

УДК 541.64:542.954

НОВОЕ В ОБЛАСТИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Виноградова С. В.

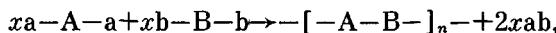
Обзор

Обобщены результаты исследований в области поликонденсации в СССР. Рассмотрены особенности равновесной и неравновесной поликонденсации, константы равновесия различных процессов, влияние на них строения исходных веществ, природы органической среды, температуры реакции. Обсуждены вопросы равновесия в сложнопротекающих поликонденсационных процессах образования полигексазоцикланов. Отмечены положительные особенности неравновесной поликонденсации. Рассмотрены механизм и закономерности формирования макромолекул в поликонденсационных процессах (включая формирование микроструктуры полимерной цепи в процессах сополиконденсации, получения полимеров, построенных по типу «голова — хвост», и конформационно-специфической поликонденсации) с учетом химического строения исходных веществ, функциональности, реакционной способности функциональных групп, катализа, природы реакционной среды, возможных побочных процессов. Приведены данные о некоторых новых реакциях и полимерах поликонденсационного типа. Отмечены актуальность дальнейшего развития этого метода синтеза полимеров и его перспективы.

Поликонденсация — важнейший метод синтеза высокомолекулярных соединений. За 150 лет, прошедшие со времени синтеза поликонденсацией первого полимера [1], особенно начиная с 30—40-х гг. настоящего столетия, она получила всестороннее развитие как с точки зрения познания общих закономерностей полимерообразования, так и с точки зрения использования для синтеза огромного числа различного типа полимеров и оформилась как самостоятельный, большой и важный раздел химии высокомолекулярных соединений [2—15].

Равновесная и неравновесная поликонденсация. Поликонденсацией называют процессы полимерообразования, основанные на элементарных реакциях замещения [16]. Этим она принципиально отличается от полимеризации, в основе которой лежат реакции присоединения.

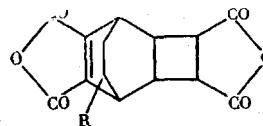
Изучение закономерностей процессов поликонденсации и обобщение большого экспериментального материала дают возможность известные поликонденсационные процессы подразделить на две группы — равновесной и неравновесной поликонденсации [3, 4, 17], отличающиеся характером основных реакций и величиной константы равновесия. Основная особенность неравновесной поликонденсации — отсутствие деструкции полимера низкомолекулярным продуктом поликонденсации



а в большинстве случаев — отсутствие в поликонденсационном процессе и других обменных деструктивных превращений. Следовательно, для неравновесной поликонденсации характерны высокие значения константы равновесия. Предложено условно к равновесной поликонденсации относить реакции, константа равновесия которых не выше 10^3 [11, 18].

Для таких классических случаев равновесной поликонденсации, как полиэтерификация и полиамидирование, константа равновесия составляет единицы. Такого же порядка константа равновесия для поликоординации [10, 11]. В случае же неравновесной полиэтерификации константа равновесия выше 10^3 , для низкотемпературного образования полиамидокислот она выше 10^5 л/моль, для образования полиаминоамидокислот — $7 \cdot 10^{21}$ — $5 \cdot 10^{28}$ л/моль [10, 19, 20].

Константы равновесия K и скоростей взаимодействия
4,4'-диаминодифенилэтана с дихлорангидридами кислот *



R в диангидриде	K	$k_1 \cdot 10^2$	$k_2 \cdot 10^3$
		л/моль·с	л/моль·с
H	807	2,64	4,10
-Cl	6600	4,81	27,80
-C(CH ₃) ₃	139	2,41	0,79
-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	121	3,26	1,44
-CH(CH ₃) ₂	274	3,14	1,86

* В ДМФА при 25°.

Как показали исследования последнего времени, величина константы равновесия определяется не только видом реакции. Она может значительно изменяться и в зависимости от химического строения исходных веществ при одном типе превращения (таблица) [21].

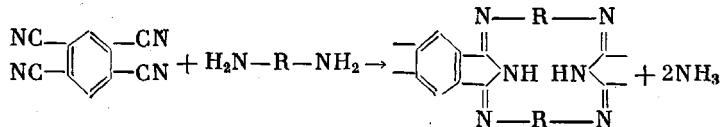
На константу равновесия может оказывать существенное влияние температура реакции и реакционная среда. При сильно различающихся энергиях активации прямой и обратной реакций процесс при одних температурах может быть равновесным, тогда как при других — неравновесным. Ниже приведены иллюстрирующие это зависимости констант равновесия K (л/моль) от температуры для модельного взаимодействия фталевого ангидрида с анилином [20, 22].

	T°	40	100	150	200	250
K в ацетонитриле		1970	210	17	4	1
в ТГФ		17 600	600	74	11	4
в метилэтилкетоне		2250	—	—	—	—
в DMAA		10 ⁵	—	—	—	—

Константа равновесия процесса образования полиимида на основе диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксицифеноксида и анилинфлуорена в N-метилпирролидоне при разных температурах изменяется следующим образом [23]:

	T°	115	135	150	165
	$K \cdot 10^{-3}$	53	15	6,6	3,1

В последнее десятилетие получили развитие довольно сложно протекающие поликонденсационные процессы. К их числу можно отнести поликонденсацию диангидридов тетракарбоновых кислот с диаминами, приводящую в ряде случаев к образованию полимеров с макрогетероциклами в цепи, названных полигексазоцикланами [24, 25]



Из приведенных ниже значений констант равновесия модельной реакции этого типа — конденсации фталодинитрила с *m*-фенилендиамином в феноле [26] видно, что константы равновесия заметно зависят от температуры.

	T°	147	167	187	207	227
	K	$9,3 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^5$	$5,9 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^4$	$5,3 \cdot 10^3$

Как показало детальное изучение этой реакции, она является сложным процессом [27—29], состоящим из нескольких стадий, представленных на

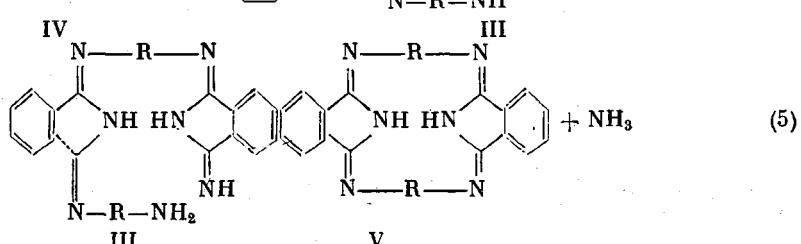
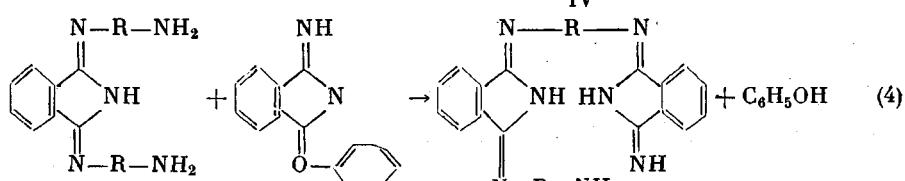
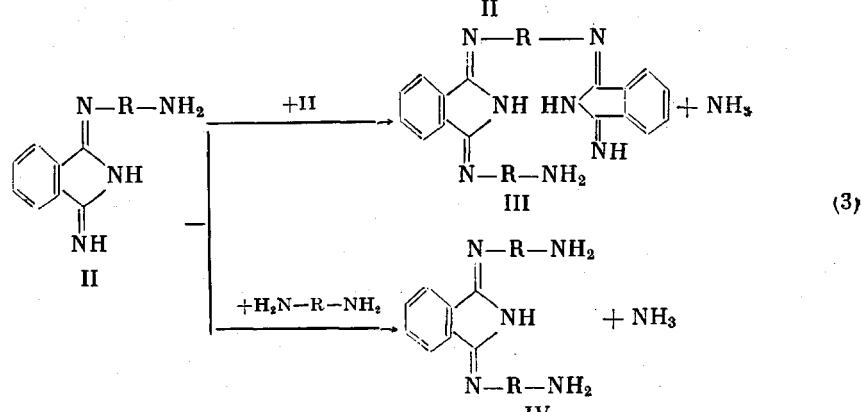
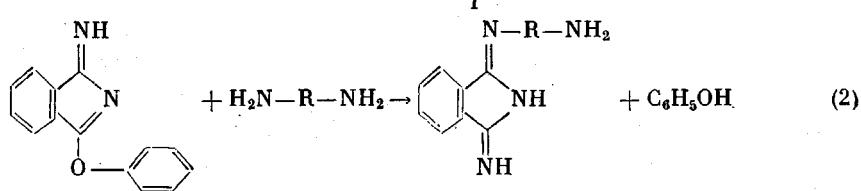
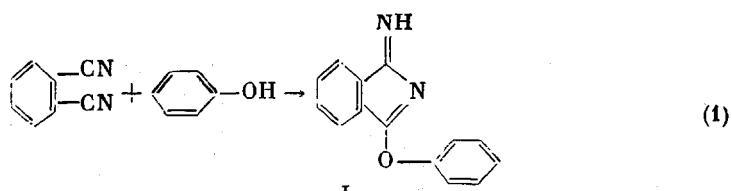


Схема 1

схеме 1. Все реакции, протекающие с выделением аммиака, являются обратимыми. Об этом свидетельствует тот факт, что при реакции макротероцикла V с аммиаком образуются соединения II—IV, а также диамин и 1,3-димидоизоиндолин. Соединение I при аминолизе не образуется. Реакции (1) и (2) необратимы, так как установлено, что при выдерживании соединения II в феноле выделения диамина не происходит. Это дает основание полагать, что в процессе образования полигексазоциклических поликонденсацией динитрилов ароматических тетракарбоновых кислот с диаминами на отдельных стадиях протекают реакции как равновесного, так и неравновесного характера. То обстоятельство, что даже при высоких температурах проведения процесса константы равновесия довольно высоки, позволяет считать, что общий вклад неравновесных стадий значителен. Однако и равновесные стадии, протекающие с выделением аммиака, надо учитывать для оптимизации процесса образования полигексазоциклических поликонденсаций знание

Несомненно, что для управления процессом поликонденсации знание

констант равновесия и влияющих на нее факторов очень важно. К сожалению, к настоящему времени в этом отношении имеется еще сравнительно немного данных и это одна из задач будущих исследований.

Отсутствие обменных деструктивных реакций при поликонденсации, позволяющих отнести ее к неравновесной поликонденсации, может быть обусловлено двумя основными причинами: 1) успешным протеканием процесса при достаточно низких температурах, когда обменные реакции вообще не происходят, а исходные вещества достаточно реакционноспособны, чтобы в этих условиях образовывать полимер; 2) образованием полимера такой химической структуры, которая неспособна к деструктивным превращениям при взаимодействии с низкомолекулярным продуктом реакции, с исходными веществами и образовавшимися макромолекулами [4].

Углубленное изучение процессов равновесной поликонденсации, особенно таких ее разновидностей, как полиэтерификация и полиамидирование, осуществляемых при повышенных температурах, началось в СССР с 40-х гг. К настоящему времени равновесная поликонденсация и ее основные закономерности для многих процессов подробно и детально изучены [2, 3, 30, 31]. В противоположность этому неравновесная поликонденсация к 60-м гг. нашего столетия практически не была исследована.

Вместе с тем исследования последующих лет выявили ряд ее положительных качеств. К их числу надо отнести отсутствие необходимости специального смещения равновесия для образования полимеров с высокой ММ, возможность проведения ряда процессов в мягких условиях с высокой скоростью, возможность успешного получения в растворе полимеров с высокой теплостойкостью и вязкостью расплава, широкие возможности целенаправленного синтеза сополимеров желаемого строения, в том числе блок-сополимеров и регулярно чередующихся, и, наконец, универсальность неравновесной поликонденсации, ее широчайшие синтетические возможности как с точки зрения вовлечения в поликонденсационный процесс разнообразных химических веществ, так и с точки зрения разнообразия химических структур получаемых этим методом полимеров [4–8, 10–14]. Однако все же неравновесная поликонденсация, ее основные закономерности к настоящему времени менее изучены, чем равновесная поликонденсация, и это, несомненно, выдвигает задачу углубленного познания таких процессов.

Влияние строения исходных веществ. Успешное протекание поликонденсации во многом определяется строением исходных веществ: их функциональностью, реакционной способностью, отсутствием побочных превращений. В последнее десятилетие благодаря развитию неравновесной поликонденсации существенное изменение претерпело представление как о веществах, используемых в качестве мономеров в поликонденсации, так и о влиянии их функциональности на строение макромолекул [4, 10, 11, 32–35].

Функциональность мономеров — одно из основных понятий в области поликонденсации. Обычно под ней понимают общее число функциональных групп в исходном веществе. Со временем Карозерса считалось [36], что лишь бифункциональные вещества способны к образованию поликонденсацией макромолекул линейного строения, монофункциональные соединения не образуют полимеров, а поликонденсация трех и более функциональных веществ приводит к образованию разветвленных и сшитых полимеров. Развитие теории и практики неравновесных поликонденсационных процессов внесло существенные корректировки в эти представления. Особенно это нашло отражение в недавних публикациях Коршака [11, 14, 33–35], в которых были обобщены и сформулированы представления о функциональности в процессах поликонденсации, установлена ограниченность правила функциональности Карозерса.

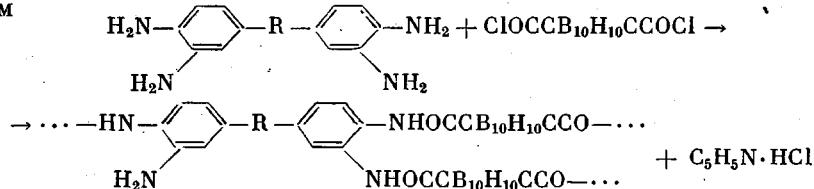
Было предложено применять три вида функциональности: возможную Φ_b (общее число функциональных групп всех видов в мономере или олигомере), практическую Φ_{pr} (число функциональных групп, способных вступать в реакцию в данных условиях) и относительную Φ_o , равную Φ_b/Φ_{pr} . По поведению в поликонденсации мономеры можно разделить на

две группы: «нормальные» (у которых $\Phi_b = \Phi_{np}$, а $\Phi_o = 1$) и «аномальные» (у которых $\Phi_b \geq \Phi_{np}$, а $\Phi_o \geq 1$). Образование линейных полимеров возможно, если на определенном этапе взаимодействия $\Phi_{np} = 2$, а образование трехмерных структур — если $\Phi_{np} \geq 3$ [33].

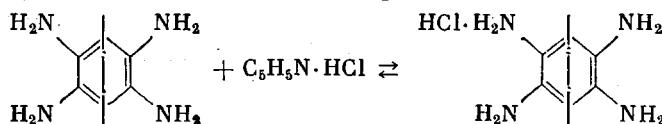
То обстоятельство, что определенные мономеры с функциональностью больше двух образуют при поликонденсации линейные, а не трехмерные полимеры, обусловлено особенностью их химического строения и условиями проведения процесса.

Так, межфазная поликонденсация таких трифункциональных веществ, как 2- β -оксиэтил-3,3-бис-(4-оксифенил)фталимидина или имида фенолфталеина, приводит при их реакции с хлорангидридами дикарбоновых кислот к образованию линейных высокомолекулярных полиарилатов, содержащих в цепи свободные гидроксильные или NH-группы [10], не вступающие во взаимодействие в условиях данной реакции с хлорангидридными группами, поскольку использованные трифункциональные мономеры в этих процессах ведут себя как бифункциональные вещества из-за существенного различия в реакционной способности групп $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ и $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (или NH).

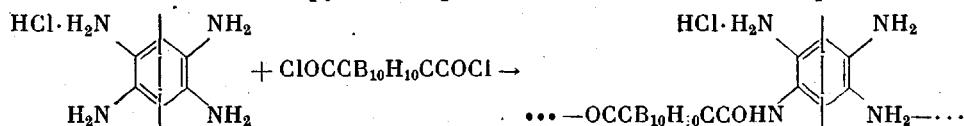
Существенное различие в реакционной способности функциональных групп может возникать и в ходе реакции, превращая часть их в нереакционноспособные и тем самым уменьшая возможную функциональность. Так, детальное изучение неравновесной поликонденсации хлорангидридов *m*- и *n*-карборандикарбоновых кислот с ароматическими тетрааминами [37, 38] показало, что если это взаимодействие проводить в пиридине, очень быстро (за 2–5 мин) образуются нерастворимые спиртовые полимеры, поскольку три аминогруппы тетрамина вступают в реакцию с хлорангидридом



Если же в реакционную среду ввести солянокислый пиридин, то в начале образуется солянокислая соль тетрамина



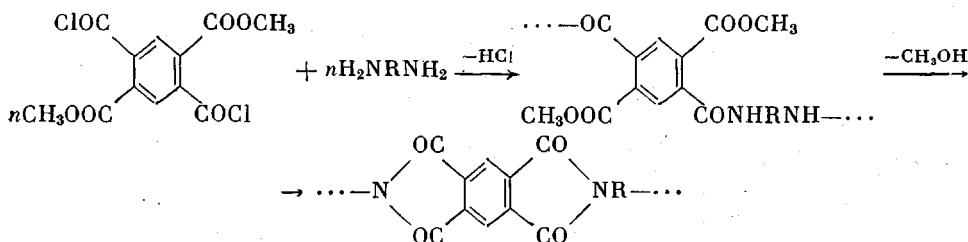
Значительное различие в реакционной способности свободных и протонированных аминогрупп тетрамина и то, что в условиях реакции четвертая аминогруппа не ацилируется и приводит к избирательному ацилированию свободных аминогрупп и образованию линейных полимеров



Поскольку реакция тетрамина с солянокислым пиридином является равновесной, смещение равновесия зависит от количества солянокислого пиридина, и его изменением можно регулировать реакционную способность аминогрупп в тетраминах, получая в итоге полимеры желаемой структуры (линейной, разветвленной или спиральной).

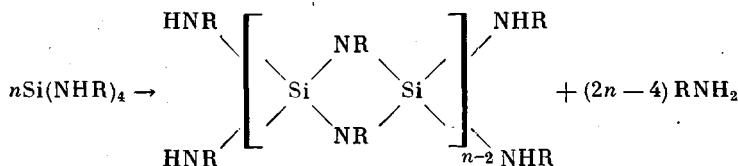
При взаимодействии 3,3'-диамино-4,4'-диоксидифенилметана с хлорангидридом карборандикарбоновой кислоты [39] реакционную способность диаминодиоксидифенилметана можно регулировать трибутиламином, в присутствии которого происходит образование линейного полимера, т. е. в этом случае четырехфункциональный исходный компонент ведет себя как бифункциональный мономер.

Своеобразно проявляется функциональность исходных веществ в реакциях поликонденсации. Во многих случаях поликонденсации при образовании полигетероариленов [4, 40–43] тетрафункциональные исходные вещества (ароматические тетрамины, диоксидамины, диангидриды и другие производные тетракарбоновых кислот, дитиодиамины и т. п.) на первой стадии процесса ведут себя как бифункциональные соединения, полностью реализуя свою функциональность лишь на втором этапе взаимодействия



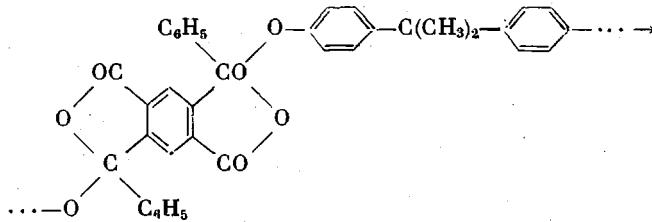
Это обусловлено благоприятным расположением функциональных групп у таких мономеров в *ортого*-положении (что было предложено называть «*ортого*-эффектом» [33]), дающим возможность образования при формировании макромолекулы пяти- или шестивалентных циклов. При проведении процесса в соответствующих условиях происходит образование линейных циклоцепных полимеров, а не разветвленных или трехмерных макромолекул, что можно было бы ожидать из исходной функциональности мономеров.

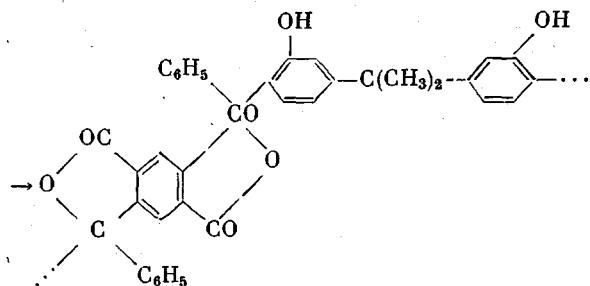
Линейные циклоцепные полимеры могут также получаться из тетрафункциональных мономеров и в случае образования спироструктур, как это наблюдается, например, при поликонденсации тетраалкиламиносилана [44]



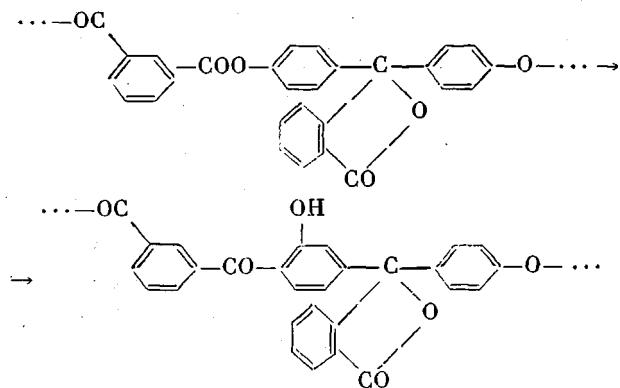
Остановимся еще на одном аспекте функциональности в поликонденсации. Во многих случаях поликонденсации (особенно приводящей к образованию гетероцепных полимеров), в результате реакционных актов происходит уменьшение содержания исходных свободных функциональных групп, однако функциональность образующейся макромолекулы при этом непрерывно возрастает по мере роста ее ММ [34, 35]. Это является одной из отличительных особенностей поликонденсации от полимеризации и обусловлено тем, что возникающие в результате взаимодействия новые связи (особенно гетеросвязи — сложноэфирные, амидные, координационные и т. д.) также в определенных условиях являются реакционноспособными к «вторичным» превращениям (типа ацидолиза, алкоголиза, амидолиза, эфиролиза и т. п.).

Известны случаи, когда новые функциональные группы у макромолекул могут возникнуть и в результате специфических перегруппировок. Установлено, в частности, что ароматические простые полиэфиры, содержащие феноксифталидные фрагменты [45], в процессе термической обработки при 200–300°, а в присутствии катализаторов при более низких температурах (25–100°) подвергаются перегруппировке в полиарилены с образованием у ароматических ядер свободных гидроксильных групп [46]





Полиарилаты ароматических дикарбоновых кислот и бисфенолов при нагревании под действием катализаторов или при УФ-облучении претерпевают перегруппировку Фриса [4, 47], приводящую к превращению сложноэфирных связей в кетогруппы и с образованием у ароматических ядер в *ортого*-положении к ним свободных гидроксильных групп



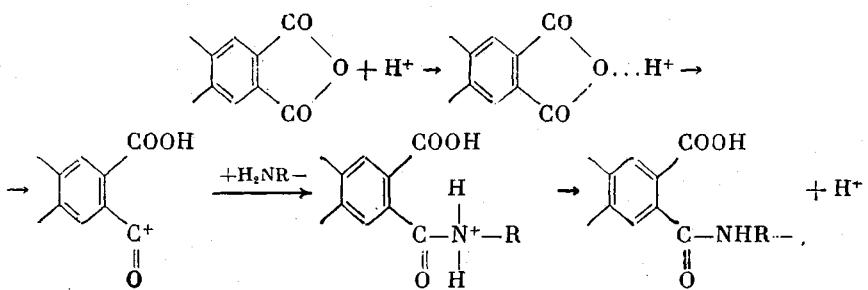
Все это показывает, какое большое значение имеет понятие функциональности в поликонденсации и насколько важно познание практической функциональности, реализуемой при получении полимеров, и умение управлять ею для оптимизации поликонденсационных процессов и целенаправленного создания полимеров желаемого строения, а следовательно, и комплекса свойств.

Стадии роста макромолекул в поликонденсации. Формирование полимерной цепи в процессе поликонденсации можно условно подразделить на три этапа: начало роста цепи, рост цепи и остановка роста цепи. Для каждого из них характерно образование устойчивого, способного к самостоятельному существованию соединения. Одновременно с ростом цепи происходит выделение низкомолекулярного продукта поликонденсации.

Начало роста цепи. К сожалению, лишь сравнительно немногие поликонденсационные процессы исследованы детально, включая и познание в них элементарных актов взаимодействия. Однако в ряде случаев на основе кинетических данных, результатов модельного взаимодействия, привлечения общих положений органической химии все же можно получить представление о механизме элементарных актов.

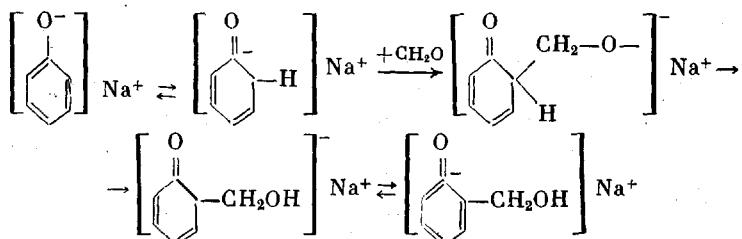
Анализ литературных данных показывает, что по механизму элементарных актов поликонденсационные процессы можно подразделить на следующие группы: катионную, анионную, ионно-координационную и свободнорадикальную поликонденсации [48–50]. Остановимся на некоторых примерах протекания элементарного акта по различным механизмам.

При изучении кинетики образования полiamидокислот было обнаружено, что данная реакция циклических ангидридов тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами имеет автокаталитический характер за счет возникновения при раскрытии ангидридного цикла карбоксильных групп. На этой основе был разработан каталитический способ получения полiamидокислот в присутствии карбоновых кислот [51–53]. Можно полагать, что это взаимодействие протекает по катионному механизму



Изучение кинетики поликонденсации хлорангидрида терефталевой кислоты с фенолфлуореном и 4,4'-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден)дифенолом в условиях высокотемпературной поликонденсации показало, что первой стадией является равновесная ионизация одной из хлорангидридных групп. Образовавшийся ацилий-ион взаимодействует с фенолом или рекомбинирует с анионом хлора. Вторая стадия — равновесная ионизация хлорангидридной группы в эфирохлорангидриде и последующее взаимодействие с фенолом [54, 55].

Примером протекания поликонденсации по анионному механизму является поликонденсация фенолов с альдегидами в присутствии щелочных катализаторов [56]



Как ионно-координационная протекает акцепторно-катализическая полиэтерификация хлорангидридов дикарбоновых кислот с бисфенолами в присутствии третичных аминов, подобному изучению которой в последнее время уделяли большое внимание [4, 10, 13].

Было найдено, что в зависимости от строения исходных соединений и условий акцепторно-катализическая полиэтерификация протекает по механизму общего основного или нуклеофильного катализа, т. е. через образование промежуточных комплексов третичных аминов с фенолами или галоидангидридами (схема 2).



Схема 2

Примером поликонденсации, в которой элементарный акт протекает через стадию свободного радикала, является полирекомбинация, открытая Коршаком с сотр. [57]. Первым актом этой реакции является отрыв атома водорода от исходного соединения с двумя реакционными центрами в результате атаки активным свободным радикалом: $H-R-H + R_i \rightarrow H-R^+ + R_iH$.

Важным моментом при рассмотрении элементарных актов процесса поликонденсации являются вопросы, связанные с катализом этих реакций. Несмотря на то что в ряде случаев поликонденсация может протекать в отсутствие специально добавленных катализаторов, катализ в поликонден-

сации играет большую роль и широко применяется [3, 4]. В соответствии с механизмом элементарных актов поликонденсации, протекающих с образованием ионов и ионных систем, применяемые в этих процессах катализаторы можно подразделить на три группы: образующие реакционноспособные катионы, реакционноспособные анионы и реакционноспособные солеообразные соединения [48–50]. К сожалению, к настоящему времени подбор того или иного катализатора осуществляется обычно экспериментально, и в целом проблема катализа для многих поликонденсационных процессов очень важна, актуальна и требует еще своей углубленной проработки.

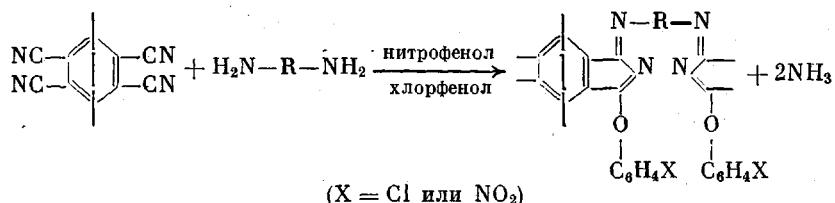
Рост цепи (формирование макромолекулы). Рост цепи макромолекулы в поликонденсационном процессе осуществляется ступенчато. Вначале элементарные акты протекают преимущественно между функциональными группами мономеров, приводя к образованию димеров, тримеров и других олигомеров. По мере исчерпания мономеров наряду с взаимодействием функциональных групп мономеров и олигомеров все большее значение, как это было показано экспериментально на ряде примеров [58–60], начинают приобретать элементарные акты между функциональными группами образовавшихся полимерных цепей, и на определенном этапе реакции это становится основным способом роста макромолекулы. Следует отметить, что такой тип реакции роста полимерной цепи характерен в основном для процессов поликонденсации и является одним из признаков, отличающих ее от полимеризации [34, 35]. Все элементарные акты в процессе роста полимерной цепи чаще всего протекают через то промежуточное состояние, которое характерно для данного типа взаимодействия.

Однако в равновесной поликонденсации и в некоторых случаях неравновесной поликонденсации процесс формирования макромолекулы не ограничивается последовательными элементарными актами ее роста и оказывается более сложным. Это происходит в тех случаях, когда образующийся полимер способен вступать в реакцию не только с низкомолекулярным продуктом поликонденсации в случае равновесной поликонденсации, но и в обменное взаимодействие с исходными веществами и полимерными молекулами.

Так, например, при поликонденсации хлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот с бисфенолами при повышенных температурах образующийся полиэфир не реагирует с низкомолекулярным продуктом поликонденсации хлористым водородом, но вступает во взаимодействие с исходными веществами [61]. Способны к обменным деструктивным взаимодействиям и полимеры циклоцепного строения. Так, исследование при нагревании действия на поликсадиазолы исходных продуктов или веществ аналогичной им химической природы показало, что эти полимеры устойчивы к действию низкомолекулярного 1,3,4-оксадиазола, т. е. к обменному взаимодействию оксадиазольного цикла с оксидацольным, по деструктируются гидразидами и кислотами [62]. Полииимида при нагревании подвержены деструктивным реакциям аминолиза, но устойчивы к ацидолизу и обменным реакциям по имидному циклу [63, 64].

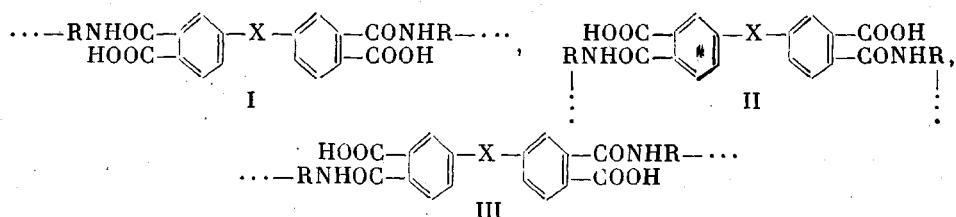
Рост полимерной цепи в процессе поликонденсации во многом зависит от реакционной способности исходных веществ и условий проведения процесса. Как показали исследования последнего времени, очень большое влияние на формирование макромолекул во многих случаях поликонденсации оказывает реакционная среда. Так, недавно проведенное изучение влияния среды на конденсацию фталодинитрила с *n*-фенилендиамином [24, 25], моделирующую поликонденсацию тетранитрилов тетракарбоновых кислот с диаминами, показало, что реакционная среда может оказать решающее влияние на результат реакции. Так, если при проведении процесса в феноле или крезолах основным продуктом является макрогетероцикл, а в алифатических спиртах выход этого продукта составляет не более 30%, то при конденсации в фенолах с электронодонорными заместителями макроцикл вообще не образуется, а происходит лишь линейная конденсация. Поэтому, желая получать полигексазоцикланы, процесс це-

лесообразно проводить в феноле или крезолах. Если же ставить задачу получения полиизоиндооксазенов, поликонденсацию следует осуществлять в среде фенолов с электронодонорными заместителями.



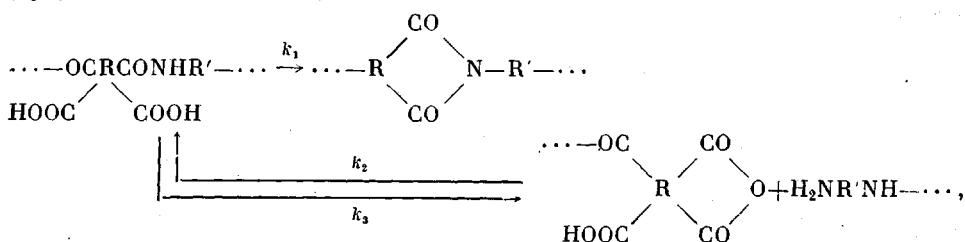
Существенное влияние на протекание реакции оказывает природа растворителя при синтезе полихинооксалинов из бис-(α -дикетонов) и тетраминов [65]. Оказалось, что скорость реакции в хлороформе в 10⁵—10⁶ раз выше, чем в ТГФ.

Выше было показано, что реакционная среда существенно влияет на величину константы равновесия, а тем самым и на успешность образования полиимидов. Оказалось, влияет природа среды и на изомерный состав полiamидокислот при низкотемпературном ацилировании



Так, для модельного взаимодействия тетракарбоксидафенилоксида с анилином в N-метилпирролидоне изомерный состав I : II : III = 0,46 : 0,11 : 0,43, в то время как при реакции в ДМСО он составляет 0,35 : 0,17 : 0,48. Аналогичная зависимость наблюдается и для полiamидокислот, причем изомерный состав полiamидокислоты в N-метилпирролидоне длительно устойчив, в то время как в ДМСО происходит постепенное обогащение полiamидокислоты изомерной структурой I [66].

При рассмотрении формирования полимерной цепи в процессе синтеза полиимидов в определенном температурном режиме следует учитывать обратимый характер процесса образования полiamидокислоты [67, 68]. Особенно сильно обратимость проявляется при повышенных температурах, используемых при термической циклизации полiamидокислот, и приводит к резкому понижению ММ полимера в начальный момент циклизации. С другой стороны, по мере накопления концевых групп постепенно все большее значение начинает приобретать реакция синтеза полиимидов. С учетом этого имидизацию приближенно можно описать следующей схемой:



показывающей, что данный процесс необходимо описывать не одной, а по крайней мере тремя константами скоростей реакции.

При двухстадийном способе образования полиоксадиазолов вторая стадия представляет собой реакцию замыкания гетероцикла. При термической циклизации полигидразидов была обнаружена интересная особенность: энергия активации циклизации возрастает по мере углубления процесса, что связано с возрастанием жесткости цепи макромолекулы [69].

Обычно термическая циклизация полигидразидов для достижения высоких степеней превращения в полиоксациазол требует весьма жестких условий (длительная термообработка в вакууме при 300°). Недавно на примере карбовых полимеров было найдено, что этого можно избежать путем химической циклодегидратации полигидразидов. Весьма эффективными дегидратирующими реагентами для этой цели являются комплексы ДМФА или ДМАА с серным ангидрилом. При проведении циклизации в таких комплексах количественное превращение полигидразида в полиоксациазол при 100° заканчивается за 5 ч [62].

Применение катализитических систем для формирования макромолекул полициклизацией оказалось перспективным и в других случаях, например для полииimidов [41, 42, 70]. Благодаря возможности проведения химической циклизации (в качестве катализитических систем использованы смеси уксусного ангидрида с различными третичными аминами, ацетаты щелочных металлов и другие) при весьма невысоких и даже комнатных температурах удается получать растворимые полииimidы с реакционноспособными группами, например карбовые полииimidы $3,3',4,4'$ -бензофенонтетракарбоновой кислоты.

В последнее десятилетие большое внимание исследователей было обращено на изучение реакционной способности функциональных групп в различных случаях поликонденсации (акцепторно-катализитической полиэтерификации [10, 13], полiamидирования [71, 72], полициклизации [73, 74]); изменение ее в ходе процесса, влияние на микроструктуру полимерной цепи в случае сополиконденсации. На примере акцепторно-катализитической поликонденсации было показано, что в зависимости от природы исходных веществ активность второй функциональной группы мономера после того, как первая вступила в реакцию, может уменьшаться, оставаться неизменной или увеличиваться [75]. Ряду полимеров (полиарилатам [76, 77], полигидразиду [78]), синтезированных неравновесной поликонденсацией, свойственно более узкое (чем наиболее вероятное) ММР (коэффициент полидисперсности $\sim 1,5$). Это позволяет полагать, что принцип независимой реакционной способности концевых групп нарушается не только на первых этапах взаимодействия.

На примере акцепторно-катализитической сополиэтерификации и полиэтерификации бифункциональных мономеров с несимметричным типом функциональных групп были сформулированы основные закономерности формирования смешанных полимеров и полимеров, построенных по типу «голова — хвост» неравновесной поликонденсацией. Показано, что в зависимости от реакционной способности сомономеров и скорости введения в реакцию интермономера могут быть получены как статистические, так и блок-сополимеры с различной длиной блоков [10, 13, 32, 79]. Полимеры с преобладанием сочетаний «голова — голова» или «хвост — хвост» образуются лишь при постепенном добавлении мономера с несимметричным расположением функциональных групп в зону реакции [10, 13, 80–82].

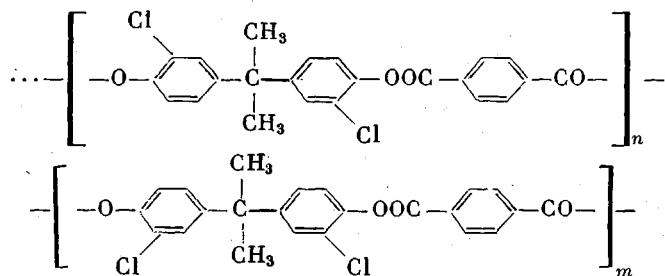
Интересные результаты были получены при изучении процессов формирования макромолекул смешанных полииimidов [64, 83]. При одностадийном синтезе сополииimidов с пяти- и шестичленными имидными циклами полициклизацией в растворе микроструктура сополииimida зависит от реакционной способности сомономеров, от различия в активности функциональных групп интермономера, от способа проведения реакции и от устойчивости имидных циклов к обменным деструктивным реакциям. При использовании в одностадийной полициклизации диангидрида $3,3',4,4'$ -тетракарбоксидифенилоксида из-за эффективного протекания реакции аминолиза получаются статистические сополимеры, в то время как при использовании значительно более активного пиromеллитового диангидрида возможно образование сополииamидов блочного строения. Микроструктуру более устойчивых к аминолизу сополинафтоилинейimidов можно направленно изменять варьированием условий реакции. Статистические сополииimidы образуются при одновременном введении в реакцию исходных веществ и катализатора, тогда как при добавлении интермономера вместе с катализатором к раствору смеси диаминов, отличающихся по своей реакцион-

ной способности, образуются сополиимиды блочного структуры. При синтезе сополиимидов в две стадии, когда то или иное распределение звеньев закладывается на стадии образования полиамидокислоты, в результате циклизации под действием химических агентов, протекающей в мягких условиях, становится возможным образование блок-сополиимидов. При термической же циклизации полиамидокислот получаются лишь статистические сополиимиды.

Успехи в области синтеза поликонденсационных блок-сополимеров при использовании в качестве исходных веществ олигомеров и полимеров с концевыми функциональными группами, несомненно, связаны с развитием и достижениями неравновесной поликонденсации, в первую очередь акцепторно-катализитической, мягкие условия протекания которой позволяют исключить в ходе процесса обменные превращения и сохранить в микроструктуре полимерной цепи блоки исходных полимеров в неизменном виде. Реальны по крайней мере три возможных способа синтеза таких блок-сополимеров на основе олигомеров: поликонденсация различных по химическому строению олигомеров с гетерофункциональными концевыми группами; поликонденсация различных по химическому строению олигомеров с гомофункциональными группами с интермономером; поликонденсация олигомера и низкомолекулярного мономера с интермономером [32, 84]. Естественно, что в зависимости от способа получения и химического строения олигомера будут изменяться протяженность блоков различного химического строения и их распределение по макроцепи. Блок-сополимеры наиболее регулярного строения образуются при акцепторно-катализитической поликонденсации, осуществляющейся по первому пути.

При рассмотрении формирования макромолекул в процессе поликонденсации остановимся еще на одном вопросе. До недавнего времени методом поликонденсации стереорегулярные полимеры получали лишь за счет использования для их синтеза исходных соединений вполне определенной конфигурации, т. е. геометрических или оптических изомеров.

Углубленное изучение процессов неравновесной поликонденсации создало теоретические предпосылки для получения нового типа стереорегулярных поликонденсационных полимеров, макромолекулы которых содержат регулярные последовательности устойчивых поворотных изомеров [10, 13, 85]. Принципиальная новизна синтеза конформационно-регулярных полимеров заключается в том, что формирование их регулярной пространственной микроструктуры происходит непосредственно в процессе роста макромолекулы при использовании в реакции мономеров, которые не являются конформационными или конфигурационными изомерами, но молекулы которых содержат фрагменты с заторможенным внутренним вращением. Примером такого рода полимеров являются стереорегулярные политефталаты на основе *o,o'*-дизамещенных диана, например на основе *o,o'*-дихлор-*n,n'*-дифенилпропана-2,2



Сопоставление стереотактичности полученных полимеров с условиями их синтеза позволило сформулировать ряд закономерностей формирования таких макромолекул. Так, в присутствии слабоосновных гетероциклических третичных аминов (нуклеофильный катализ) образуются преимущественно полимеры с *цикло*-изомерами бисфенольного фрагмента, тогда как в присутствии сильноосновных триалкиламинов (общий основной катализ) — с *транс*-изомерами, что связано с различной геометрией переход-

ных комплексов. Безусловно, многие вопросы механизма этого процесса еще не ясны и требуют своего решения. Однако имеющиеся данные позволяют считать, что возможность образования в определенных условиях стереорегулярных поликонденсационных полимеров, представляющих собой полимерные конформеры, должна быть общей и присуща всем полимерам, макромолекулы которых содержат фрагменты с заторможенным внутренним вращением. Поскольку стереотактичность таких полимеров формируется непосредственно в поликонденсационном процессе, целесообразно называть такой процесс конформационно-специфической поликонденсацией.

Остановка роста цепи. Третьим этапом, который проходит каждая полимерная молекула в поликонденсационном процессе, является остановка роста цепи под действием как физических, так и химических факторов [3, 4, 10].

К химическим факторам относятся следующие: ограничение роста макромолекулы в связи с обратимостью процесса в случае равновесной поликонденсации; незквивалентное соотношение исходных веществ; влияние активных монофункциональных примесей; химическое изменение функциональных групп как мономеров, так и макромолекул, превращающее их в нереакционноспособные, и связанное с этим нарушение эквивалентности соотношения функциональных групп.

Большое влияние на величину ММ образующегося полимера, как показало изучение акцепторно-катализитической полиэтерификации, оказывает реакционная способность исходных веществ, во многом определяющая соотношение скоростей реакций роста и обрыва цепи [10, 12].

Естественно, что на величину ММ поликонденсационного полимера большое влияние оказывают условия проведения процесса: температура и продолжительность реакции, природа реакционной среды, очередность и скорость введения в реакцию исходных компонентов, их концентрация и т. д. [3, 4]. Уже на данном этапе углубленное изучение основных закономерностей ряда поликонденсационных процессов позволило получить полимеры с весьма высокой ММ, достигающей многих десятков, а то и сотен тысяч (например, полиарилаты [86], полигидразиды и полиоксадиазолы [62]), хотя для многих поликонденсационных полимеров это еще задача будущего.

Рассмотрение химического формирования полимерной цепи в процессах поликонденсации будет неполным, если не отметить весьма существенный момент: процессы поликонденсации, как и другие способы синтеза высокомолекулярных соединений, помимо побочных реакций обрыва расступящих цепей часто сопровождаются и другими побочными превращениями, приводящими к возникновению в макромолекулах аномальных звеньев. В результате образуются так называемые «разнозвенные» полимеры, представление о которых широко развито Коршаком [87, 88]. По существу все синтезируемые поликонденсацией полимеры, как впрочем и все другие полимеры, в большей или меньшей степени являются разнозвенными.

С одной стороны, эта разнозвенность в определенных пределах может создаваться сознательно, с другой — она возникает стихийно. Примером сознательно создаваемой разнозвенности является получение неравновесной поликонденсацией разного типа смешанных и блок-сополимеров при совместной поликонденсации нескольких реакционноспособных бифункциональных веществ. Знание закономерностей таких процессов позволяет регулировать их протекание и тем самым разнозвенность строения образующейся полимерной цепи. Однако в этих процессах имеются и неконтролируемые моменты, обусловливающие возникновение стихийной разнозвенности в сознательно создаваемой. Ответственными за них могут быть как кинетические факторы, определяемые различием в реакционной способности функциональных групп, так и различные побочные процессы.

Мягкость условий проведения ряда неравновесных поликонденсационных процессов, казалось бы, должна обеспечить исключение ряда нежелательных побочных процессов. Однако не стоит забывать, что эта мягкость обеспечивается высокой реакционной способностью исходных ве-

ществ, специфичностью сред или катализаторов, которые иногда столь же легко могут стимулировать и побочные процессы.

Причины возникновения разнозвенности полимеров в процессе поликонденсации весьма различны. Это — изомеризация отдельных фрагментов, различное сочетание несимметричных звеньев или пространственных конформеров, разветвление макромолекул и многие другие побочные процессы, обусловленные спецификой химического строения отдельных фрагментов макромолекул. Познание таких процессов и обусловленной ими разнозвенности полимеров, превращение их из неконтролируемых в управляемые и регулируемые имеют очень большое значение на современном этапе развития полимерной науки, ибо это теснейшим образом связано с проблемой целенаправленного создания полимеров с необходимым комплексом свойств.

Новые полимеры и реакции. Область поликонденсации продолжает интенсивно развиваться. Это относится как к познанию закономерностей поликонденсационных процессов, так и к использованию этого метода для синтеза разнообразных новых полимеров.

Так, полициклизацией получены различные полимеры циклолинейного и лестничного строения с повышенными термическими характеристиками [4, 5, 11, 12, 40–44, 89–95]. Для синтеза циклоцепных полимеров недавно был предложен новый метод — восстановительная полигетероциклизация, открывающая возможность получения полимеров из более доступного исходного сырья типа нитропроизводных [90].

Развитие процессов полициклоконденсации ацетилароматических соединений привело к получению ряда новых полимеров полифениленового типа [96]. Поликонденсацией тетранитрилов тетракарбоновых кислот с диаминами получены азотсодержащие полимеры с макрогетероциклами в цепи и полизионидоксазены [24, 25], с триаминонензолами и бис-(*o*-цианаминами) — макрогетероциклические полимеры, содержащие в макрогетероцикле конденсированные изоиндолиновый и бензимидазольный, а также изоиндолиновый и хиназолиновый циклы [97]; поликонденсацией тетранитрилов тетракарбоновых кислот с бис-антралиловыми кислотами синтезированы новые полимеры, содержащие конденсированные изоиндолиновые и хиназолиновые циклы [98].

На основе различных поликонденсационных процессов создана и развита химия карбовых полигетероариленов, отличительной особенностью которых является наличие в полимерной цепи углеродных атомов, одновременно входящих в состав боковых циклических группировок. Эти полимеры обладают ценным комплексом свойств и сочетают повышенную теплостойкость с хорошей растворимостью в органических растворителях [99–101].

Исследованы поликонденсация полихлордифениленов с сульфидом натрия, приводящая к образованию серо- и хлорсодержащих полимеров [102], а также поликонденсация дигалогенароматических соединений с сульфидами щелочных металлов [103]. Поликонденсацией ароматических углеводородов типа дифениленоксида, дифенила с дикарбоновыми кислотами в среде полифосфорной кислоты синтезированы новые высокомолекулярные поликетоны [104].

Обнаружены и изучены таутомерные превращения хлорангидридов дibenзоилтерефталевой и изофталевой кислот и на этой основе проведена их поликонденсация с бисфенолами, приводящая к образованию полимеров двух типов: ароматических сложных и простых полиэфиров; найдены пути целенаправленного синтеза высокомолекулярных простых полиэфиров, содержащих феноксифталидные фрагменты [45].

Осуществлена и разработана конформационно-специфическая поликонденсация и на этой основе синтезированы новые конформационно-регулярные полиарилаты, наличие регулярных последовательностей изомерных форм в макромолекулах которых существенно влияет на их свойства [10, 13, 85]. Начат цикл исследований поликонденсации с использованием «активированных» эфиров дикарбоновых кислот (например, типа бис-пентахлорфениловых, бис-2,4-динитрофениловых эфиров), открывающей

возможность получения гетероцепных полимеров в мягких условиях [105–107].

Широкие возможности открыла поликонденсация для синтеза разнообразных многоблочных блок-сополимеров, например полиарилатдиметилсилоxановых, полиарилатариленсульфоноксидных, полиарилатэтilenоксидных, полиарилатбутадиеновых и т. п. с тонко регулируемой микроструктурой и широким диапазоном свойств от термо- до эластопластов [32, 84, 108, 109].

Окислительная дегидрополиконденсация была использована для получения линейного полимера углерода — «карбина», представляющего собой новую аллотропную форму углерода [110]. Посредством поликонденсации были синтезированы многие координационные полимеры как с элементоорганическими, так и с неорганическими основными цепями макромолекул [111–113]. На основе разнообразных поликонденсационных процессов создана химия карборансодержащих полимеров различных классов. Отличительной особенностью таких полимеров, особенно полигетероариленкарборанов, является высокая термостойкость материалов на их основе [114–116].

Поликонденсационные процессы широко представлены в химии кремний- и кремнийэлементоорганических полимеров [9, 117].

Безусловно, в настоящем обзоре в связи с ограниченностью объема не представляется возможность рассмотреть все новое, что появилось в поликонденсации за последнее время. Однако и из приведенного видны высокая продуктивность и перспективность этого важного метода полимерообразования и актуальность его дальнейшего развития как с точки зрения углубленного познания механизма процессов, установления зависимостей между кинетическими параметрами и механизмом элементарного химического акта, целенаправленного катализа, управления закономерностями формирования микроструктуры, молекулярной массы и ММР полимеров, управления процессами образования аномальных звеньев, оптимизации процессов с технологических позиций, так и с точки зрения создания посредством поликонденсации новых полимеров с высокой термостойкостью, эластичностью, прочностью, твердостью, негорючестью, ценным комплексом электрических, медико-биологических и других свойств, способных решать возросшие требования современной техники и народного хозяйства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gay-Lussak J., Pelouze J. Ann., 1833, B. 7, S. 40.
2. Коршак В. В. Химия высокомолекулярных соединений. М.–Л.: Изд во АН СССР, 1950. 528 с.
3. Коршак В. В., Виноградова С. В. Равновесная поликонденсация. М.: Наука, 1968. 444 с.
4. Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация, М.: Наука, 1972. 696 с.
5. Коршак В. В. Прогресс полимерной химии. М.: Наука, 1965. 414 с.
6. Соколов Л. Б. Поликонденсационный метод синтеза полимеров. М.: Химия, 1966. 332 с.
7. Соколов Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М.: Химия, 1979. 263 с.
8. Жубанов Б. А. Введение в химию поликонденсационных процессов. Алма-Ата: Наука, 1974. 198 с.
9. Андрианов К. А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 327 с.
10. Виноградова С. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 667.
11. Коршак В. В. Высокомолек. соед., А, 1979, т. 21, № 1, с. 3; Успехи химии, 1984, т. 53, № 1, с. 3.
12. Виноградова С. В., Коршак В. В. Успехи химии, 1970, т. 39, № 4, с. 679.
13. Васнецов В. А., Виноградова С. В. Успехи химии, 1979, т. 48, № 1, с. 30.
14. Korsak V. V. Acta Polymerica, 1980, B. 31, № 2, S. 90; 1983, B. 34, № 10, S. 603.
15. Коршак В. В., Мозгова К. К. Успехи химии, 1959, т. 28, № 5, с. 783.
16. Коршак В. В. В кн.: Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНИТИ, 1975, т. 7, с. 5.
17. Коршак В. В. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул. М.: Наука, 1968, с. 127.
18. Korsak V. V. Pure Appl. Chem., 1966, v. 12, № 1, p. 101.
19. Праведников А. Н., Кардаш И. Е., Глухоедова И. П., Ардашников А. Я. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 2, с. 349.

20. Ардашников А. Я., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 8, с. 1863.
21. Жубанов Б. А. Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик: КБГУ, 1979, с. 139.
22. Камзолкина Е. В., Тейес Г. А., Нечаев П. П., Геращенко З. В., Выгодский Я. С. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 12, с. 2764.
23. Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Спиринова Т. И., Чудина Л. И., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 5, с. 1064.
24. Winogradova S. V., Siling S. A., Solowjow W. Makromolek. Chem., 1976, B. 177, № 7, S. 1905.
25. Vinogradova S. V., Korshak V. V., Siling S. A., Solovjov W. N. J. Polymer Soc. Polymer Chem. Ed., 1984, № 5, v. 22, p. 1043.
26. Рабинович И. Б., Калякин Н. В., Джаримова Э. С., Силинг С. А., Пономарев И. И., Виноградова С. В. Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1984, № 4, с. 779.
27. Виноградова С. В., Силинг С. А., Соловьев В. Н., Коршак В. В. Журн. орган. химии, 1974, т. 10, № 11, с. 2437.
28. Силинг С. А., Пономарев И. И., Кузнецов В. В., Виноградова С. В., Коршак В. В. Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1984, № 4, с. 771.
29. Силинг С. А., Пономарев И. И., Кузнецов В. В., Локшин Б. В., Виноградова С. В., Коршак В. В. Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1983, № 8, с. 1755.
30. Коршак В. В., Фрунзе Т. М. Синтетические гетероцепные полиамиды. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 523 с.
31. Korshak V. V., Vinogradova S. V. Polyesters. L.-N. Y.- Paris: Pergamon Press, 1965. 548 p.
32. Виноградова С. В. Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик: КБГУ, 1979, с. 95.
33. Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1571; Докл. АН СССР, 1983, т. 268, № 4, с. 910.
34. Коршак В. В., Коршак Ю. В. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 1, с. 16.
35. Коршак В. В., Коршак Ю. В. Докл. АН СССР, 1984, т. 275, № 2, с. 400.
36. Carothers W. H. Trans. Faraday Soc., 1936, v. 32, № 1, p. 39.
37. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Вагин В. В. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 1, с. 6.
38. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Вагин В. В., Изынцев А. А. Докл. АН СССР, 1973, т. 210, № 1, с. 110.
39. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Сурикова М. А., Комарова Л. И., Волошина И. Ю. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 1, с. 138.
40. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969, 411 с.
41. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимида — класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. 328 с.
42. Адрова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полиимида — новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968. 211 с.
43. Жубанов Б. А., Архипова И. А., Алмабеков О. А. Новые термостойкие гетероциклические полимеры. Алма-Ата: Наука, 1979. 252 с.
44. Андрианов К. А., Ильин М. М., Таланов В. Н., Исакова Л. С., Сидоренко Н. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 12, с. 2752.
45. Салазкин С. Н., Коршак В. В., Виноградова С. В., Мелехина Г. Н., Кульков А. А., Комарова Л. И. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 181.
46. Виноградова С. В., Салазкин С. Н., Мелехина Г. Н., Комарова Л. И., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 12, с. 2768.
47. Korshak V. V., Vinogradova S. V., Siling S. A., Rafikov S. R., Fomina Z. Ya., Rode V. V. J. Polymer Sci. A-1, 1969, v. 7, № 1, p. 157.
48. Коршак В. В. Успехи химии, 1982, т. 51, № 12, с. 2096.
49. Коршак В. В. Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик: КБГУ, 1979, с. 45.
50. Korshak V. V. Faserforsch. und Textiltechn., 1977, t. 28, № 11/12, S. 561.
51. Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Чурочкина Н. А., Коршак В. В. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 2, с. 93.
52. Vinogradova S. V., Vygodskij J. S. Faserforsch. und Textiltechn. 1977, B. 28, № 11/12, S. 581.
53. Korshak V. V., Vinogradova S. V., Vygodskij J. S. Faserforsch. und Textiltechn., 1977, t. 28, № 9, S. 439.
54. Величкова Р. С., Коршак В. В., Виноградова С. В., Иванов Н. В., Пономаренко А. И., Ениколов Н. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, № 4, с. 858.
55. Виноградова С. В., Коршак В. В., Папава Г. Ш., Майсурадзе Н. А., Величкова Р. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, № 4, с. 820.
56. Силинг М. И. Фенолформальдегидные полимеры: Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНИТИ, 1977, т. 11, с. 35.
57. Коршак В. В., Сосин С. Л., Чистякова М. В. Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1957. № 10, с. 1271.
58. Коршак В. В., Грибова И. А., Андреева М. А. Высокомолек. соед., 1960, т. 2, № 2, с. 427.
59. Коршак В. В., Виноградова С. В. Докл. АН СССР, 1951, т. 77, № 2, с. 277; Журн. общ. химии, 1952, т. 22, № 5, с. 1176.
60. Виноградова С. В., Коршак В. В. Докл. АН СССР, 1958, т. 123, № 5, с. 849.

61. Виноградова С. В., Коршак В. В., Величкова Р. С., Решетникова Л. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, № 7, с. 1494.
 62. Виноградова С. В., Тур Д. Р. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 2, с. 284.
 63. Виноградова С. В., Коршак В. В., Выгодский Я. С., Локшин Б. В. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 5, с. 1091.
 64. Korshak V. V., Vinogradova S. V., Vygodskii Ja. S., Nagiev Z. M., Urman Ya. G., Alekseeva S. G., Slonimt I. Ya. Makromolek. Chem., 1983, B. 184, № 2, S. 235.
 65. Кузнецов А. И., Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Миронцева Г. А., Травникова А. П. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 2, с. 396.
 66. Алексеева С. Г., Виноградова С. В., Воробьев В. Д., Выгодский Я. С., Коршак В. В., Слоним И. Я., Спириной Т. Н., Урман Я. Г., Чудина Л. И. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 10, с. 2207.
 67. Камзолкина Е. В., Нечаев П. П., Маркин В. С., Выгодский Я. С., Григорьева Т. В., Заиков Г. Е. Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 3, с. 650.
 68. Виноградова С. В., Геращенко З. В., Выгодский Я. С., Шерман Ф. Б., Коршак В. В. Докл. АН СССР, 1972, т. 203, № 4, с. 821; Нечаев П. П., Выгодский Я. С., Заиков Г. Е., Виноградова С. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 8, с. 1667.
 69. Брагина И. И., Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Виноградова С. В., Тур Д. Р., Хомутов В. А., Крылова В. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 11, с. 2318.
 70. Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Воробьев В. Д., Чурочкина Н. А., Чудина Л. И., Спириной Т. Н., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 3, с. 506.
 71. Соколова Д. Ф., Соколов Л. Б. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1369.
 72. Соколов Л. Б. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 2, с. 387.
 73. Бойко Г. И., Жубанов Б. А. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 3, с. 554.
 74. Котон М. М., Кудрявцева В. В., Адрюса Н. А., Калниньш К. К., Дубова А. М., Светличный В. М. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 10, с. 2081.
 75. Коршак В. В., Виноградова С. В., Васнецов В. А., Тарасов А. И. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 6, с. 1212.
 76. Павлова С. А., Дубровина Л. В., Орлова Т. М. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 8, с. 1673.
 77. Коршак В. В., Павлова С. А., Дубровина Л. В., Орлова Т. М., Васнецов В. А., Васильев А. В., Виноградова С. В. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 4, с. 724.
 78. Коршак В. В., Панкратова Л. А., Тимофеева Г. И., Павлова С. А., Тур Д. Р., Виноградова С. В. Рукопись деп. в ВИНИТИ. М., Деп. № 5876-73, 1973. – Опубл. в РЖХим, 1973, 210198.
 79. Васнецов В. А., Кучанов С. И. Успехи химии, 1973, т. 52, № 12, с. 2194.
 80. Коршак В. В., Виноградова С. В., Кучанов С. И., Васнецов В. А., Маркова Г. Д., Тарасов А. И. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 9, с. 1992.
 81. Korshak V. V., Vinogradova S. V., Vasnev V. A., Markova G. D., Lekae T. V. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1975, v. 13, № 12, p. 2741.
 82. Jedlinski Z., Sek D., Gaic U., Marcova G. D.; Vasnjov V. A., Vinogradova S. V., Korshak V. V. Acta Polymerica, 1980, B. 31, № 2, S. 100.
 83. Выгодский Я. С., Виноградова С. В., Нагиев З. М., Коршак В. В., Урман Я. Г., Райини Г., Рафлер Г. Acta Polymerica, 1982, B. 33, № 2, S. 131.
 84. Валецкий П. М., Сторожук И. П. Успехи химии, 1979, т. 48, № 1, с. 75.
 85. Коршак В. В., Бабушкина Т. А., Васнецов В. А., Виноградова С. В., Васильев А. В., Семин Г. К. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, № 8, с. 1921.
 86. Коршак В. В., Виноградова С. В. Полиарилаты. М.: Наука, 1964. 69 с.
 87. Коршак В. В. Разнообразность полимеров. М.: Наука, 1977. 301 с.
 88. Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 2, с. 298; А, 1976, т. 18, № 7, с. 1443; А, 1977, т. 19, № 6, с. 1179; А, 1979, т. 21, № 1, с. 3; Успехи химии, 1977, т. 42, № 4, с. 695.
 89. Korshak V. V., Rusanov S. L., Plieva L. Ch. Faserforsch. und Textiltechn., 1977, B. 28, № 8, S. 371.
 90. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С. Успехи химии, 1981, т. 50, № 12, с. 2251.
 91. Русанов А. Л. Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик: КБГУ, 1980, с. 188.
 92. Праведников А. Н. Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик: КБГУ, 1980, с. 5.
 93. Korshak V. V., Rusanov A. L., Iremashvili C. G., Plieva L. K., Lekae T. V. Makromolek. Chem., 1975, B. 176, S. 1233.
 94. Кронгауз Е. С. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 2, с. 227.
 95. Коршак В. В., Русанов А. Л. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 1, с. 3.
 96. Коршак В. В., Тепляков М. М., Сергеев В. А. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 11, с. 800; Докл. АН СССР, 1973, т. 208, № 6, с. 1360; Тепляков М. М. Успехи химии, 1979, т. 48, № 2, с. 340.
 97. Коршак В. В., Виноградова С. В., Силинг С. А., Пономарев И. И. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 5, с. 1120.
 98. Виноградова С. В., Силинг С. А., Пономарев И. И., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 138.
 99. Korshak V. V., Vinogradova S. V., Vygodskii J. S. J. Macromolec. Sci. Rev. Macromol. Chem., 1974, v. 11, № 1, p. 45.
 100. Виноградова С. В., Выгодский Я. С. Успехи химии, 1973, т. 42, № 7, с. 1225.

101. Вигодский Я. С., Виноградова С. В. В кн.: Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНИТИ, 1975, т. 7, с. 14.
102. Сергеев В. А., Неделькин В. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 309.
103. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Неделькин В. И. В кн.: Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНИТИ, 1977, т. 11, с. 53.
104. Koršak V. V., Vinogradova S. V., Tur D. R. Faserforsch. und Textiltechn., 1977, B. 18, № 7, S. 339.
105. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М., Заалишвили М. М. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 3, с. 198.
106. Кацарава Р. Д., Кунчумия Д. П., Авалишвили Л. М., Заалишвили М. М. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 9, с. 643.
107. Кацарава Р. Д., Кунчумия Д. П., Авалишвили Л. М., Андроникашвили Г. Г.. Заалишвили М. М. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 12, с. 2696.
108. Долгоплос С. Б., Милешкевич В. П., Валецкий П. М., Коршак В. В., Виноградова С. В., Пачогина Б. Ю., Свиридова Н. Г., Грязнова Г. В., Левин Е. И., Широкова Л. Б., Еремина Л. К. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 10, № 10, с. 748.
109. Широкова Л. Б., Сторожук И. П., Воищев В. С., Белоглазов В. А., Еремин В. С., Валецкий П. М., Роговина Л. З., Слонимский Г. Л., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1974.
110. Коршак В. В., Касаточкин В. Н., Слайдков А. М., Кудрявцев Ю. П., Усенбаев К. Докл. АН СССР, 1961, т. 136, № 6, с. 1342.
111. Виноградова С. В., Виноградова О. В. Успехи химии, 1975, т. 44, № 6, с. 1084.
112. Виноградова С. В. В кн.: Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров. М.: Наука, 1966, с. 59.
113. Виноградова С. В., Виноградова О. В. В кн.: Успехи в области элементоорганических полимеров. М.: Наука, 1980, с. 10.
114. Коршак В. В., Виноградова С. В., Валецкий П. М., Бекасова Н. И. Вестн. АН СССР, 1974, № 11, с. 23.
115. Коршак В. В., Замятина В. А., Бекасова Н. И. Вороганические полимеры. М.: Наука, 1975. 254 с.
116. Бекасова Н. И. Успехи химии, 1984, т. 53, № 1, с. 107.
117. Жданов А. А. Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик: КБГУ, 1980, с. 169.

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

NEWS IN THE FIELD OF POLYCONDENSATION

Vinogradova S. V.

Summary

The features of equilibrium and nonequilibrium polycondensation, equilibrium constants of various processes, the effects of the structure of initial compounds, of the nature of the organic medium, of the temperature are described. The equilibrium in complicated processes of polyhexazocyclanes formation is discussed. The advantages of nonequilibrium polycondensation are noted. The mechanism and regularities of formation of macromolecules in polycondensational processes (including the formation of microstructure, preparation of «head-to-tail» polymers, conformationally specific polycondensation) are discussed taking into account the chemical structure of initial compounds, functionality, reactivity of functional groups, catalysis, nature of the reaction medium, possible side processes. The data on some new reactions and polymers of the polycondensational type are presented. The actuality of the further development of this method of synthesis of polymers and its possibilities are discussed.