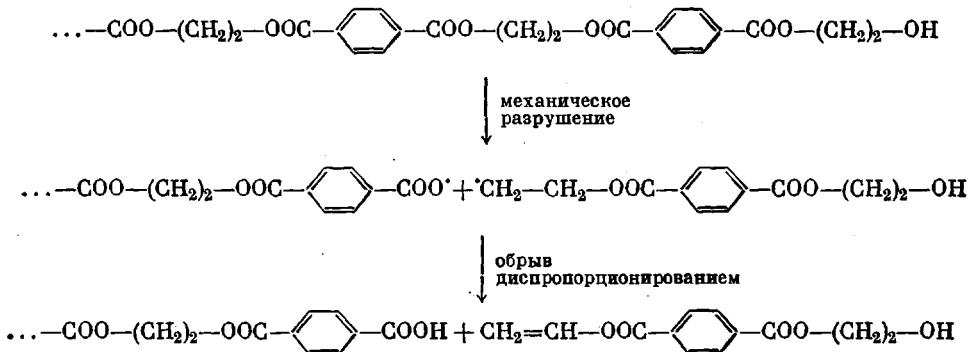
работах. Было показано, что механохимическая поликонденсация определяется механическим режимом (продолжительностью дробления, степенью заполнения аппарата, природой материала, из которого изготовлен аппарат), а также температурой, количеством и структурой использованных диаминов. Например, было показано, что в процессе механохимической поликонденсации ПЭТФ с этилендиамином по мере повышения температуры в полимере увеличивается количество химически связанного азота. Авторы отмечают, что при низких температурах ($-5 - +40^\circ$) реакция является чисто механической, в то время как при повышенных температурах не исключено влияние и термических факторов. При рассмотрении природы аминов установлено, что самыми активными являются ароматические амины, в частности *n*-фенилендиамин.

В результате механохимической поликонденсации ПЭТФ с диамином образуются два продукта — растворимый и нерастворимый полимер; их соотношение изменяется в зависимости от условий опыта.

Первоначально авторы предполагали, что образование полимера происходит в основном за счет реакции поликонденсации в условиях механохимической активации

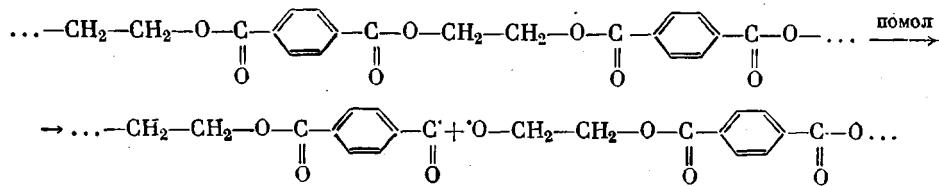


Кроме того, в результате механического воздействия может протекать разрушение макромолекулы с образованием концевых карбоксильных групп, которые затем взаимодействуют с аминогруппами

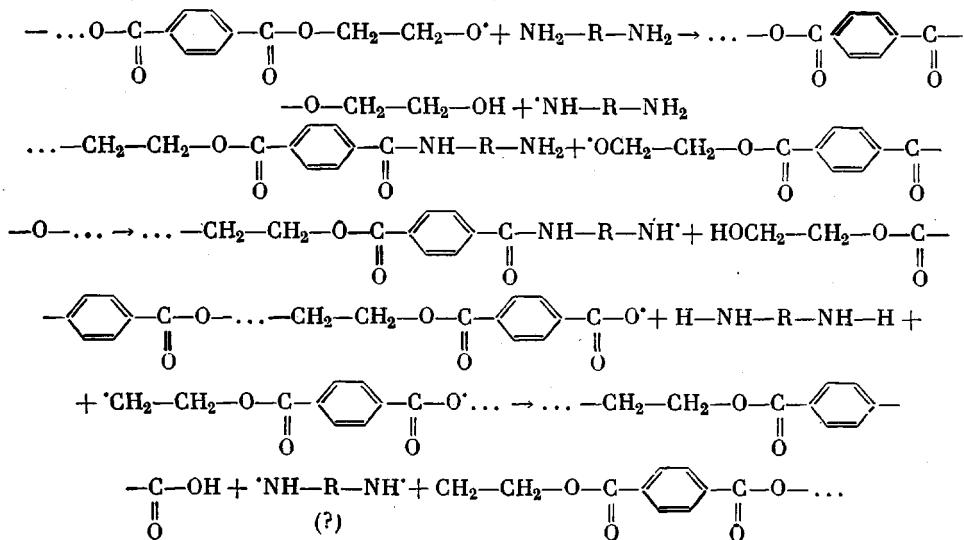


В последующих работах были проведены тщательные кинетические исследования механохимической поликонденсации и найдены интересные закономерности. На рис. 9 представлена зависимость ряда факторов от продолжительности помола, которая указывает на сложный механизм процесса. Найдено, что реакция протекает по первому порядку с энергией активации 1,12 ккал/моль. Такая энергия активации сопоставима с энергией, наблюдаемой при радикальных процессах. Поскольку известно также, что амины выступают в качестве акцепторов радикалов, было сделано предположение, что наряду с поликонденсацией возможны радикально-цепные процессы. Для доказательства этого исследовали влияние некоторых других акцепторов (фенолов, меркаптанов, кислорода, окиси азота, дифенилпикрилгидразила) при различных температуре, продолжительности реакции и соотношении исходных компонентов. Полученные данные позволили предложить схему протекающих реакций.

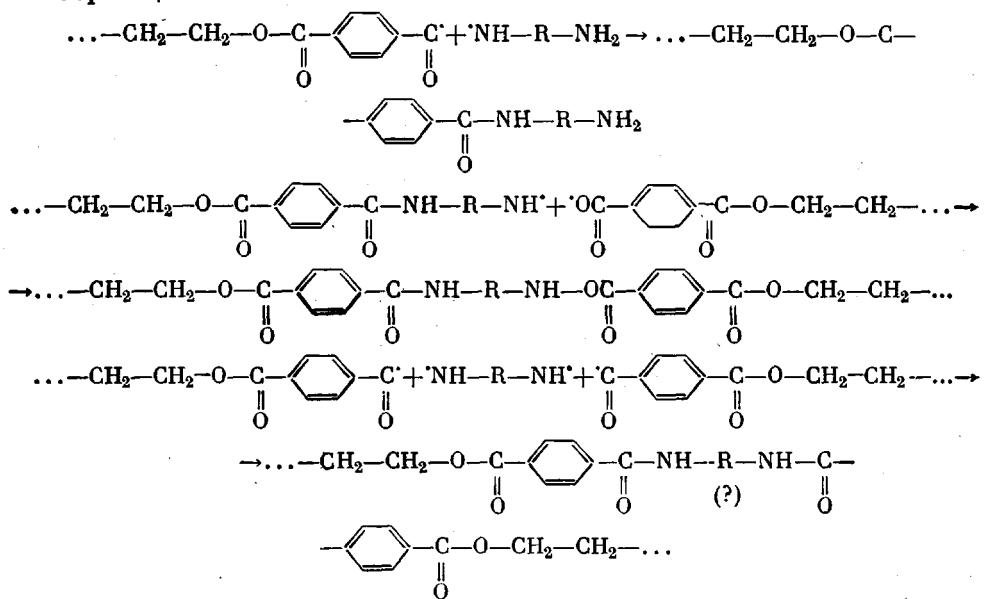
Начало роста цепи



Рост цепи



Обрыв цепи



Таким образом, фактически имеет место радикально-конденсационный процесс, приводящий к образованию сложного по составу полимерного продукта. Считают, что этот метод позволит при относительно малых энергетических затратах синтезировать практически ценные блок- и привитые сополимеры.

Интересное исследование по активации диэфиров дикарбоновых кислот в реакции поликонденсации с диаминами провел недавно Огата [21]. Ак-

тивацию диэфиров проводили введением в мономер гетероатомов и гетерогрупп, которые вступали во взаимодействие с амином на промежуточной стадии поликонденсации. Огата назвал эти процессы «активированными реакциями поликонденсации». Он рассмотрел реакции поликонденсации диаминов с диэфирами различного строения, содержащих гетерогруппы, гидроксили и гетероциклы.

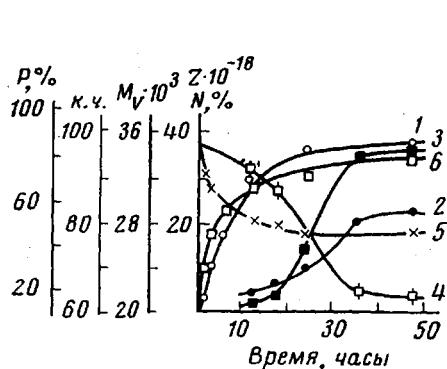


Рис. 9

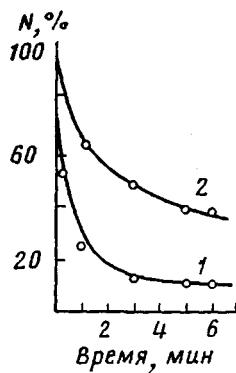
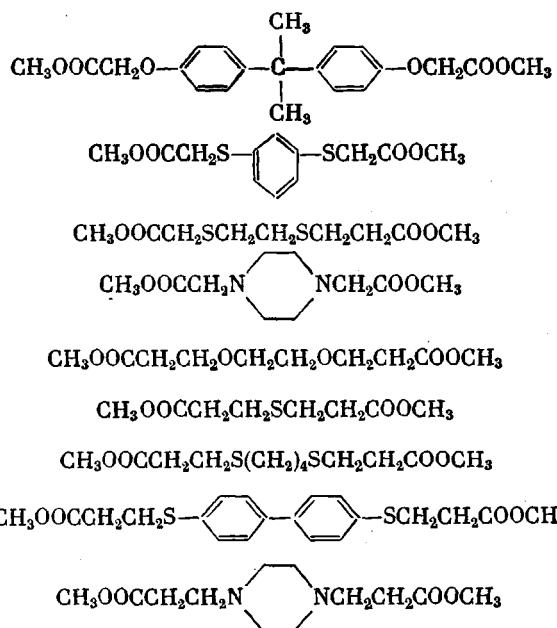


Рис. 10

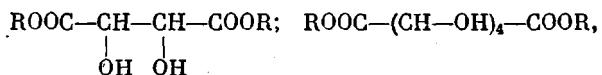
Рис. 9. Изменение количества химически связанного этилендиамина N (1); числа расщепленных связей $Z \cdot 10^{-18}$ (2); кислотного числа (к.ч.) (3); вискозиметрической молекулярной массы M_v , (4) и степени превращения в нерастворимый (5) и растворимый продукты (6) [20] от продолжительности помола

Рис. 10. Поликонденсация кислородсодержащего диэфира с гексаметилендиамином в метаноле (1) и ТГФ (2) при 30° (N — остаточное содержание амина) [21]

Диэфиры с атомом кислорода или серы в α - или β -положениях к карбонильным группам вступают в реакцию поликонденсации с диаминами в обычных растворителях (метаноле, ТГФ) уже при 30° (рис. 10). Формулы этих эфиров приведены ниже.



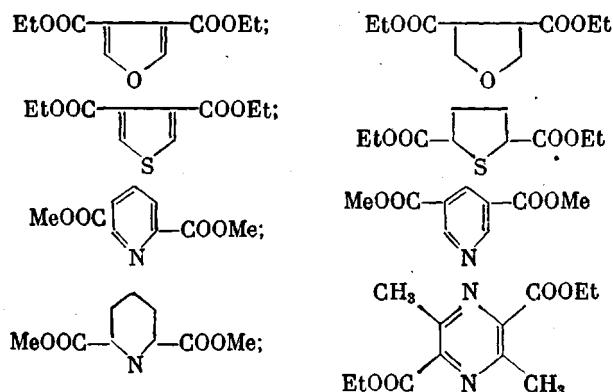
Диэфиры, содержащие гидроксильные группы (диэфиры винной или слизевой кислот)



вступают в реакцию с диаминами, образуя полииамиды со свободными гидроксильными группами.

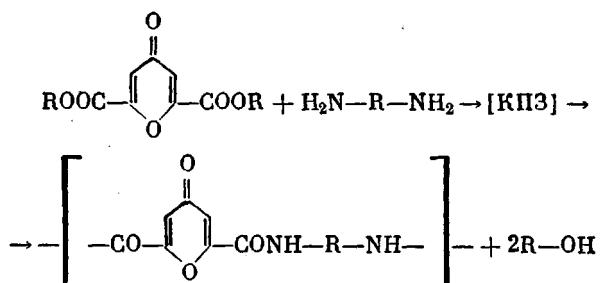
Реакционная способность диэфиров слизевой кислоты по отношению к аминам намного выше реакционной способности тартратов, поэтому на их основе даже при комнатной температуре были получены полииамиды с логарифмической вязкостью 0,4–0,5 дL/g. Полииамиды на основе тартратов, полученные в растворе, обладали низкими молекулярными массами, однако в процессе постполиконденсации этих полимеров в твердой фазе они превращались в высокомолекулярные гидрофильные волокнообразующие полииамиды. Такое явление может быть связано с образованием водородной связи между амином и гидроксилом, приводящим к повышению локальной концентрации амина в зоне реакции.

В работе [21] были исследованы также диэфиры, содержащие гетероциклы типа фурана, тиофена, пиридина или пиразина



Эти эфиры вступают в реакцию с диаминами в мягких условиях, образуя соответствующие полииамиды.

Диэфиры, содержащие 4-пироновую группу, которая является сильным акцептором электронов, образуют полииамиды при комнатной температуре, причем реакция протекает через образование промежуточных комплексов с переносом заряда (КПЗ). При смешении диэтилхолидоната с гексаметилендиамином реакционные растворы окрашиваются в красный цвет, становятся очень вязкими, а через несколько часов начинается высаждение полимера

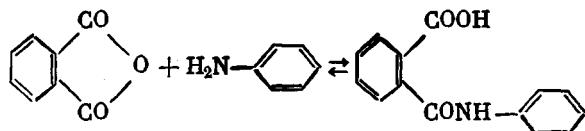


В последние годы широкое распространение получила реакция диангиидридов тетракарбоновых кислот с диаминами, которая приводит к высокотермостойким полиимидам. Постоянный интерес исследователей к этой

реакции обусловлен не только синтезом практически ценных конечных продуктов, но и рядом интересных особенностей самой реакции. Долгое время вопрос об отнесении ее к равновесной или неравновесной поликонденсации оставался дискуссионным. Коршак и Виноградова считают, что правильнее относить ее к равновесной поликонденсации [1].

Недавно работами Праведникова, Кардаша и Ардашникова экспериментально доказан равновесный характер реакции ацилирования аминов ангидридами кислот [22]. Для исследования они использовали ИК-спектроскопию, определяя интенсивность полосы поглощения 1848 cm^{-1} , характерной для ангидридных групп.

Авторы показали, что при взаимодействии модельных соединений (фталевый ангидрид + анилин) в ацетонитриле реакция не достигает 100%-ной конверсии. Кроме того, было обнаружено, что *o*-карбоксибензанилид при растворении в ацетонитриле и ТГФ диссоциирует в определенной степени на фталевый ангидрид и анилин. Эти результаты указывают на равновесный характер реакции

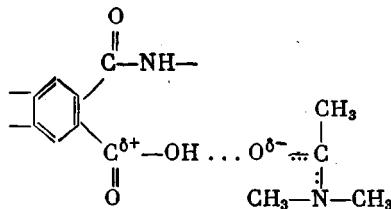


Из табл. 4, в которой представлены термодинамические характеристики реакции ароматических аминов с ангидридами кислот в различных растворителях, видно, что константа равновесия зависит от строения исходных реагентов. Так, если реакция фталевого ангидрида с *n*-нитроанилином и пиromеллитового диангидрида с 4,4'-диаминооктафтордифениловым эфиром при 40° практически не протекает, то равновесие в системах фталевый ангидрид — анилин и пиromеллитовый диангидрид — *m*- или *n*-фенилендиамин в тех же условиях сильно сдвинуто в сторону образования *o*-карбоксиамидов.

Сравнение константы равновесия рассматриваемой реакции в различных растворителях показывает, что с увеличением основности растворителя равновесие сдвигается вправо. Так, при переходе от ацетонитрила к ТГФ константа равновесия увеличивается почти в 10 раз, а в ДМСО или ДМАА ее величина возрастает до значений, превышающих чувствительность ИК-спектроскопического метода исследования.

На основании проведенного исследования авторы делают вывод о том, что равновесный характер поликонденсации пиromеллитового диангидрида с ароматическими диаминами оказывает влияние на молекулярную массу полiamидокислот как в процессе синтеза, так и при их хранении и термической циклизации в полимиды.

Для *o*-карбоксиамидов в твердом состоянии характерно наличие внутримолекулярных водородных связей, в то время как в растворах преобладает ассоциация карбоксильных групп с молекулами растворителя. Это подтверждается работой [23], где показана возможность существования ДМАА в ионизированной форме, что способствует взаимодействию растворителя с карбоксильной группой полiamидокислоты



Кроме указанных выше взаимодействий в растворах полiamидокислот уже при 20° происходит медленная внутримолекулярная имидизация, рез-

Таблица 4

Термодинамические характеристики реакции ароматических аминов с ангидридами кислот в различных растворителях [22]

Ангидрид кислоты	Амин	pKa амина	Растворитель	Диэлектрическая постоянная растворителя	-pKa растворителя	-ΔH, ккал/моль	k при 40°, л/моль	ΔF, ккал/моль	ΔS, э. ед.
Фталевой	Анилин	4,60	Ацетонитрил	37,4	10,13	11,5±0,5	1,970	4,73	21,6
	»	4,60	Метилэтилкетон	18,5	7,20	11,5±0,5	2 550	4,90	21,1
	»	4,60	ТГФ	7,4	2,08	13,0±0,5	17 600	6,10	22,0
	»	4,60	ДМАА	36,7	0,19	—	10 ⁵	—	—
	»	4,60	ДМСО	48,9	0,00	—	10 ⁵	—	—
	n-Нитроанилин	0,99	Ацетонитрил	37,4	10,13	—	0	—	—
	n-Толuidин	5,03	ТГФ	7,4	2,08	—	33 700	—	—
	n-Азизидин	5,40	»	7,4	2,08	—	10 ⁵	—	—
Пиромеллитовой	N,N'-Диметил-n-фенилендиамин	6,59	»	7,4	2,08	—	10 ⁵	—	—
	4,4'-Дiamинооктафтордифениловый эфир	—	ДМАА	36,7	0,19	—	0	—	—
	4,4'-Дiamинодифениловый эфир	—	»	36,7	0,19	—	10 ⁵	—	—

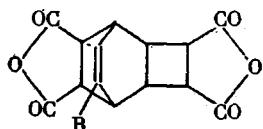
Таблица 5

Кинетические параметры взаимодействия ангидридов трициклодецентетракарбоновой (I) и бициклооктандикарбоновой (II) кислот с диаминодифениловым эфиром (c_0 в ДМФ 0,086 л/моль) [30]

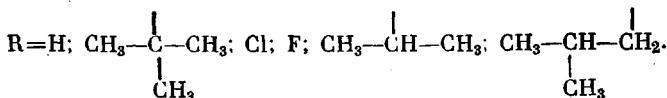
T, °C	I					II		
	$k_1 \cdot 10^2$, л/моль·сек	$\tau_{0,5}$, сек.		$k_2 \cdot 10^3$, л/моль·сек	E_{11} , ккал/моль (A ₁)	E_{22} , ккал/моль (A ₂)	$k \cdot 10^3$, л/моль·сек	E , ккал/моль (A)
		вычислено	найдено					
5	1,28	840	600	2,26	9,6±0,5	7,3±0,5	—	7,2±0,5
15	2,20	520	720	3,32	4,36·10 ⁵	1,22·10 ³	—	(1,04·10 ²)
25	4,15	280	420	4,18			0,46	
35	6,22	190	240	7,23			0,86	
45	11,90	100	120	11,15			1,45	
65	24,50	48	50	22,40			1,86	

ко ускоряющаяся при повышении температуры [24]. Кинетические и термодинамические параметры этой реакции в интервале температур 20–120° составляют: $E=23,2$ ккал/моль; $A=4 \cdot 10^8$; $\Delta H=22,6 \pm 1$ ккал/моль; $\Delta S=-21 \pm 3$ кал/моль·град.

Отмеченные особенности реакции образования полiamидокислот были подтверждены на мономерах различного строения. Так, исследованы диангидриды алициклических тетракарбоновых кислот, которые образуются с высоким выходом (~80%) по реакции Дильса — Альдера из ароматических углеводородов и малеинового ангидрида в присутствии сенсибилизаторов [25–28]. Такие диангидриды имеют формулу



где



Кинетику взаимодействия диангидридов алициклических тетракарбоновых кислот с различными диаминами изучали методами ИК-спектроскопии и калориметрии [29–31]. На рис. 11 показаны линейные анаморфозы

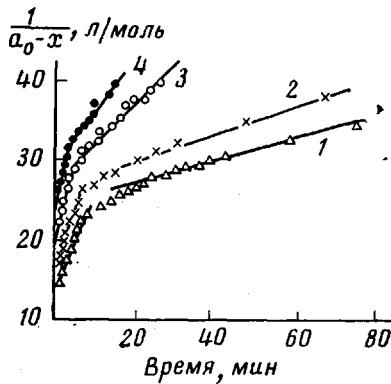


Рис. 11

Рис. 11. Зависимость $1/(a_0 - x)$ от времени для реакции АБ с ДАДФЭ в среде ДМФ: 1 – 25, 2 – 35, 3 – 45, 4 – 60° [30]

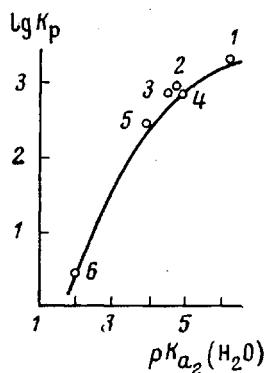


Рис. 12

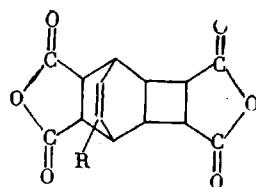
Рис. 12. Зависимость константы равновесия от основности диаминов: 1 – *n*-ФДА; 2 – ДАДФЭ; 3 – ДАДФМ; 4 – *m*-ФДА; 5 – ДАДФС; 6 – ДАДФСН [31]

кинетических кривых, полученных при ИК-спектроскопическом исследовании поликонденсации диангидрида трициклодецентетракарбоновой кислоты (АБ) с 4,4'-диаминодифениловым эфиrom (ДАДФЭ). На кривой можно выделить прямолинейный участок, соответствующий быстрой стадии процесса, переходную область и прямолинейный участок, соответствующий медленной стадии процесса. Переходная область на кривых в первом приближении соответствует 50%-ному превращению ангидридных групп. Полученные кинетические параметры представлены в табл. 5.

Представленные в табл. 5 данные свидетельствуют о том, что диангидриды алициклических тетракарбоновых кислот по реакционной способности уступают пиromеллитовому диангидриду в реакции с ДАДФЭ (константа скорости и энергия активации последней реакции соответственно равны

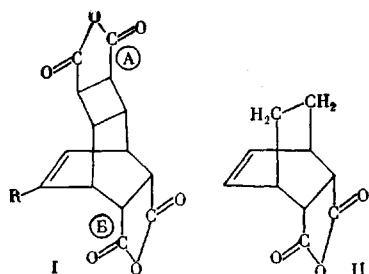
Таблица 6

Кинетические параметры взаимодействия ДАДФЭ с диангидридами трициклоцентетракарбоновых кислот [31]



R в диангидриде	K_p	$k_1 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^3$
		л/моль·сек	л/моль·сек
-H	807	2,64	4,10
-Cl	6600	4,81	27,80
-F	9700	4,26	22,10
$\begin{array}{c} \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	139	2,41	0,79
$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	121	3,26	1,44
$\begin{array}{c} \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	274	3,14	1,86

5,0 л/моль·сек и 1,6 ккал/моль). Кроме того, для диангидрида трициклоцентетракарбоновой кислоты наблюдается значительное уменьшение константы скорости после 50%-ной конверсии ангидридных групп и k_1 примерно на порядок больше k_2 во всем интервале температур. Это может быть обусловлено различной реакционной способностью ангидридных циклов А и Б в несимметричном диангидриде алициклической тетракарбоновой кислоты (I)



Для проверки этого предположения было проведено исследование кинетики взаимодействия ДАДФЭ с ангидридом бициклооктандикарбоновой кислоты (II), моделирующим фрагмент Б алициклического диангидрида. Оказалось, что значения констант скорости для модельного соединения меньше, чем для медленной стадии реакции диангидрида, а энергии активации практически совпадают (табл. 2). Исходя из этих данных, можно заключить, что медленная стадия реакции диангидрида алициклической тетракарбоновой кислоты с диамином обусловлена взаимодействием по ангидридному циклу Б [30].

В дальнейшем [31] сочетанием методов изотермической калориметрии и ИК-спектроскопии изучена реакция образования полиамидокислот поликонденсацией диангидридов алициклических тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами в растворе ДМФ при 25°. В качестве объектов

исследования использованы следующие мономеры: диангидрид трициклодецентетракарбоновой кислоты, его 7-хлор- (АХБ), фтор- (АФБ), трет. бутил- (АТББ), изобутил- (АИББ), изопропил- (АИПБ) производные. В качестве диаминов были выбраны: *n*- и *m*-фенилендиамины (*n*-ФДА, *m*-ФДА), ДАДФЭ, диаминодифенилметан (ДАДФМ), диаминодифенилсульфид (ДАДФС), диаминодифенилсульфон (ДАДФСН). Во всех опытах контролировали глубину превращения диангидрида. Установлено, что взаимодействие ангидридов алициклических тетракарбоновых кислот с различными ароматическими диаминами подчиняется всем основным закономерностям реакции ацилирования.

Подтвержден равновесный характер взаимодействия алициклических диангидридов с аминами — во многих случаях константа равновесия лежит в пределах 10^2 — 10^3 (табл. 6).

При замене ДАДФЭ в реакции с диангидридом трициклодецентетракарбоновой кислоты на диамин с большей или меньшей основностью изменяются величины как первой, так и второй констант скорости реакции. Установлена зависимость термодинамических параметров и констант скорости обеих реакций от первой и второй констант ионизации диамина. Диамины по убыванию константы скорости и константы равновесия располагаются в ряд: *n*-ФДА>*m*-ФДА>ДАДФЭ>ДАДФМ>ДАДФС>>ДАДФСН (рис. 12).

Таким образом, реакцию поликонденсации диангидридов алициклических тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами затрудняет экранирующий эффект эндоэтиленовой группы и заместителя в ней, особенно если заместитель наряду с большой склонностью к стерическому взаимодействию имеет сильную электронодонорную способность (трет. бутил).

Относительную реакционную способность мономеров можно оценить также при совместной поликонденсации по содержанию фрагментов сомономеров в полимере. В работе [32] приведены результаты определения относительной реакционной способности пиromеллитового диангидрида, диангидрида трициклодецентетракарбоновой кислоты и его производных с заместителями у двойной связи (фтор, хлор, изопропил) при совместной поликонденсации их с 4,4'-диаминодифенилоксидом. Состав сополиамидокислот определяли, исходя из спектров ЯМР высокого разрешения.

На рис. 13 приведена зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси мономеров для всех исследованных систем. Из рисунка видно, что при взаимодействии пиromеллитового диангидрида (ПМДА) и алициклических диангидридов с ДАДФЭ сополимеры во всех случаях обогащены фрагментами ПМДА. Причем, если разница в составах сополимеров и исходной смеси в случае использования АФБ и ПМДА незначительная (кривая 3), то для системы АИПБ + ПМДА эта разница в составах увеличивается (кривая 4).

Для каждого состава исходной смеси сомономеров по дифференциальному уравнению состава сополимеров определяли константы сополиконденсации, которые для исследованных пар диангидридов имели следующие значения: ПМДА + АФБ = 1,21; ПМДА + АХБ = 1,60; ПМДА + АБ = 1,71; ПМДА + АИПБ = 2,28. Сравнение найденных констант позволяет расположить исследованные диангидриды по убыванию их активности при взаимодействии с ДАДФЭ в следующий ряд: ПМДА > АФБ > АХБ > АБ > > АИПБ. Аналогичный ряд уменьшения реакционной способности диангидридов получен и на основе кинетических исследований.

Как следует из кинетических данных, реакционная способность алициклических диангидридов на несколько порядков ниже реакционной способности пиromеллитового диангидрида. Кроме того, было показано [33], что алициклические диангидриды довольно активно реагируют с обычно используемыми растворителями (ДМАА, ДМФ и ДМСО) с образованием комплексных соединений, которые оказывают влияние на скорость поликонденсации. На рис. 14 показана зависимость приведенной

вязкости полиамидокислоты на основе АБ и ДАДФЭ, а также полиамидокислот, полученных взаимодействием ДАДФЭ и комплексов АБ с ДМСО, ДМАА и ДМФ. Из рисунка видно, что при использовании свободного диангидрида наблюдается более быстрый рост приведенной вязкости, чем в случае его комплексов с указанными растворителями.

Относительно низкая реакционная способность алициклических ангидридов и их склонность к комплексообразованию с растворителями являются причиной того, что при синтезе полиамидокислот на их основе в обычных условиях характеристическая вязкость не превышает 1,0 дл/г

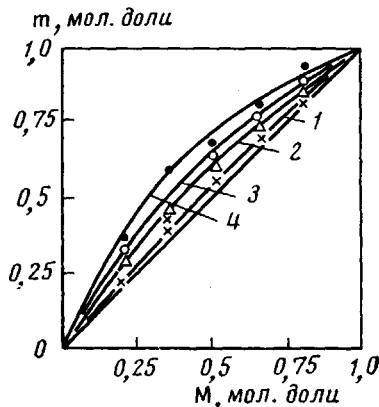


Рис. 13

Рис. 13. Зависимость состава сополиамидокислот m от состава исходной смеси M : 1 – ПМДА+АБ; 2 – ПМДА+АХБ; 3 – ПМДА+АФБ; 4 – ПМДА+АИПБ [32]

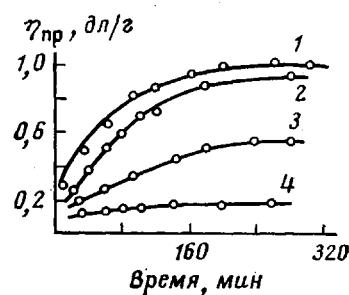


Рис. 14

Рис. 14. Зависимость приведенной вязкости полиамидокислоты (в растворе в ДМСО, 20°) на основе ДАДФЭ и АБ (1) и его комплексов с ДМСО (2), ДМАА (3) и ДМФ (4) от продолжительности реакции при 30° [33]

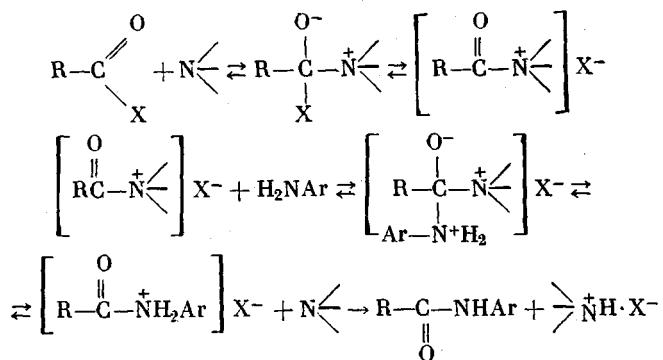
(в растворе в ДМСО, 20°). В связи с этими были предприняты поиски новых способов синтеза и активации исходных диангидридов.

Было показано, что при взаимодействии АБ с ДАДФЭ в растворителях фенольного типа при постепенном подъеме температуры от комнатной до кипения образуется вязкий раствор полииамида, который остается гомогенным на протяжении всего опыта. В этом случае наряду с поликонденсацией протекает полиликлогидратация. Полученный полиимид имел $[\eta]_{\text{дмсо}} = 0,6-0,7 \text{ дл/г}$, был растворим не только в фенолах, но и в ДМАА, ДМСО и ДМФ. Если реакцию проводить в фенолах с добавлением третичных аминов (триметил-, тритил-, трибутиламины), то в этом случае молекулярная масса образующегося полииамида резко возрастает, и $[\eta]_{\text{дмсо}}$ достигает величины 2,0–4,0 дл/г. Полученный полимер хорошо растворим во всех указанных выше растворителях, причем его характеристическая вязкость не изменяется после переосаждения. Величина $[\eta]$ в значительной степени зависит от природы растворителя и третичного амина, от концентрации мономеров в растворе.

Надо заметить, что не только сильноосновные третичные амины оказывают активирующее влияние на процесс образования полиимидов. На рис. 15 показана зависимость приведенной вязкости полииамида в присутствии трифениламина, являющегося фактически нейтральным веществом. В этом случае также наблюдается значительный рост молекулярной массы полииамида.

Ряд авторов [34] при изучении реакции ацилирования ариламинов ангидридами и галогенангидридами карбоновых кислот в инертных растворителях отмечает, что третичные амины являются N-нуклеофильными

катализаторами действия третичных аминов с участием ациламмониевого катиона



Конечно, нельзя полностью переносить данную схему на реакцию ацилирования в растворе в феноле, который может активно взаимодействовать как с исходными диангидридами и диаминами, так и с третичными аминами. Однако эту схему можно принять в качестве рабочей гипотезы для объяснения активирующего влияния третичных аминов при образовании полииамидокислот.

Поскольку полиимиды, полученные на основе алициклических диангидридов, оказались растворимыми, удалось провести исследование свойств их растворов, а также определить ММР. На рис. 16 представлены интегральная и дифференциальная кривые ММР для полиимida, полученного

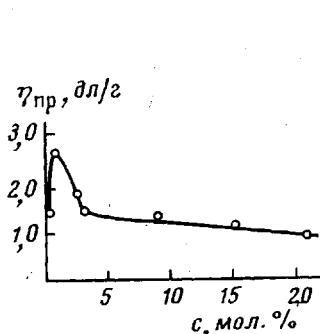


Рис. 15. Зависимость приведенной вязкости полиимida из АБ и ДАДФЭ от концентрации трифениламина

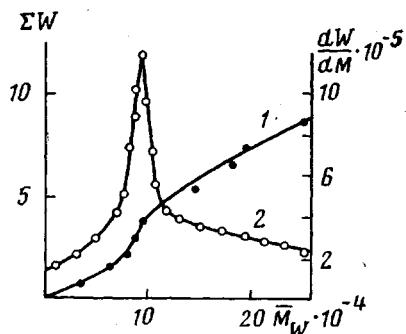


Рис. 16. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые ММР для полиимida на основе АБ и ДАДФЭ

взаимодействием АБ с ДАДФЭ в присутствии трифениламина, из которых следует довольно узкое распределение по молекулярным массам.

Полученные данные были использованы для определения констант K и a в уравнении Марка — Куна — Хаувинка:

$$[\eta] = 9,42 \cdot 10^{-4} M^{0,61}$$

Величина \bar{M}_w , найденная экспериментально, достигала 250 000.

В заключение можно отметить, что исследования в области равновесной поликонденсации в настоящее время развиваются по трем направлениям.

1. Исследование механизма классических реакций равновесной поликонденсации с привлечением новых инструментальных методов, что позволяет уточнить основополагающие принципы этой реакции. Хотя имеются

достаточно интересные результаты, однако, необходимо заметить, что в литературе нет завершенных исследований каждой стадии реакции в количественном отношении, позволяющих создать общую теорию процесса равновесной поликонденсации.

2. Привлечение новых мономеров и разработка новых методов равновесной поликонденсации для осуществления реакции в контролируемых условиях и создания новых полимерных материалов. В этом отношении, на наш взгляд, одним из перспективных направлений является исследование поликонденсации мономеров с «активированными» функциональными группами. Такой подход позволяет регулировать реакционную способность мономеров, а значит контролировать весь процесс образования макромолекулы.

3. Исследование возможности изменения и регулирования реакционной способности функциональных групп мономеров за счет добавления различных активаторов и катализаторов поликонденсации. Предварительные результаты показывают широкую возможность регулирования этим методом не только молекулярной массы полимеров, но и их строения и структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Равновесная поликонденсация, «Наука», 1968, стр. 15.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Неравновесная поликонденсация, «Наука», 1972, стр. 11.
3. Б. А. Жубанов, Введение в химию поликонденсационных процессов, Алма-Ата, 1974, стр. 5.
4. D. H. Solomon, Step-Growth Polymerizations., Ch. I. Polyesterification, Melbourne, 1972.
- 4a. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 61, 3337, 1939; 62, 2261, 1970.
5. S. D. Hamman, D. H. Solomon, J. D. Swift, J. Macromolec. Sci., A2, 153, 1968.
6. C. M. Fontan, J. Polymer Sci., 6, A-1, 2343, 1968.
7. L. A. Utracui, J. Polymer Sci., 10, A-1, 2115, 1972.
8. I. Vancso-Szmerczanyi, E. Makay-Bödy, E. Szabo-Rethy, P. Hirschberg, J. Polymer Sci., 8, A-1, 2861, 1970.
9. Б. А. Жубанов, Л. В. Павлетеңко, Симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, стр. 448.
10. Б. А. Жубанов, С. Р. Рағиков, Л. В. Павлетеңко, Л. Б. Рухина, Изв. АН КазССР, серия химич., 1967, № 4, 71.
11. Б. А. Жубанов, Сб. Мономеры и полимеры, Алма-Ата, 1967, ч. 1.
12. Б. А. Жубанов, Докторская диссертация, Ташкент, ТГУ, 1967.
13. Б. А. Жубанов, С. Р. Рағиков, Л. В. Пивоварова, Л. В. Ким, Л. Б. Рухина, Высокомолек. соед., A12, 2326, 1970.
14. Б. А. Жубанов, С. А. Машкевич, М. Б. Леонова, Г. И. Бойко, Изв. АН КазССР, серия химич., 1972, № 3, 14.
15. Б. А. Кособуцкий, В. К. Беляков, С. Г. Туманов, Сб. Кvantовая химия, Кишинев, 1975, стр. 95.
16. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. А. Силинг, Л. А. Федотова, Докл. АН СССР, 195, 1113, 1970.
17. С. В. Виноградова, С. А. Силинг, В. П. Соловьев, В. В. Коршак, Ж. органич. химии, 10, 2437, 1974.
18. U. C. Oprea, C. Neguleanu, C. Simionescu, Makromolek. Chem., 126, 217, 1969.
19. C. Simionescu, C. Vasiliu-Oprea, C. Neguleanu, Bull. Inst. politehn. Iasi, 15, № 3-4, II/45, 1969.
20. C. Neguleanu, C. V. Oprea, C. Simionescu, Makromolek. Chem., 175, 371, 1974.
21. N. Ogata, Polymer Preprints, 17, 151, 1976.
22. А. Н. Ардашников, Й. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A13, 1863, 1971.
23. В. М. Федына, Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Вісник Львівського політехн. ін-та, 1974, № 82, стр. 133.
24. А. И. Кольцов, Н. Г. Бельникович, В. М. Денисов, Л. Н. Коржавин, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, Высокомолек. соед., A16, 2506, 1974.
25. Б. А. Жубанов, С. Р. Рағиков, О. А. Алмабеков, В. П. Деревянченко, Изв. АН КазССР, серия химич., 1968, № 6, 51.
26. Б. А. Жубанов, О. А. Алмабеков, Ж. М. Исмаилова, Изв. АН КазССР, серия химич., 1974, № 5, 49.
27. Б. А. Жубанов, Г. И. Бойко, О. А. Алмабеков, Д. К. Салтыбаев, Acta chim. Acad. Sci. Hung., 81, 323, 1974.

28. Б. А. Жубанов, О. А. Алмабеков, Н. Ю. Шпильман, В. Д. Кравцова, Ж. М. Исмайлова, Доклад на втором Всесоюзном совещании по фотохимии, Сухуми, 1974.
29. Б. А. Жубанов, П. Е. Мессерле, В. А. Соломин, С. Р. Рафиков, Докл. АН СССР, 220, 362, 1975.
30. Б. А. Жубанов, П. Е. Мессерле, В. А. Соломин, Высокомолек. соед., Б17, 360, 1975.
31. П. Е. Мессерле, В. А. Соломин, Б. А. Жубанов, В. Д. Моисеев, Н. Г. Авегисян, II Всесоюзная конференция по термодинамике органических соединений, Горький, 1976, стр. 76.
32. Б. А. Жубанов, Л. Б. Рухина, П. Е. Мессерле, Высокомолек. соед., Б18, 544, 1976.
33. Б. А. Жубанов, Г. И. Бойко, Высокомолек. соед., Б15, 554, 1973.
34. Л. М. Литвиненко, А. И. Кириченко, Ж. общ. химии, 38, 1025, 1972.

ADVANCES IN EQUILIBRIUM POLYCONDENSATION

Zhubanov B. A.

Review

Summary

The main features of equilibrium polycondensation are considered as exemplified by formation of different classes of polymers. Some modern trends in the research in equilibrium polycondensation are discussed and the principal directions of further studies in this field are pointed out.
