

О ЗАКОНОМЕРНОСТИХ СИНТЕЗА ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ  
СОПОЛИМЕРОВ В ГЕТЕРОФАЗНОЙ СИСТЕМЕ

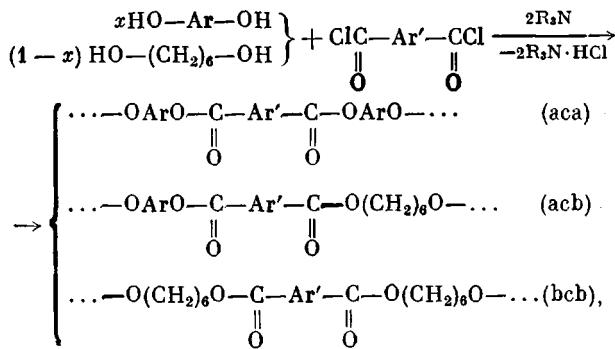
*Кориак В. В., Виноградова С. В., Васнев В. А.,  
Гогиашвили Т. М., Слоним И. Я., Урман Я. Г.,  
Булат А. Х.*

На примере акцепторно-катализитической сополиэтерификации дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот с бисфенолом и гексаметиленгликолем в присутствии третичных аминов изучено влияние строения сомономеров, интермономеров и триалкиламинов на состав и микроструктуру сополимеров, получаемых неравновесной сополиконденсацией в гетерофазных системах. Показано, что гетерофазные условия процесса нивелируют влияние относительной активности сомономеров (диолов) на длину образующихся блоков. Найдено, что строение использованных интермономеров и триалкиламинов не оказывает заметного влияния на микроструктуру сополимеров, образующихся в условиях гетерофазной сополиконденсации. Установлено, что использование анионитов различного типа позволяет в нужном направлении изменять микроструктуру образующихся сополимеров.

Согласно распространенной в настоящее время точке зрения, важным фактором, влияющим на состав и строение сополимеров, получаемых неравновесной сополиконденсацией в растворе, является большее или меньшее различие в реакционной способности сомономеров [1–3]. В условиях гомофазной одностадийной акцепторно-катализитической сополиэтерификации такое различие является необходимым фактором для формирования сополимеров блочного строения [1].

Цель настоящей работы — изучение влияния строения исходных соединений на состав и микроструктуру (строение) сополимеров, получаемых неравновесной сополиконденсацией в гетерофазных системах.

В качестве объекта исследования были выбраны сложные сополиэфиры, получаемые акцепторно-катализитической сополиэтерификацией дихлорангидрида тере- или изофталевой кислот (интермономер) с бисфенолом и гексаметиленгликолем (сомономеры) в присутствии третичных аминов



где  $0 < x < 1$ ; HO-Ar-OH-бисфенол (см. в табл. 1);  $\text{Ar}'=\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}$  или  $\text{---}\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{---}$

$\text{R}=(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}, (\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}$ , аниониты.

Гетерофазность системы создавалась как за счет выпадения образующихся сополимеров из реакционного раствора, так и за счет нерастворимости третичных аминов (аниониты).

Исходные соединения и растворители очищали по описанным методикам; их константы соответствовали литературным данным.

Относительные активности (константы сополиконденсации  $r$ ) сомономеров определяли в реакции с хлорангидридом монофенилового эфира терефталевой кислоты, проводимой в среде ацетона при  $30^\circ$  в присутствии триэтиламина. Мольное соотношение образующихся диарил- и арилалкилтерефталатов определяли методом ЯМР- $^1\text{H}$  (точность метода  $\pm 10\%$ ). Расчет констант сополиконденсации проводили по уравнению Беста – Штрайхмана [1]. Предварительными опытами было установлено, что при мольном соотношении бисфенола, гексаметиленгликоля, хлорангидрида (концентрация 0,1 моль/л) и триэтиламина, равном 1 : 1 : 1 : 3, избыточное количество диолов, в том числе бисфенола, не влияет на величину  $r$ .

Таблица 1

**Влияние относительной реакционной способности диолов на состав и строение сополиэфиров, полученных одностадийной сополиконденсацией (метод Б) дихлорангидрида терефталевой кислоты с бисфенолом и гексаметиленгликолем**

Бисфенол *	$r$	Выход сополиэфира, %	$\eta_{\text{пр}}^{\text{тетрахлорэтан}}$ , л/кг	$N_{\text{ac}}$	$N_{\text{bc}}$	$\bar{n}_{\text{ac}}$	$\bar{n}_{\text{bc}}$	$K_m$
Ацетон : <i>n</i> -гептан (50 : 50 об. %)								
Диметилдиан	11,2	93	31	0,47	0,53	1,3	1,5	1,40
Диан	12,7	94	24	0,48	0,52	1,3	1,4	1,43
Фенолфталеин	14,5	96	32	0,53	0,47	2,0	1,8	1,07
Бис-(4-оксифенил)-2,2-гексафторпропан(гексафтордиан)	22,6	88	22	0,48	0,52	1,5	1,6	1,31
Дихлордиан	30,1	95	29	0,53	0,47	1,7	1,5	1,26
Ацетон : <i>n</i> -гептан (25 : 75 об. %)								
Диметилдиан	11,2	97	37	0,47	0,53	1,4	1,6	1,33
Диан	12,7	98	27	0,52	0,48	1,7	1,6	1,24
Фенолфталеин	14,5	85	29	0,46	0,54	1,8	2,2	0,99
Гексафтордиан	22,6	95	22	0,50	0,50	1,8	1,8	1,14
Дихлордиан	30,1	98	41	0,52	0,48	1,9	1,8	1,07

\* По литературным данным  $pK_i$  бисфенолов в изопропиловом спирте равны 6,36 (бис-(4-окси-3-метил)-2,2-пропан(диметилдиан)); 5,92 (бис-(4-оксифенил)-2,2-пропан(диан)); 4,82 фенолфталеин и 4,40 (дихлордиан) [5].

В качестве примера приведена методика определения  $r$  для бис-(4-окси-3-хлорфенил)-2,2-пропана (дихлордиана) и гексаметиленгликоля. При  $30^\circ$  в 6,24 мл ацетона при перемешивании на магнитной мешалке растворили 0,1853 г (0,00062 моля) дихлордиана, 0,0736 г (0,00062 моля) гексаметиленгликоля и 0,1626 г (0,00062 моля) хлорангидрида монофенилового эфира терефталевой кислоты, после чего в течение 1–2 ч добавили 0,27 мл (0,00186 моля) триэтиламина. Через 1 ч реакционный раствор отфильтровали от солянокислого триэтиламина, в вакууме 1,4–2 кПа в инертной атмосфере упарили ацетон, а оставшийся продукт растворили в диоксане. Анализ диоксанового раствора методом ЯМР- $^1\text{H}$  показал, что соотношение диарил- и арилалкилтерефталатов в ней составляет 22,5, что соответствует  $r=30,1$ .

Сополиконденсацию проводили при  $30^\circ$  в одну стадию в течение 1 ч, используя две последовательности введения исходных соединений в сферу реакции [4]. По первому способу к раствору диолов и дихлорангидрида дикарбоновой кислоты быстро (в течение 1–2 с) добавляли третичный амин (метод Б). По второму способу в раствор диолов и третичного амина в течение 15 мин вводили раствор дихлорангидрида (метод А), используя для этой цели в качестве автоматического дозатора микронасос типа МС-706 (ЧССР). Мольное соотношение бисфенола, гексаметиленгликоля, дихлорангидрида и триэтиламина 0,5 : 0,5 : 1 : 3.

Пример проведения сополиконденсации в присутствии анионитов. При  $30^\circ$  растворили в 16,7 мл дихлорэтана 0,745 г (0,0025 моля) дихлордиана, 0,296 г (0,0025 моля) гексаметиленгликоля, 1,016 г (0,0050 моля) дихлорангидрида терефталевой кислоты и при перемешивании добавили 0,95 г анионита АН-251 (статическая обменная емкость 5,3 мг-экв/г) с диаметром зерен 0,5–1,0 мм. Сополиэтерификацию проводили в течение 1,5 ч. После этого реакционную массу отфильтровали, анионит промыли 8,3 мл дихлорэтана и к объединенному фильтрату при перемешивании добавили 0,70 мл (0,0050 моля) триэтиламина. Реакцию продолжали еще 1 ч, после чего из раствора этанолом высадили сополимер, который промыли этанолом, дистиллированной водой и этанолом, а затем высушили в вакууме при  $40$ – $60^\circ$  в течение 10 ч. Получили сополимер с выходом 50% ( $\eta_{\text{пр}}=20$  л/кг,  $K_m=1,45$ ).

Приведенные вязкости растворов 0,05 г сополимеров в 10 мл тетрахлорэтана или смеси тетрахлорэтана с фенолом (3 : 1 по весу) измеряли при  $25^\circ$ .

Спектры ЯМР-<sup>1</sup>H высокого разрешения 10%-ных растворов сополимеров в тетрахлорэтане (в нескольких случаях в смеси тетрахлорэтана с фенолом) снимали на спектрометре «Perkin-Elmer R-32» с рабочей частотой 90 МГц при 100°. Доли сомономеров  $N$ , коэффициенты микрогетерогенности  $K_m$  и длины блоков  $\bar{n}$  сополимеров вычисляли по известным формулам [1]. При расчете величин  $K_m$  и  $\bar{n}$  было учтено перекрывание боковых сигналов квадруплета (гетеротриада acb) с сигнелетами (гомотриады аса и bcb) [4].

Спектры ЯМР-<sup>13</sup>C снимали на спектрометре WH-90 фирмы «Брукер» с рабочей частотой 22,63 МГц. Спектры регистрировали методом фурье-преобразования с применением широкополосной развязки от спин-спинового взаимодействия с протонами. Использовали 15%-ные растворы сополимеров в тетрахлорэтане (число паклоний 32 000). Ошибка в определении  $K_m$  методом ЯМР-<sup>13</sup>C составляет 7%.

Прежде чем исследовать влияние относительной активности сомономеров на состав и строение сополимеров, получаемых в гетерофазной системе, в практически одинаковых условиях были определены константы сополиконденсации выбранных пар. Найденные в реакции с фениловым эфиром хлорангидрида терефталевой кислоты при 30° в ацетоне величины  $r$  приведены в табл. 1. Из данных таблицы видно, что бисфенолы 1–3 и 5 по значениям  $r$  образуют тот же ряд, что и по величинам их  $pK_a$ . Такая зависимость свидетельствует о достоверности полученных величин  $r$ . Действительно, ранее было показано, что в условиях акцепторно-катализитической полимерификации в присутствии триэтиламина с ростом кислотности бисфенолов увеличивается их активность [6].

Основываясь на полученных ранее результатах [4], для изучения влияния относительной активности сомономеров на состав и строение сополимеров была проведена гетерофазная одностадийная сополиконденсация дихлорангидрида терефталевой кислоты с гексаметиленгликolem и с рассмотренными выше бисфенолами в бинарных смесях ацетона с *n*-гептаном.

В результате проведенного исследования было установлено, что величины  $K_m$  для сополимеров, полученных по методу Б, находятся в пределах 1,0–1,4 (табл. 1), т. е. в указанных органических средах образуются статистические сополимеры и сополимеры с повышенным содержанием регулярно чередующихся фрагментов. Подобная картина наблюдалась ранее и в случае гомофазной одностадийной акцепторно-катализитической сополимерификации аналогичных исходных соединений, проводимой в дихлорэтане по методу Б [7]. В частности, для сополитефталатов гексаметиленгликоля с диметилдианом и дихлордианом найденные значения  $K_m$  соответственно составили 1,24 (1,34) и 1,12 (1,21). В скобках приведены исправленные величины  $K_m$  [4]. Сопоставление этих результатов с результатами, полученными в смеси ацетона с *n*-гептаном (50 : 50 об. %), свидетельствует об их хорошем соответствии друг другу (табл. 1). Можно, однако, отметить, что повышение осаждающей способности органической среды, т. е. увеличение содержания в ней *n*-гептана, несколько понижает величину  $K_m$  сополимеров.

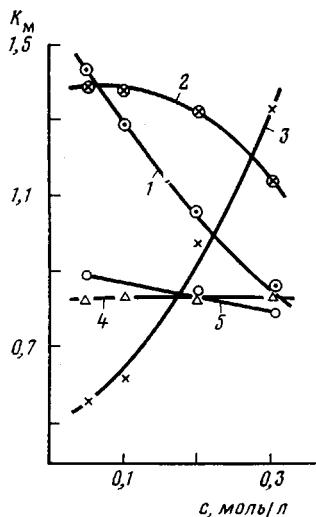
Состав сополимеров, полученных на основе различных пар сомономеров в гетерофазной системе по методу Б, так же как и в гомофазной [1], практически не зависит от их констант сополиконденсации, т. е.  $N_{ac} \sim N_{bc}$  (табл. 1).

Гетерофазная одностадийная сополиконденсация указанных выше мономеров в смеси ацетона с *n*-гептаном (50 : 50 об. %) по методу А была проведена при концентрациях дихлорангидрида 0,05 и 0,20 моль/л (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что из всех пар сомономеров в этих условиях образуются сополимеры блочного строения. Анализ значений  $K_m$  блок-сополимеров показывает, что в отличие от гомофазной сополиконденсации [7] относительная активность сомономеров практически не влияет на длину их блоков. Так, при концентрации дихлорангидрида 0,20 моль/л на основе большинства пар сомономеров получены сополимеры с близкими  $K_m$ , равными 0,30–0,40.

Уменьшение концентрации исходных соединений повышает величину  $K_m$  сополимеров до 0,50–0,90, причем и в этом случае установить корреляцию между  $K_m$  и константами сополиконденсации не представляется

возможным (табл. 2). Этот результат свидетельствует о том, что в условиях одностадийной гетерофазной сополиконденсации большое значение имеют факторы, связанные с выпадением сополимера из реакционного раствора, тогда как при гомофазной одностадийной сополиконденсации главную роль играет кинетический фактор.



Зависимость  $K_m$  сополимеров от концентрации дихлорангидрида терефталевой кислоты. Сополимеры получены в смесях ацетона с *n*-гептаном (1–3) и дихлорэтана с *n*-гептаном (4, 5) по методу Б при 30° из дихлорангидрида терефталевой кислоты, гексаметиленгликоля и дихлордиана (1, 4), диметилдиана (2) и фенолфталеина (3, 5). Содержание *n*-гептана в смесях 75 об. %

Так как найденная нами ранее зависимость  $K_m$  сополитерефталатов дихлордиана и гексаметиленгликоля, полученных по методу Б, от концентрации исходных реагентов имела необычный характер (рисунок, кривые 1, 4 [4]), то представляло интерес изучить подобную зависимость и для других пар сомономеров. Исследование одностадийной сополиконденсации,

Таблица 2

Влияние относительной активности диолов на состав и строение сополимеров, полученных одностадийной сополиконденсацией (метод А) дихлорангидрида терефталевой кислоты с бисфенолом и гексаметиленгликолем в смеси ацетон : *n*-гептан (50 : 50 об. %)

Бисфенол	$r$	Выход сополимера, %	$\eta_{\text{пр}}$ (тетрахлорэтан), л/кг	$N_{\text{ac}}$	$N_{\text{bc}}$	$\bar{n}_{\text{ac}}$	$\bar{n}_{\text{bc}}$	$K_m$
----------	-----	---------------------	---	-----------------	-----------------	-----------------------	-----------------------	-------

Концентрация дихлорангидрида 0,20 моль/л

Диметилдиан	11,2	82	36	0,61	0,39	7,6	7,2	0,32
Диан	12,7	85	27	0,57	0,43	6,1	4,5	0,39
Фенолфталеин	14,5	97	29	0,47	0,53	2,8	3,2	0,67
Гексафтордиан	22,6	89	25 *	0,40	0,60	5,6	8,4	0,30
Дихлордиан	30,1	87	40	0,56	0,44	8,4	6,5	0,27

Концентрация дихлорангидрида 0,05 моль/л

Диметилдиан	11,2	50	46	0,86	0,14	9,3	1,3	0,87
Диан	12,7	61	34	0,84	0,16	8,6	1,6	0,75
Фенолфталеин	14,5	69	57	0,78	0,22	7,0	1,9	0,65
Гексафтордиан	22,6	65	36 *	0,72	0,28	6,5	2,7	0,52
Дихлордиан	30,1	61	49	0,90	0,10	14,0	1,4	0,76

\* Приведенная вязкость измерена в смеси тетрахлорэтана с фенолом.

проводимой при различной концентрации мономеров в смеси ацетона с *n*-гептаном по методу Б, показало, что зависимость  $K_m$  от концентрации мономеров имеет сложный характер (рисунок, кривые 1–3). Если с уменьшением концентрации исходных реагентов  $K_m$  сополитерефталатов гексаметиленгликоля и таких бисфенолов, как дихлордиан и диметилдиан, увеличивается, то в случае фенолфталеина она уменьшается. По-видимому, для первых двух пар сомономеров на результаты сополиконденсации

влияет не только гетерофазность системы, но и относительная активность сомономеров. Так, на основе дихлордиана ( $r=30,1$ ) при концентрации дихлорангидрида 0,3 моль/л был получен сополимер с  $K_m=0,85$ , а на основе менее активного сомономера — диметилдиана ( $r=11,2$ ) — в аналогичных условиях получен сополимер с заметно большим значением  $K_m=1,14$  (рисунок, кривые 1, 2). В случае пары сомономеров, содержащей фенолфталеин, определяющую роль, вероятно, играют гетерофазные условия реакции (рисунок, кривая 3). Это обусловлено тем, что наряду с выпадением образующегося сополимера из раствора, один из сомономеров (фенолфталеин) лишь частично растворим в реакционной среде. Так,

Таблица 3

Влияние строения интермономера на состав и микроструктуру сополиэфиров, полученных одностадийной сополиконденсацией дихлордиана, гексаметиленгликоля и дихлорангидрида в присутствии триэтиламина при 30° по методу Б\*  
(Мольное соотношение диолов, дихлорангидрида и триэтиламина 0,5 : 0,5 : 1 : 3)

Органическая среда	Концентрация дихлорангидрида, моль/л	Выход сополиэфира, %	$\eta_{\text{пр}}^{\text{тр}}$ (дихлорэтан), л/кг	$N_{\text{ac}}/N_{\text{bc}}$	$\bar{n}_{\text{ac}}$	$\bar{n}_{\text{bc}}$	$K_m$
Ацетон : <i>n</i> -гептан = 25 : 75 об. %	0,2	98 98	30 41	1,0 1,1	1,8 1,9	1,8 1,9	1,11 1,07
	0,3	99 97	32 36	1,0 1,0	1,9 2,4	1,9 2,3	1,05 0,85
	0,4	89 71	30 29	1,6 1,8	3,2 3,5	2,0 1,8	0,83 0,84
	0,3	99 93	32 34	1,0 1,2	2,2 2,5	2,2 2,2	0,92 0,85
	0,2	88 70	30 30	1,2 1,4	2,5 2,9	2,1 2,0	0,87 0,83

\* В числителе — данные для дихлорангидрида изофталевой кислоты, в знаменателе — для дихлорангидрида терефталевой кислоты.

было установлено, что при концентрации 0,15 моль/л (концентрация дихлорангидрида 0,30 моль/л) фенолфталеин растворим в смеси ацетона с *n*-гептаном (25 : 75 об. %) всего на 25%, а при концентрации 0,05 моль/л — на 60%. В интервале исследуемых концентраций гексаметиленгликоль и дихлорангидрид полностью растворимы в этой смеси.

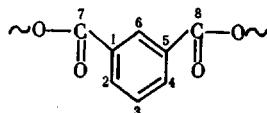
Таким образом, полученные выше результаты показывают, что в условиях гетерофазной одностадийной сополиконденсации (в отличие от гомофазной) относительная активность сомономеров в значительно меньшей степени влияет на состав и строение образующихся сополимеров.

Для изучения влияния строения третичного амина на состав и микроструктуру сополимеров была проведена одностадийная сополиконденсация дихлордиана, гексаметиленгликоля и дихлорангидрида терефталевой кислоты в присутствии триэтил- и триоктиламинов в смеси ацетона с *n*-гептаном (50 : 50 об. %), в которой третичные амины хорошо растворимы.

Проведенные исследования показали, что состав и микроструктура образующихся сополимеров мало зависят от строения используемого третичного амина. Так, в присутствии триэтил- и триоктиламинов по методу А были получены блок-сополимеры с  $K_m=0,27$  и 0,43 соответственно, а по методу Б — сополимеры с повышенным вкладом регулярно чередующихся структур с  $K_m=1,26$  и 1,31.

С целью оценки влияния строения интермономера на состав и строение сополиэфиров была осуществлена гетерофазная сополиконденсация дихлордиана и гексаметиленгликоля с дихлорангидридом изофталевой кислоты. Процесс проводили в тех же условиях, в которых ранее были получены наиболее интересные результаты при использовании дихлорангидрида терефталевой кислоты (табл. 3) [4].

Поскольку для арилалифатических сополиизофталатов спектр ЯМР-<sup>1</sup>H имеет сложный мультиплетный характер, который не позволяет рассчитать состав и микроструктуру сополимеров, в настоящей работе впервые для анализа указанных сополиэфиров была использована спектроскопия ЯМР-<sup>13</sup>C. Было установлено, что в спектре ЯМР-<sup>13</sup>C сополиизофталата дихлордиана и гексаметиленгликоля сигнал каждого из углеродных атомов остатка изофталевой кислоты меняется в зависимости от соседних группировок и расщеплен на три или четыре пика. Относительное содержание гомо- и гетеротриад определяли по сигналам от углеродных атомов остатка изофталевой кислоты 1 и 5, 2 и 4, 6, 7 и 8.



Для дальнейших расчетов были найдены средние значения долей соответствующих триад.

Результаты синтеза и исследования сополимеров представлены в табл. 3. Из приведенных данных видно, что строение интермономера практически не влияет на состав и микроструктуру образующихся сополимеров.

Во всех рассмотренных выше примерах гетерофазность сополиконденсационного процесса создавалась за счет плохой растворимости образующегося сополимера в органической среде. Представляло определенный интерес установить влияние на микроструктуру образующихся сополимеров гетерофазности системы, создаваемой за счет плохой растворимости не сополимера, а какого-либо из исходных соединений, в первую очередь третичного амина. Действительно, третичный амин в исследуемой сополиэтерификации выполняет роль акцептора-катализатора, поэтому можно было полагать, что проведение сополиконденсации в условиях гетерофазного катализа позволит выявить неожиданные закономерности.

С целью создания гетерофазности системы за счет нерастворимости третичного амина и изучения влияния этого фактора на состав и строение полученных сополимеров в настоящей работе впервые для синтеза сложных сополиэфиров были применены полимерные акцепторы-катализаторы (макропористые аниониты), содержащие третичные аминогруппы.

В качестве макропористых анионитов были использованы анионит «Varion ADAM» с N,N-диметилбензиламиногруппами и статической обменной емкостью 2,7 мг-экв/г и анионит АН-251 с 2-метилпиридиновыми ( $\alpha$ -николиновыми) группами со статической обменной емкостью 5,3 мг-экв/г и со средним эффективным радиусом пор 170–348 Å.

Прежде чем использовать аниониты для указанной цели, было установлено, что их эффективно можно использовать в качестве акцептора-катализатора в модельных реакциях фенолов и бисфенолов с хлорангидридами карбоновых кислот. Во всех случаях сложные эфиры были получены с выходом >90%.

Исследование акцепторно-катализитической полиэтерификации дихлордиана с дихлорангидридом терефталевой кислоты в присутствии анионитов в различных условиях проведения процесса показало, что такой тип акцепторов-катализаторов может быть с успехом использован для синтеза полиэфиров [8].

Основываясь на этих результатах, в присутствии анионитов была проведена одностадийная сополиконденсация дихлорангидрида терефталевой кислоты с дихлордианом и гексаметиленгликолем. Установлено, что в случае анионита АН-251 независимо от последовательности введения мономеров и анионита в сферу реакции образуются сополиэфиры с  $K_m = 1,1 - 1,5$ , т. е. статистические сополимеры и сополимеры с повышенным содержанием регулярно чередующихся фрагментов (табл. 4). Напротив, при использовании анионита «Varian ADAM» независимо от последовательности введения реагентов образуются сополимеры с  $K_m \sim 0,8$ , т. е. с тенденцией к образованию блочных фрагментов в макромолекулах. Сопо-

Таблица 4

Зависимость состава и строения сополимеров от последовательности введения мономеров в сферу реакции, проводимой в присутствии макропористых анионитов и триэтиламина

Мольное соотношение диолов, дихлорангидрида терефталевой кислоты, аминогруппы анионита и триэтиламина	Последовательность введения реагентов	$\eta_{\text{пр}}^{\text{(тетрахлоратан)}}$ , л/кг	$N_{\text{ac}}$	$N_{\text{bc}}$	$\bar{n}_{\text{ac}}$	$\bar{n}_{\text{bc}}$	$K_M$
<b>Анионит АН-251</b>							
0,5 : 0,5 : 1 : 1 : 1	Б	20	0,50	0,50	1,3	1,3	1,45
0,5 : 0,5 : 1 : 2 : 1	Б	31	0,67	0,33	2,7	1,3	1,11
0,5 : 0,5 : 1 : 2 : 1	А	11	0,59	0,41	2,0	1,4	1,18
<b>Анионит «Varion Adam»</b>							
0,5 : 0,5 : 1 : 2 : 1	Б	20	0,78	0,22	5,6	1,5	0,83
0,5 : 0,5 : 1 : 2 : 1	А	18	0,58	0,42	2,5	2,3	0,81

Примечание. Сополиконденсацию дихлорангидрида терефталевой кислоты, дихлордана и гексаметиленгликоля проводили в дихлорэтане при 30°. Триэтиламин вводили в сферу реакции через 1 ч.

лимеры, синтезированные в присутствии анионитов, как правило, обогащены дихлордиантерефталатными звеньями.

Таким образом, создание гетерофазности системы за счет использования макропористых анионитов различного типа в принципе позволяет в желаемом направлении изменять микроструктуру образующихся сополимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Васнецов В. А., Кучанов С. И. Успехи химии, 1973, т. 42, № 12, с. 2194.
2. Турска Э., Боринец С., Сулковски В. Успехи химии, 1979, т. 48, № 1, с. 51.
3. Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация. 1-е изд. М.: Наука, 1972, с. 98.
4. Васнецов В. А., Гогиашвили Т. М., Лаврухин Б. Д., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 11, с. 2537.
5. Михайлов А. К., Васнецов В. А., Мусаев Ю. И., Мусаева Э. Б., Виноградова С. В. Изв. АН СССР, 1976, № 9, с. 2133.
6. Васнецов В. А., Виноградова С. В. Успехи химии, 1979, т. 48, № 1, с. 30.
7. Коршак В. В., Виноградова С. В., Васнецов В. А., Перфилов Ю. И., Окулевич П. О. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 11, с. 2456.
8. Васнецов В. А., Гогиашвили Т. М., Виноградова С. В., Коршак В. В. Сообщ. АН ГрузССР, 1980, т. 99, № 1, с. 101.

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР  
Научно-производственное объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
5.XI.1980

#### ON REGULARITIES OF THE SYNTHESIS OF POLYCONDENSATIONAL COPOLYMERS IN HETEROPHASE SYSTEM

*Korshak V. V., Vinogradova S. V., Vasnev V. A.,  
Gogiashvili T. M., Slonim I. Ya., Urman Ya. G.,  
Bulat A. Kh.*

#### Summary

The effect of the structure of comonomers, intermonomers and trialkyl amines on the composition and micro-structure of copolymers prepared by the non-equilibrium copolycondensation in heterophase systems has been studied for acceptor-catalytic copolyesterification of aromatic dicarboxylic dichlorides with bisphenol and hexamethylene glycol in the presence of tertiary amines. The levelling of the influence of the relative activity of comonomers (diols) on the length of blocks being formed by the heterophase conditions of the process was shown. The absence of the essential effect of the structure of intermonomers and trialkyl amines on the micro-structure of copolymer products was found. The possibility to change the micro-structure of copolymer products by using of anionites of various type was shown.