

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A)XXVII

1985

№ 11

ХРОНИКА

Х МЕЖДУНАРОДНЫЙ МИКРОСИМПОЗИУМ ПО ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

22–25 апреля 1985 г. на Солнечном берегу (Болгария) под патронажем Проблемной комиссии многостороннего сотрудничества академий наук социалистических стран «Высокомолекулярные соединения» состоялся X Международный микросимпозиум по поликонденсации. В работе микросимпозиума принимали участие 117 ученых и специалистов из шести стран – участниц многостороннего сотрудничества: НРБ, ВНР, ГДР, ПНР, СССР и ЧССР. Было прочитано два пленарных доклада, 14 главных докладов и представлено 57 стендовых докладов, отражающих новейшие достижения в области поликонденсации в перечисленных выше странах. 18 из представленных на микросимпозиуме докладов были посвящены результатам совместных исследований, выполненных в рамках плана многостороннего сотрудничества по теме «Поликонденсация».

В научной программе микросимпозиума четко прослеживаются два основных направления развития исследований в области поликонденсации: во-первых, это исследование закономерностей и механизма важнейших поликонденсационных процессов, во-вторых, разработка поликонденсационных методов синтеза полимеров и олигомеров различного типа, изучение свойств и областей применения поликонденсационных полимеров.

В одном из пленарных докладов представлены итоги исследований по первому направлению в СССР (С. В. Виноградова). Обобщены данные развития области поликонденсации, особенности равновесной и неравновесной поликонденсации, рассмотрены механизм и формирование макромолекул в поликонденсационных процессах с учетом химического строения исходных веществ, функциональности, реакционной способности функциональных групп, катализа, природы реакционной среды, возможных побочных реакций. Отмечена актуальность дальнейшего развития поликонденсации, как важного метода полимерообразования и ее перспективы.

Многие доклады были посвящены рассмотрению новых данных по кинетике и механизму различных типов поликонденсационных процессов, изучению ряда закономерностей реакций переэтерификации, акцепторно-катализической, активированной и межфазной поликонденсации, осадительной полигетероциклизации, рассмотрению некоторых вопросов катализа в поликонденсационных процессах.

Так, на основе кинетических исследований показано, что скорость реакции активированных дизифиров с диаминами определяется основностью и строением уходящих групп, а также природой исходных компонентов. Активированные алкиларилкарбонаты по реакционной способности сравнимы с соответствующими эфирами алифатических карбоновых кислот. Показано также, что фенолиз активированных ацетатов в среде дихлорэтана протекает почти на порядок быстрее, чем алкоголиз (Р. Д. Кацарава и др. (СССР)).

Польскими учеными исследовано влияние химического строения ряда бисфенолов на их реакционную способность при синтезе поликарбонатов методом межфазной поликонденсации. Предложен метод сравнительной оценки реакционной способности бисфенолов, основанный на исследовании скорости гидролиза соответствующих поликарбонатов.

С целью установления механизма начальных стадий отверждения эпоксидных полимеров ангидридами кислот учеными ГДР выполнены кинетические исследования модельной реакции переэтерификации глицидилового эфира ангидридами ди-карбоновых кислот в присутствии третичных аминов различного химического строения. Показано, что реакция ускоряется аминами, содержащими протонодонорные гидроксильные группы. Обсуждается механизм реакции и предполагаемое химическое строение узловых звеньев в полимере. Польскими учеными представлены результаты кинетических исследований модельной реакции переэтерификацииmono- и полиаллоксисилиланов рядом алифатических спиртов в кислой и щелочной среде – поликонденсационного процесса, лежащего в основе химической модификации алкидных и фенолформальдегидных полимеров олигомерными полиаллоксисилилками.

Исследованы закономерности образования методом акцепторно-катализической

поликонденсации полiamидоарилатов на основе полициклических бисфенолов норборнанового типа, различных диаминов и хлорангидридов дикарбоновых кислот и найдены оптимальные условия их синтеза (Р. П. Цискаришвили и др. (СССР)).

Исследован метод синтеза различных полигетероариленов – полиимидов, полибензоксазолов, полифенилхиноксалинов, полинафтоиленбензимидазолов, названный осадительной полигетероциклизацией из-за высыпания полимеров из реакционных растворов в ходе полициклоцендесационных процессов. При проведении этих процессов в присутствии катализаторов получаются высокомолекулярные полимерные системы с высокими степенями циклизации. В большинстве случаев осаждение полимеров не препятствует увеличению их молекулярной массы и степени циклизации (В. В. Коршак и др. (СССР)).

Вопросы катализа в поликонденсации отражены также в докладе ученых ГДР, посвященном рассмотрению закономерностей катализа синтеза сложных полизэфиров в расплаве в присутствии алcoxидов металлов, в частности алcoxидов титана, и в работе советских авторов о эффектах молекулярной организации в катализе оловоорганическими соединениями реакций поликонденсации с участием гидроксилсодержащих соединений.

Болгарские ученые сообщили об открытии новой реакции между сопряженной карбонильной группой и олефиновой двойной связью в присутствии шестихлористого вольфрама, в результате которой методом поликонденсации получены полифенилацетилен и полидифенилацетилен. По мнению авторов данная реакция открывает возможности получения и ряда других полимеров.

Большое число из заслушанных на микросимпозиуме сообщений, представляющих несомненный научный и практический интерес, относится ко второму направлению развития исследований в области поликонденсации.

В пленарном докладе Г. Борисова (НРБ) особое внимание уделено сравнительно узкой, однако практически важной и актуальной проблеме повышения огнестойкости жестких пенополиуретанов. В докладе рассматривается состояние вопроса использования реакционноспособных фосфорсодержащих антиприренов, предназначенных для модификации жестких пенополиуретанов. В целом результаты исследований болгарских ученых, в том числе полученные совместно с польскими и советскими учеными, в области синтеза фосфорсодержащих полимеров и олигомеров с повышенной устойчивостью к горению на микросимпозиуме отражены в 14 докладах. Изучены характерные реакции алcoxигруппы кислых диэфиров фосфористой кислоты и их перспективность для синтеза различных по составу и структуре фосфорсодержащих мономеров и олигомеров. Реакцией алкилирования аминов кислыми диэфирами фосфористой кислоты получены фосфор- и азотсодержащие мономеры, успешно используемые в качестве антиприренов для полиуретанов. Жесткие пенополиуретаны пониженной горючести получены и на основе ряда новых фосфорсодержащих мономеров и олигомеров с гидроксильными группами. Показано, что окиси диметил-(2,4,6-трихлорфеноксиметил) фосфина, метил-бис-(пентахлорфеноксиметил) фосфина и трист-(2,4,6-трихлорфеноксиметил) фосфина в сочетании с Sb_2O_3 являются эффективными антиприренами для эпоксидных полимеров и ненасыщенных сложных полизифиров. С целью регулирования огнестойкости полигетероариленов сеччатой структуры найдены пути модификации исходных олигомеров фосфорсодержащими соединениями.

В результате совместных разработок ученых НРБ, СССР и ЧССР получены высокомолекулярные полиаллоксифосфазены, в том числе содержащие различные олигооксиэтиленовые фрагменты в качестве заместителей у атомов фосфора и обладающие катализитической активностью в нуклеофильных реакциях замещения. Сопоставление псевдокраун-эфиров на основе смешанного полистирола и полифосфазена в качестве катализаторов свидетельствует о благоприятном влиянии основной полифосфазеновой цепи на катализитическую активность полимера (В. Янют и др.).

На микросимпозиуме значительное внимание было уделено полигетероариленам. Польскими и советскими учеными совместно получен ряд новых нафтоиленбензимидазолов, в том числе содержащих серу и фтор. Хорошая растворимость этих полимеров позволяет из их раствора получать пленки с хорошими механическими и термомеханическими свойствами, пригодные в качестве электроизоляционных материалов при температурах до 250°. Предпринята попытка утилизации ДДТ путем использования его производных в качестве мономеров для поликонденсационных полимеров (В. В. Коршак и др. (СССР)). Полиамиды, полиимиды и полибензимидазолы, содержащие в основной цепи дихлорэтиленовые группировки, обладают улучшенной растворимостью. Несколько работ было посвящено синтезу, исследованию термодеструкции (совместно с ВНР) и модификации свойств полиимидов алициклического строения, в том числе изучению закономерностей образования полиимидов в присутствии линейных макромолекул, способных к образованию комплексов с олигомерными полииамидокислотами, приводящих к увеличению скорости реакции роста цепи и повышению степени полимеризации (Б. А. Жубанов и др. (СССР)). В результате совместных работ синтезированы и исследованы новые полiamидобензимидазолы (ВНР, СССР) и полинафталимидофенилхиноксалины (ПНР, СССР). Изучены также некоторые закономерности синтеза полифенилхиноксалинов в присутствии наполнителей (ГДР, СССР).

В последние годы большое внимание уделяется синтезу биологически активных поликонденсационных полимеров. Ученые СССР и ЧССР сообщили о совместной разработке полиимидов, содержащих ферментативно расщепляемые пептидные связи

в основной цепи макромолекул. С целью изучения влияния на биологическую активность биогенного нейромедиатора – дофамина, способа его связывания с синтетическим полипептидом синтезированы полимерные производные дофамина и проведено их предварительное биологическое испытание на крысах (ГДР, СССР). С целью получения полимеров с гербицидной активностью синтезированы металлодержащие полимеры на основе дитиокарбамида, *бис*-аллилтиокарбамида и *бис*-фенилтиокарбамида (НРБ). В одном из докладов был рассмотрен вопрос диагностики аллергических заболеваний, вызванных полимерами (НРБ).

Доклад Х.-Х. Херхольда (ГДР) был посвящен фенилзамещенным полифенилвиниленам, рассмотрению окислительно-восстановительных реакций этих полимеров и их перспективности для батарей высоких энергий. Кроме того, на основе растворимых поли-(арилен-1,2-дифенилвиниленов) ацилированием бензоилхлоридом синтезированы новые ароматические поликетоны (ГДР, СССР).

С болгарской стороны на микросимпозиуме был представлен ряд работ, непосредственно связанных с производством и практическим применением поликонденсационных полимеров: пенопластов на основе карбамидформальдегидных полимеров, модифицированных резольных олигомеров для хемостойких замазок, фурановых полимеров для литьевых изделий и др.

На приуроченном к микросимпозиуму заседании представителей стран – участниц многостороннего сотрудничества академий наук социалистических стран был обсужден и согласован проект совместных исследований на 1985–1990 гг. в области поликонденсации.

Тур Д. Р.