

УДК 541.64:542.954

**ФУНКЦИОНАЛЬНОСТЬ МОНОМЕРОВ И СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ,
ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДАМИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ**

Коршак В.В.

(Обзор)

Рассмотрен вопрос о влиянии функциональности мономеров, применяемых в реакции поликонденсации на строение образующихся полимеров. Показано, что на результат процесса поликонденсации оказывает влияние различие в реакционной способности функциональных групп в молекулах исходных мономеров. Показано, что аналогичный результат достигается также вследствие возникновения на промежуточной стадии поликонденсации функциональных групп, отличающихся по своей реакционной способности от исходных. Объяснена возможность получения линейных полимеров наличием «ортого-эффекта». Проанализированы факторы, которые делают возможным получение не только трехмерных, но и линейных полимеров из мономеров с функциональностью >2 . Предложено определение функциональности мономеров, учитывающее их строение и реакционную способность функциональных групп.

Функциональность мономеров является важным понятием, которое находит широкое применение при изучении процессов поликонденсации [1]. Обычно под этим понятием подразумевают общее число функциональных групп в молекуле мономера.

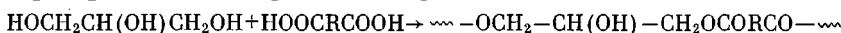
Представление о функциональности как характеристике мономеров, используемых в поликонденсации, было сформулировано Карозерсом [2], который попытался связать его со строением получаемых полимеров. Он пришел к выводу, что образование линейных полимеров происходит лишь в том случае, когда исходные мономеры бифункциональны. Если же они имеют три- и более высокую функциональность, то происходит гелеобразование и получается пространственный, нерастворимый и неплавкий полимер. Он выразил эту зависимость уравнением $p=2/f$, где p – степень завершенности реакции, при которой начинается гелеобразование, f – функциональность, представляющая число функциональных групп в молекуле мономера. В случае бифункционального мономера $f=2$, а $p=1$, что означает образование линейного полимера. В случае трифункционального мономера $p=^{2/3}$, а тетрафункционального – $p=^{1/2}$. Дробная величина указывает на образование трехмерных полимеров, т. е. геля. Из этого правила следует вывод, что строение макромолекул образующегося полимера можно связать с функциональностью исходного мономера.

Были сделаны попытки развить взгляды Карозерса. Так, Дринберг [3] предложил применять понятие удельной функциональности, которая представляет собой частное от деления функциональности на молекулярную массу мономера. Он пытался связать удельную функциональность с реакционной способностью мономеров и распространить это понятие также и на полимеризацию. Однако его взгляды не нашли поддержки у других исследователей.

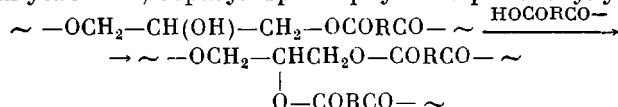
Как видно, Карозерс рассматривал функциональность мономеров как чисто числовую характеристику, не связывая ее с условиями проведения реакции и не учитывая индивидуальные особенности строения мономеров. Такой подход в настоящее время не позволяет понять поведение ряда многофункциональных мономеров в реакции неравновесной поликонденсации.

Дальнейшее изучение поликонденсации показало, что предложенное Карозерсом правило функциональности во многих случаях не соблюдается, так как мономеры, функциональность которых равна трем, четырем и более высоким значениям способны образовывать линейные полимеры [4].

Рассмотрим три фактора, определяющих зависимость функциональности мономеров от строения полимера. Первый, обусловленный строением мономера,— это различная реакционная способность функциональных групп, входящих в молекулу мономера. Его можно иллюстрировать примером реакции глицерина с дикарбоновыми кислотами

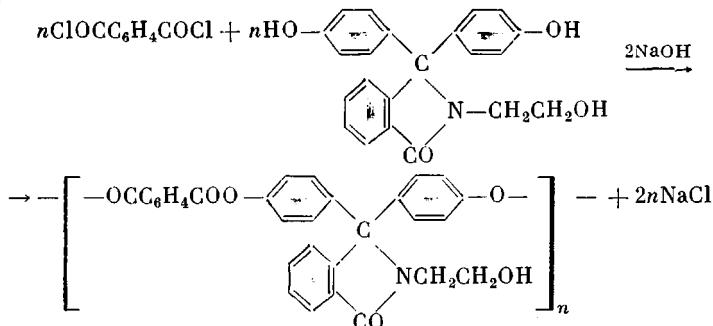


Глицерин образует линейный полиэфир с дикарбоновыми кислотами при средних температурах (ниже 180°) и лишь при более высоких температурах образуются трехмерные, нерастворимые полиэфиры — глифтали. Сначала реагируют более реакционноспособные первичные оксигруппы, образуя эфирные связи. Вторичные оксигруппы вступают в реакцию в более жестких условиях, образуя трехмерную макромолекулу



Следовательно, изменения температуру реакции, можно получать как линейные, так и трехмерные полизифиры. Приведенные здесь соображения относятся также к фенолформальдегидным, карбамидным и другим подобным полимерам (табл. 1).

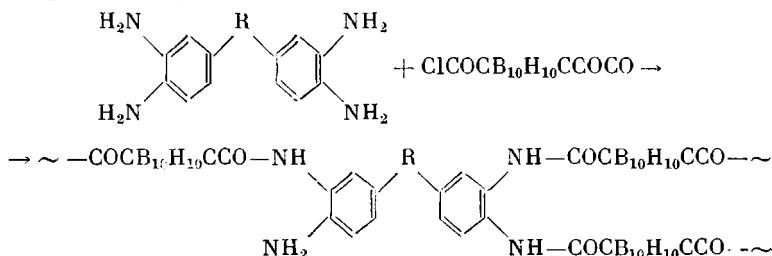
Своеобразно проявляется функциональность мономеров в некоторых случаях межфазной поликонденсации. Использование в этом процессе таких трифункциональных веществ, как 2-β-окси-3,3-(4-оксифенил)фталимидин или имид фенолфталеина, приводит при их поликонденсации с хлорангидридами дикарбоновых кислот к образованию линейных полиарилатов, содержащих в цепи свободные группы $>\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ или $>\text{NH}$, не взаимодействующие в условиях реакции с хлорангидридными группами [5-7].



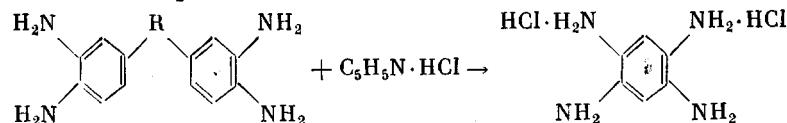
В более жестких условиях образуется трехмерная макромолекула.

В табл. 1 приведены примеры мономеров с функциональными группами различной реакционной способности и указаны условия образования линейных и трехмерных полимеров.

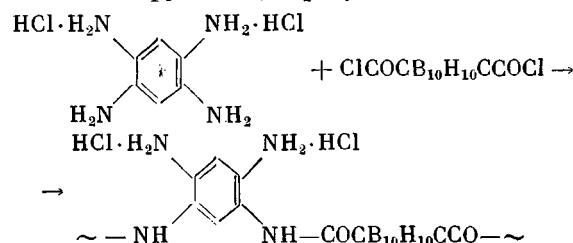
Вторым типом является реакция хлорангидрида карбонатикарбоновой кислоты с тетраминами, которая в присутствии солянокислого пиридина приводит к образованию линейных [8], а в среде нейтральных растворителей (без гидрохлорида пиридина) — трехмерных полiamидов. Причина этого различия заключается в том, что при реакции тетрамина с хлорангидридом три аминогруппы вступают в реакцию по схеме



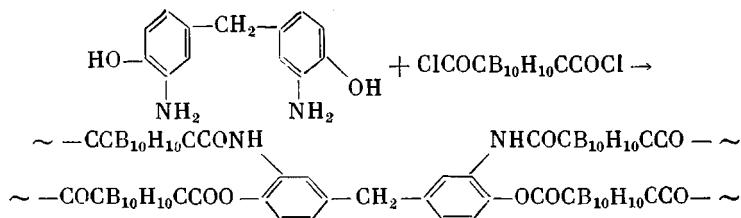
В результате образуется трехмерный полиамид. Если в реакционную среду ввести гидрохлорид пиридина, то сначала происходит образование соли тетрамина



Образовавшийся дигидрохлорид тетрамина реагирует с дихлорангидридом двумя свободными аминогруппами, образуя линейный полимер по реакции



Еще одним примером является реакция 3,3'-диамино-4,4'-диоксидифенилметана с дихлорангидридом карборандикарбоновой кислоты, которая приводит к образованию трехмерного полимера [9]



В присутствии трибутиламина происходит образование линейного высокомолекулярного полиамида [9], а не геля. Таким образом, 3,3'-диамино-4,4'-диоксидифенилметан в первом случае является тетрафункциональным, а во втором — лишь бифункциональным мономером.

В табл. 2 приведены другие примеры реакций поликонденсации, в процессе которых изменяется реакционная способность функциональных групп.

Третий тип реакций определяется структурным фактором, зависящим от строения мономеров. Примером являются мономеры, для которых характерно *ортого*-расположение функциональных групп. Подобное расположение функциональных групп позволяет им вступать в реакцию, завершающуюся образованием циклов: имидных, бензоксазольных, бензимидазольных и др. Причем эти циклы входят в состав полимерных звеньев и поэтому не препятствуют образованию линейных макромолекул. Рассмотрим этот случай на ряде примеров, приведенных в табл. 3. Первым из них будет реакция синтеза полиимидов, протекающая по уравнению

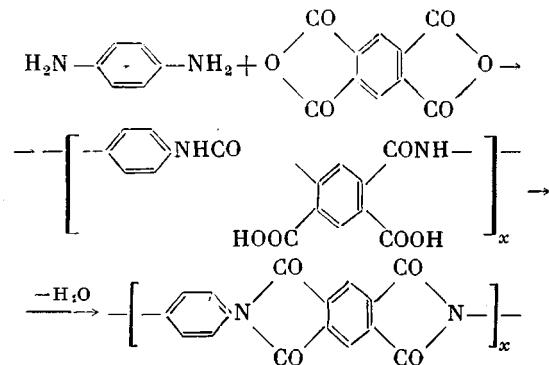


Таблица 1

7/5

Функциональность мономеров и строение образующихся полимеров в зависимости от реакционной способности функциональных групп

Исходные мономеры		Линейный полимер	Условия образования полимера		Трехмерный полимер
название	структурная формула		линейного	трехмерного	
Глицерин Дикарбоновая кислота Формальдегид Карбамид	HOCH ₂ —CH(OH)CH ₂ OH HOOC—R—COOH CH ₂ O H ₂ NCONH ₂	—OCH ₂ CH(OH)CH ₂ —O—CORCO— —CO—NH—CH ₂ —NH—CO—NH—CH ₂ —	Нагревание при $T < 180^\circ$ В мягких условиях	Нагревание при $T > 180^\circ$ В присутствии кислотного катализатора	—OCH ₂ CH(OH)CH ₂ —O—CORCO— O—CORCO— —CO—N—CH ₂ —NH—CO—N— CH ₂ — —OCRCOO—H ₄ C ₆ —C ₆ H ₄ —O— C ₆ H ₄ —O— NCH ₂ CH ₂ OH
2-β-Окси-3,3-(4-окси-фенил)фталимидин	HO—H ₄ C ₆ —C(=O)—NCH ₂ CH ₂ OH	—OCRCOO—H ₄ C ₆ —C(=O)—NCH ₂ CH ₂ OH	В мягких условиях межфазной поликонденсации	В условиях высокотемпературной поликонденсации	—OCRCOO—H ₄ C ₆ —C(=O)—NCH ₂ CH ₂ OCRCOO—
Хлорангидрид дикарбоновой кислоты Формальдегид Фенол	ClOCCR ₂ CH ₂ O OH C ₆ H ₅	Новолак	В мягких условиях в присутствии щелочного катализатора	В присутствии кислотного катализатора	Бакелит —CO(CH ₂) _n CO—NHCH ₂ —CH(OH)—CH ₂ — O—CO(CH ₂) _n CO—
1,3-Диаминоизопропанол-2 Дихлорангидрид себациновой кислоты	H ₂ NCH ₂ CH(CH ₂ NH ₂) _n OH ClCO(CH ₂) _n COCl	—CO(CH ₂) _n CO—NHCH ₂ —CH(OH)—CH ₂ NH—**	В мягких условиях	При нагревании	—CO(CH ₂) _n CO—NH—CH ₂ —CH(OH)—CH ₂ NH—***

* Полимер содержит свободные гидроксильные группы.

** Плавкий и растворимый полиамид, содержащий свободные гидроксильные группы.

*** Нерастворим.

Таблица 2

Функциональность мономеров и строение образующихся полимеров в зависимости от реакционной способности функциональных групп в процессе реакции

Исходные мономеры		Линейный полимер	Условия образования полимера		Трехмерный полимер
название	структурная формула		линейного	трехмерного	
Дихлорангидрид карборан-дикарбоновой кислоты Тетрамин	<chem>C(=O)C(Br)(Br)C(=O)Nc1ccc(Nc2ccc(N)cc2)cc1</chem>	$\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ $\sim\text{CORCO-NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{NH-CORCO}\sim$	В растворе в присутствии солянокислого пиридиния	В нейтральном растворителе	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{NH-CORCO}\sim$ $\sim\text{CORCO-NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{NH-CORCO}\sim$
	<chem>C(=O)C(Br)(Br)C(=O)Nc1ccc(O)c(Nc2ccc(N)cc2)cc1</chem>	$\sim\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2-\text{NH-COCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CCO}\sim$	В растворе в присутствии трибутиламина	То же	$\sim\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2-\text{NH-COCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CCO}\sim$ $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2-\text{O-COCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CCO}\sim$
Дихлорангидрид карборан-дикарбоновой кислоты Диоксидамин	<chem>C(=O)C(Br)(Br)C(=O)Nc1ccc(O)c(Nc2ccc(N)cc2)cc1</chem>	$\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ $\sim\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{NH-CO}\sim$	В присутствии солянокислого пиридиния	"	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{NH-CO-CO-N-C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{NH-CO}\sim$
	<chem>C(=O)C(Br)(Br)C(=O)Nc1ccc(O)c(Nc2ccc(N)cc2)cc1</chem>	$\sim\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO})_2-\text{CH}_2-\text{NH-CO}\sim$	В мягких условиях в присутствии катализатора	В более жестких условиях	$\text{CH}_2\text{CH}_2-\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\sim$ $\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO})_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\sim$
Хлорангидрид тримеллитовой кислоты					
Тетрамин					
Дихлорэтан	<chem>ClCH2CH2Cl</chem>	$\sim\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{CH}_2\sim$			
Бензол	<chem>c1ccccc1</chem>				
<i>n</i> -Диацетил-бензол	<chem>CC(=O)c1ccc(cc1)C(=O)C</chem>	$\sim\text{C}_6\text{H}_5-\text{COCH}_3\sim$	То же	Нагревание при более высоких температурах	$\sim\text{C}_6\text{H}_5-\text{COCH}_3\sim$

Таблица 3

Функциональность мономеров и строение образующихся полимеров в зависимости от взаимного расположения функциональных групп

Исходные мономеры		Линейный полимер	Условия образования полимера		Трехмерный полимер
название	структурная формула		линейного	трехмерного	
Пиромеллитовый диангидрид			В растворе при комнатной температуре	При нагревании образуется циклоцепной полимер	
Диамин					
Пиромеллитовый диангидрид			То же	То же	
Тетрамин					
Нафталевый ангидрид			В мягких условиях	»	
Диамин					
Нафталевый ангидрид			То же	»	
Тетрамин					

Таблица 3 (продолжение)

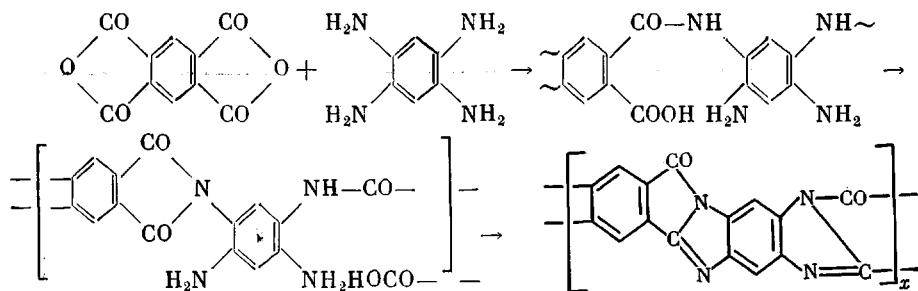
Исходные мономеры		Линейный полимер	Условия образования полимера		Трехмерный полимер
название	структурная формула		линейного	трехмерного	
Тетраалкиламиносилан	$\text{Si}(\text{NHR})_4$		При нагревании	Трехмер не образуется	То же
Диоксидикарбоновая кислота	$\text{HOOC}-\text{CH}-\text{R}-\text{CH}-\text{OH}$ HO COOH		То же	То же	»
Гидразин	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$				
Дихлорангидрид фталевой кислоты	$\text{ClCOC}_6\text{H}_4-\text{COCl}$				
Тетранитрил пиромеллитовой кислоты			В мягких условиях	В жестких условиях получается полиаминотриазол	Трехмер не образуется, получается полиаминотриазол строения
<i>n</i> -Фенилендиамин			При нагревании	Трехмер не образуется	Трехмер не образуется, получается лестничный полимер
Гексагидроксипентасилоксан	$\text{HO}-\text{Si}\left(-\text{O}-\text{SiMe}_2\right)_3-\text{O}-\text{SiOH}$		То же	То же	Трехмер не образуется
Органотрихлорсилан Вода	RSiCl_3 H_2O	Получается лестничный полимер строения 	При гидролизе	В специальных условиях образуется трехмер*	

* В обычных условиях гидролитической поликонденсации образуется гель трехмерного полимера.

При этом, как видно, реакция проходит через две стадии, на которых образуются линейные полимеры [10].

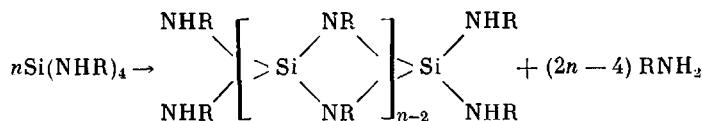
Такой случай мы назовем «*ортого*-эффектом». Наличие *ортого*-эффекта объясняет образование линейных полимеров с циклами в цепи из тетра- и трифункциональных мономеров.

Действительно, диангидрид пиromеллитовой кислоты, так же как его аналоги, реагирует с диаминами, образуя линейные полимида, хотя кислота, являясь тетрафункциональной, в реакции с диамином должна была бы приводить к полимеру трехмерного строения. Точно также пиromеллитовый ангидрид с тетраминами при нагревании образует пирроны, макромолекулы которых являются линейными, как это показано ниже.

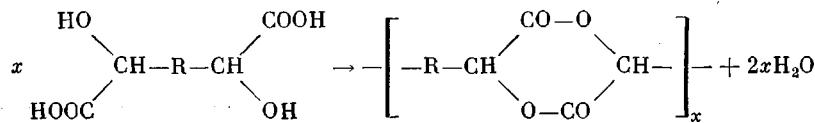


В этом случае реакция также протекает в несколько стадий, причем на каждой образуются линейные полимеры, хотя по правилу Каузерса должны получаться трехмерные макромолекулы [10].

Тетраалкиламиносilan, отщепляя аминогруппу, образует линейный полиспироциклосилаоргanoазан [11], хотя исходный мономер является тетрафункциональным.

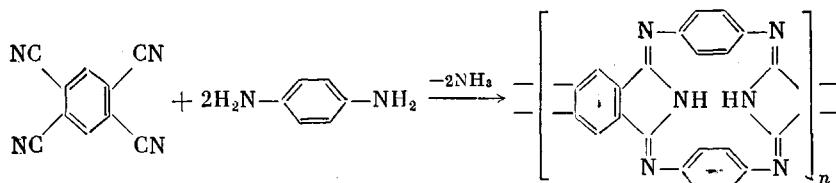


Поликонденсация α,α' -диоксидикарбоновых кислот, являющихся формально тетрафункциональными, приводит к образованию линейных циклических полиэфиров [12]



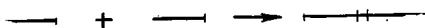
В этом случае решающим оказывается благоприятное пространственное расположение функциональных групп.

Наконец, нельзя забывать такие случаи поликонденсации, в которых наблюдается образование линейных полимеров, хотя функциональность исходных мономеров достаточно высока и вполне могла бы привести к трехмерным макромолекулам. Примером может являться реакция образования полигексазоцикланов из нитрилов кислот и диаминов [13]

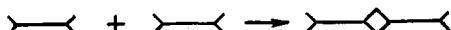


Решающим фактором в этом случае является реакционная способность функциональных групп, которая благоприятствует образованию больших азотсодержащих циклов. Другие примеры реакций третьего рода приведены в табл. 3.

В процессе поликонденсации на первом этапе происходит образование олигомеров, которые далее превращаются в полимеры. При этом возможны три случая. 1. Образование линейного олигомера, являющегося, как и исходный мономер, бифункциональным (затем этот олигомер превращается в линейный полимер)



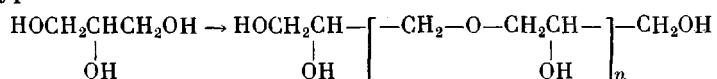
2. Образование циклоцепных полимеров, в том числе типа лестничных, если исходный мономер допускает рост цепи в направлении образования карбо- или гетероцикла



3. Образование карбо- или гетероциклов различного размера, приводящих к трехмерному полимеру, неплавкому и нерастворимому.

Таким образом, понятие функциональности в рассмотренном аспекте применимо не только к мономерам, но и к олигомерам. В этом случае направление дальнейшего превращения олигомеров также зависит не только от количества функциональных групп, но и от их химической активности и взаимного расположения в молекуле олигомера.

Следует отметить влияние разновидности полимеров на результат реакции поликонденсации [14, 15]. Речь идет о побочных реакциях, могущих приводить к возникновению аномальных звеньев, в которых в данном случае наиболее существенным является разветвление, появляющееся при образовании молекул олигомера более высокой функциональности. Так, например, глицерин в процессе реакции может образовывать полиглицерины по уравнению



Таким образом повышается функциональность исходных веществ, что сказывается на реакции поликонденсации. Такого рода процессы обычно протекают при длительном нагревании реагентов, и этим обусловлено образование разветвленных и нерастворимых полимеров. Конечно, могут играть роль также и окислительные процессы под действием кислорода воздуха при повышенных температурах.

Заканчивая рассмотрение вопросов, связанных с влиянием функциональности мономеров на структуру образующихся полимеров, мы можем сделать вывод, что в большом числе случаев правило Карозерса не оправдывается. Многие мономеры, имеющие функциональность больше двух, образуют не трехмерные макромолекулы, а линейные полимеры. Это объясняется тем, что правило Карозерса не учитывает ряда особенностей строения мономеров, связанных с реакционной способностью функциональных групп как в исходных мономерах, так и в олигомерах, образующихся в процессе роста макромолекулы, а также их взаимного расположения. Эти особенности могут быть сведены в три группы.

1. Первая группа возникает в результате того, что с самого начала имеется значительное различие в реакционной способности функциональных групп в исходных мономерах, вследствие чего эти функциональные группы вступают в реакцию в различных температурных условиях и, соответственно, возникает различие между возможной и практической функциональностью этих мономеров.

2. Вторая группа характеризуется тем, что различие в реакционной способности функциональных групп возникает в ходе реакции у образующихся олигомеров и полимеров. Вследствие этого условия вступления их в реакцию так же, как и в первом случае, значительно различаются, что естественно вызывает отличия в условиях образования линейных и трехмерных полимеров и в значении возможной и практической функциональности.

3. Третья группа особенностей обусловлена наличием благоприятного расположения функциональных групп у мономеров и олигомеров, назначенное нами «*ортого*-эффектом», который облегчает образование кабро- или гетероциклов, что приводит к возникновению линейных циклоцепных, а не трехмерных полимеров.

Эти факторы оказывают существенное влияние на результат реакции поликонденсации и приводят к образованию полимеров иного строения, чем должно быть по правилу Карозерса.

Учитывая указанные особенности строения мономеров, оказывающие влияние на их функциональность и строение образующихся полимеров, следует отметить различное поведение мономеров в реакциях поликонденсации.

Мы знаем в настоящее время, что нередко один и тот же мономер в зависимости от условий проведения реакции (температуры, природы растворителя или катализатора), а также от его строения может образовать как линейные, так и трехмерные полимеры. В то же время, являясь многофункциональным, он должен был бы в соответствии с правилом Карозерса образовывать только трехмерные полимеры. Наряду с этим имеются мономеры, которые ведут себя в соответствии с правилом Карозерса.

Таким образом, необходимо все мономеры разбить на две большие группы. Первая группа включает мономеры, реакции которых протекают нормально, без всяких отклонений, в полном соответствии с их строением.

Вторая группа включает мономеры, которые либо имеют различные по строению и реакционной способности функциональные группы, либо эти различия возникают в ходе реакции поликонденсации.

Первую группу мономеров мы назовем «нормальными» мономерами, а вторую — «аномальными». К первой группе относятся, например, этилен-гликоль, адипиновая кислота, гексаметилендиамин, ко второй — глицерин, ангидрид пиromеллитовой кислоты, тетрааминобензол и другие мономеры, поведение которых в реакциях поликонденсации мы рассмотрели ранее.

Следовательно, можно сделать вывод, что правило функциональности в том виде, как его дал Карозерс, в настоящее время не соответствует экспериментальным данным и нуждается в существенной модификации. Поэтому мы считали необходимым уточнить определение функциональности в соответствии с условиями ее реализации [16]. Общее число функциональных групп в молекуле мономера назовем «возможной» функциональностью Φ_v , понимая под этим максимально возможную, исходя из структурной формулы данного соединения; число функциональных групп, способное вступить в реакцию в данных условиях, — «практическая» функциональность Φ_{pr} . Практическая функциональность может изменяться в зависимости от условий реакции (температуры, концентрации, катализатора и т. п.) и строения исходных мономеров. Очевидно, необходимо учитывать не только число функциональных групп той или иной химической природы, но и особенности строения, а также условия проведения поликонденсации, определяющие реакционную способность функциональных групп и направление протекания процесса поликонденсации. Понятие о функциональности мономеров при поликонденсации позволяет понять различие между возможной и практической функциональностью и выяснить причины, его вызывающие.

Исходя из этих определений, целесообразно функциональность мономеров в реакции поликонденсации выражать в виде относительной функциональности Φ_o , представляющей отношение возможной Φ_v и практической Φ_{pr} функциональности: $\Phi_o = \Phi_v / \Phi_{pr}$. Относительная функциональ-

ность характеризует реакционную способность исходных мономеров и образующихся олигомеров.

В случае нормальных мономеров $\Phi_b = \Phi_{np}$, тогда $\Phi_o = 1$.

В случае же аномальных мономеров $\Phi_b \geq \Phi_{np}$, тогда $\Phi_o \geq 1$. В соответствии с этим при $\Phi_{np} = 2$ образуются линейные полимеры.

Образование трехмерных полимеров происходит в том случае, если один или оба мономера имеют $\Phi_{np} \geq 3$.

Применение этих определений позволит точнее охарактеризовать свойства мономеров, их поведение в реакциях поликонденсации, т. е. предсказать строение образующихся полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В. Химия высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1950, с. 289.
2. Carothers W. H. Trans. Faraday Soc., 1936, v. 32, p. 39.
3. Дринбергер А. Л. Технология пленкообразующих веществ. М.-Л.: Госхимиздат, 1948, с. 418.
4. Koršak V. V. Acta Polymerica, 1980, v. 31, p. 90.
5. Виноградова С. В. Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик: Карабарино-Балкарский ун-т, 1979, с. 98.
6. Коршак В. В., Виноградова С. В., Салазкин С. Н., Береза С. В. А. с. 176401 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1965, № 22, с. 58.
7. Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972, с. 18.
8. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Вагин В. В., Изыннеев А. А. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 1, с. 6.
9. Бекасова Н. И., Коршак В. В., Сурикова М. А., Комарова Л. И., Волошина И. Ю. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 1, с. 138.
10. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1972, с. 211.
11. Андрианов К. А., Ильин М. М., Таланов В. Н., Исакова Л. С., Сидоренко Н. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 12, с. 2752.
12. Коршак В. В., Виноградова С. В. Равновесная поликонденсация. М.: Наука, 1968, с. 28; Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972, с. 16.
13. Коршак В. В., Виноградова С. В., Силинг С. А., Федоров Л. А. Докл. АН СССР, 1970, т. 195, № 5, с. 1113.
14. Коршак В. В. Докл. АН СССР, 1979, т. 247, № 1, с. 138.
15. Коршак В. В. Разнозвенность полимеров. М.: Наука, 1977, с. 81, 91.
16. Коршак В. В. Методы высокомолекулярной органической химии. Т. 1. Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1953, с. 471.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмейanova
АН СССР

Поступила в редакцию
26.X.1981

FUNCTIONALITY OF MONOMERS AND STRUCTURE OF POLYMERS SYNTHESIZED BY POLYCONDENSATION METHODS

Korshak V. V.

Summary

The influence of the functionality of polycondensational monomers on the structure of polymer products is discussed. The effect of the difference in reactivity of functional groups of initial monomers is shown. The same effect is attained as a result of the formation of functional groups with reactivity differing from initial ones on the intermediate stage of the polycondensation. The possibility to synthesize the linear polymers is explained by the existence of «*ortho*-effect». The factors permitting to prepare linear polymers from monomers with functionality >2 besides three-dimensional ones are analysed. The definition of the functionality of monomers taking into account their structure and reactivity of functional groups is proposed.