

УДК 541.64.539.199:542.954

## МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН В НЕРАВНОВЕСНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ<sup>1</sup>

© 1997 г. В. А. Васиев, С. В. Виноградова, Г. Д. Маркова, В. Ю. Войтекунас

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
117813 Москва, ул. Вавилова, 28*

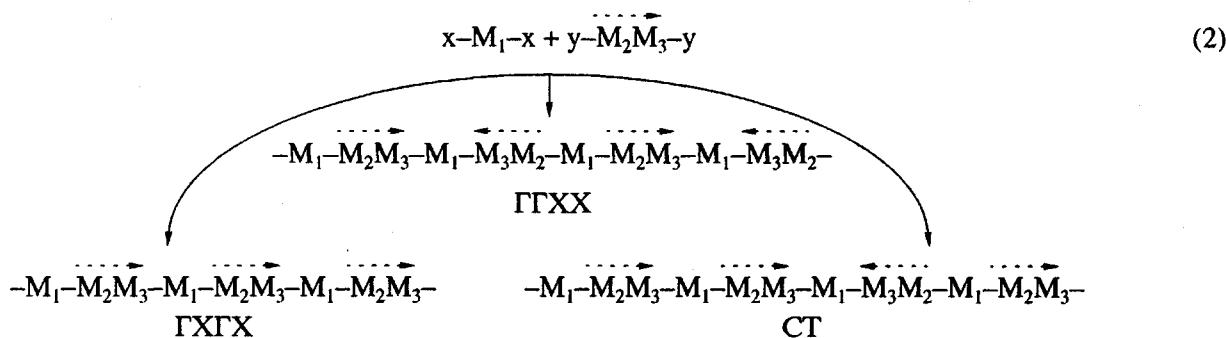
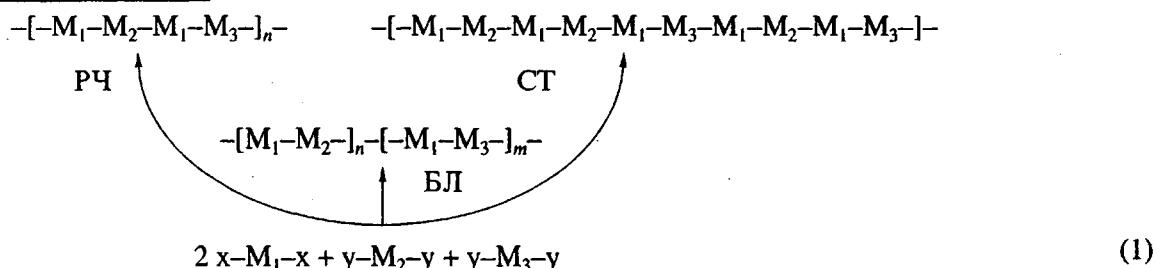
Поступила в редакцию 10.04.96 г.  
Принята в печать 30.05.96 г.

Обобщены результаты работ в области макромолекулярного дизайна в неравновесной поликонденсации, связанного с различным чередованием по полимерной цепи сомономеров или несимметричных мономеров и сформулированы его основные принципы.

Необходимость макромолекулярного дизайна в поликонденсации связана с задачей получения полимеров с требуемым комплексом свойств, что является одной из фундаментальных проблем химии высокомолекулярных соединений.

При решении этой проблемы могут быть использованы несколько подходов. Один из них связан с варьированием химического строения моно-

меров, используемых для синтеза полимеров. Другой – с осуществлением химической модификации за счет синтеза сополимеров или полимеров на основе мономеров несимметричного строения с направленным регулированием характера и последовательности присоединения мономеров друг к другу. Схема такого синтеза представлена следующими уравнениями:



Согласно уравнению (1), в сополиконденсации участвуют три мономера: мономер  $x-M_1-x$  (интермономер) и мономеры  $y-M_2-y$  и  $y-M_3-y$  (сомономеры). Сомономеры могут реагировать только с интермономером и не реагируют между собой. В этом случае могут быть реализованы различные

возможности чередования мономеров по цепи в предельных вариантах: регулярно-чередующиеся (РЧ), блочное (БЛ) и статистическое (СТ). Если в поликонденсации участвуют только два мономера, но один из них имеет несимметричное строение, также возникает задача макромолекулярного дизайна. Такой случай представлен уравнением (2), где несимметричный мономер  $y-M_2M_3-y$ , по принятой терминологии имеет как бы “голову” и

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-04288).

"хвост" (направление от "головы" к "хвосту" показано штриховой стрелкой сверху) и в образующихся макромолекулах возможна их различная последовательность. В предельных случаях это может быть или регулярное чередование типа "голова–хвост", "голова–хвост" (ГХГХ) или "голова–голова", "хвост–хвост" (ГГХХ) или статистическое чередование.

В условиях неравновесной поликонденсации процессы, представленные реакциями (1) и (2), являются перспективным путем создания новых полимерных структур, открывающим широкие возможности изменения их дизайна и свойств в нужном направлении. Однако направленный дизайн макромолекул возможен только на основе результатов фундаментальных исследований общих принципиальных закономерностей формирования полимерной цепи в поликонденсационном процессе.

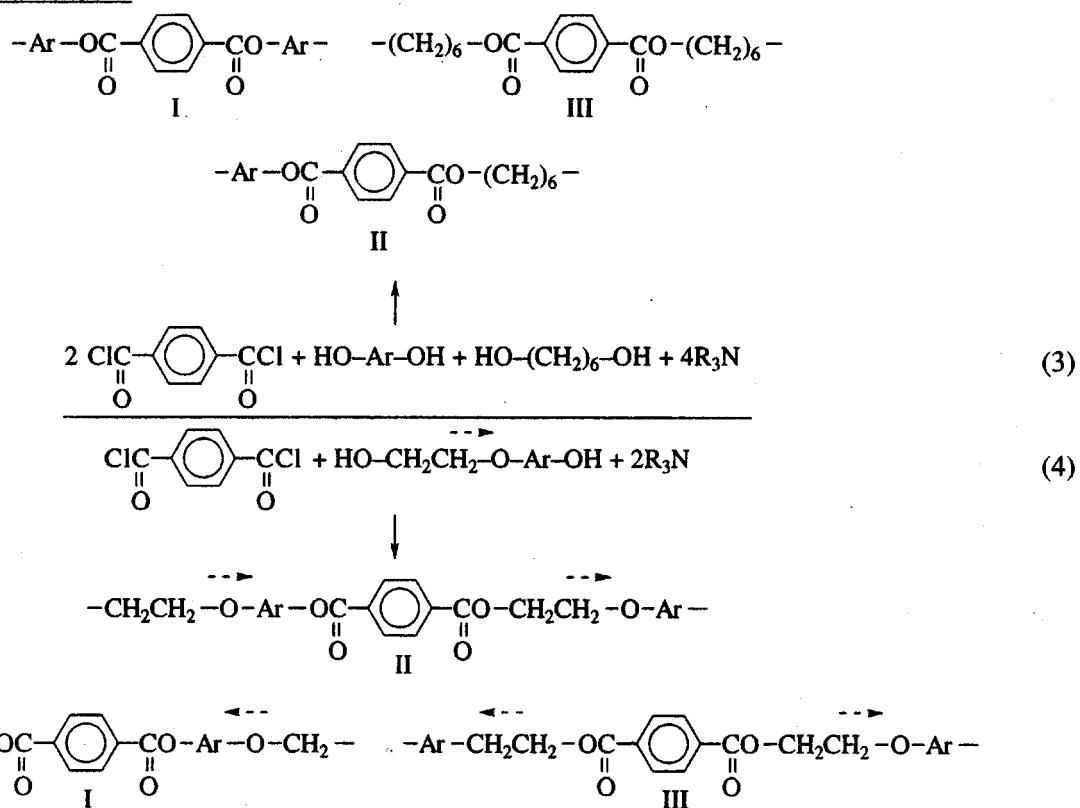
В настоящей статье обобщены результаты наших работ в области макромолекулярного дизайна в неравновесной акцепторно-катализитической поликонденсации, связанного с различным чередованием по цепи сомономеров или несимметричных мономеров [1–19]. К началу данных исследований в литературе существовало простое и вроде бы бесспорное представление по данному вопросу [21–24]. Суть этой точки зрения сводилась к тому, что при различной активности сомономеров в начале реакции образуются блоки из более активного сомономера, затем из менее активного и в ре-

зультате получаются блок-сополимеры. Аналогично, из-за разной активности функциональных групп несимметричного мономера на первом этапе будут реагировать более активные группы, приводя к образованию структур "голова–голова" или "хвост–хвост", что в конечном счете будет способствовать формированию регулярного полимера, содержащего преимущественно такие присоединения.

Как показали результаты наших работ, в основе этих, с первого взгляда весьма логичных, представлений лежит принципиальная ошибка, которая приводит к неверным выводам.

Следует подчеркнуть, что параллельно, а часто и совместно с экспериментальными работами по установлению основных закономерностей макромолекулярного дизайна в поликонденсации Кучанов [2, 4, 20] разработал кинетическую теорию этого процесса. Так как до настоящего времени результаты экспериментальных исследований не были обобщены, основной упор в данном обзоре сделан на анализ именно экспериментальных данных.

В качестве объекта исследования была выбрана акцепторно-катализитическая полизерификация хлорангидридов дикарбоновых кислот с диолами, проводимая при невысоких температурах (до 40°C) в растворе в присутствии третичных аминов. Примеры таких реакций представлены уравнениями



$$K_m = P_{II}/(P_{II} + 2P_I) + P_{III}/(P_{II} + 2P_{III})$$

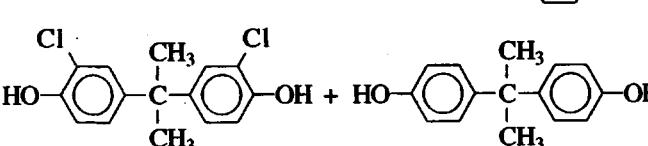
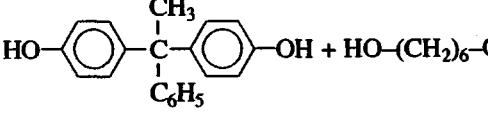
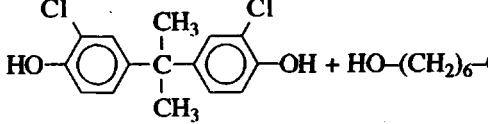
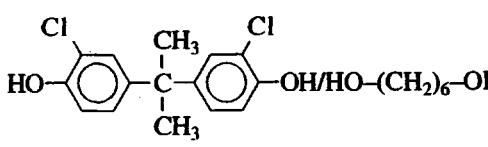
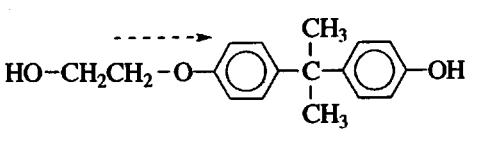
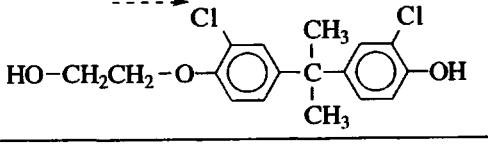
$K_m = 2$  – регулярно-чередующийся сополимер (“голова–хвост”);  $K_m = 1$  – статистический сополимер;  $K_m = 0$  – смесь гомополимеров (“голова–голова, хвост–хвост”);  $0 < K_m < 1$  – область блок-сополимеров.

Количественной характеристикой регулярности строения образующихся макромолекул или, иными словами, мерой их разнозвенности служил коэффициент микрогетерогенности  $K_m$ , который вычисляли из мольных долей ( $P_I$ ,  $P_{II}$ ,  $P_{III}$ ) различных последовательностей сомономеров, называемых триадами [20]. Примеры триад I–III приведены выше. Здесь же даны значения  $K_m$ , отвечающие различным полимерным структурам. Для

определения микроструктуры получаемых полимеров и сополимеров был использован метод ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  [11–19].

В табл. 1 в качестве примера представлены некоторые результаты синтеза полимеров одностадийным способом, когда реакция начинается после добавления третичного амина (в таблице это обозначено  $\tau_{R_3N}$ , где  $\tau$  – продолжительность загрузки) к раствору мономеров (в этой и последующих таблицах вязкость растворов полимеров определяли в тетрахлорэтане). Из данных табл. 1 обращает на себя внимание тот факт, что независимо от различия в реакционной способности сомономеров (относительная реакционная способность диолов  $r > 1$ ) были получены полимеры только статистического или близкого к нему строения ( $K_m = 1.02$ –1.12).

Таблица 1. Зависимость  $K_m$  полимеров от относительной активности диолов ( $r$ ) при одностадийной поликонденсации

Диолы	$r$	$[\eta]$ , дл/г	$K_m$
$[4R_3N] \xrightarrow{\tau_{R_3N}} [2ClOC-\text{Ar}-COCl + HO-R_1-OH + HO-R_2-OH]$			
	2.4	0.74	1.04
	13	0.44	1.08
	33	0.48	1.12
	$\infty$	0.32	1.28
$[2R_3N] \xrightarrow{\tau_{R_3N}} [ClOC-\text{Ar}-COCl + HO-R_1R_2-OH]$			
	16	0.23	1.02
	22	0.19	1.11

\* Двустадийная поликонденсация:  $[2ClCO-\text{Ar}-COCl + HO-Ar-OH + 4R_3N] + [HO-(CH_2)_6-OH]$ .

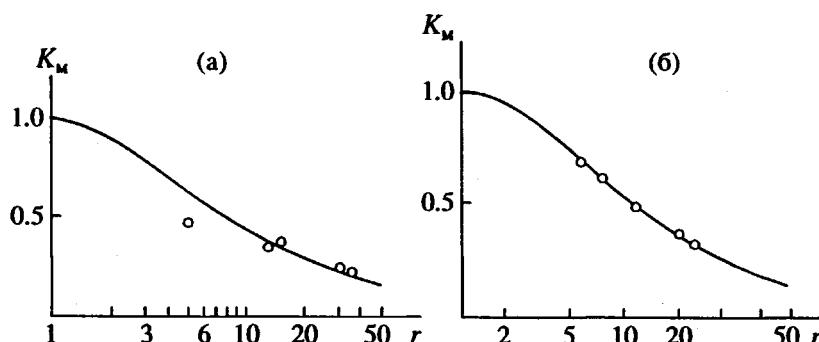


Рис. 1. Теоретическая зависимость  $K_m$  сополимера от относительной активности  $r$  сомономеров (а) и функциональных групп несимметричного мономера (б) при постепенном введении интермономера в зону реакции [2, 20]. Кружки – экспериментальные точки.

Образование блок-сополимеров или полимеров, содержащих структуры “голова–голова, хвост–хвост”, как это можно было ожидать из имеющихся в литературе представлений, вообще не происходило (для блок-сополимеров величина  $K_m$  лежит в области от 0 до 1).

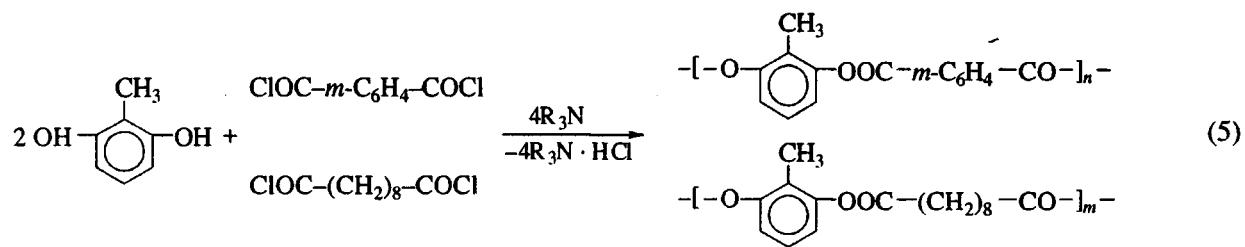
Более того, сополимеры блочного строения не были получены и в условиях двустадийной сополиконденсации, когда моделируется бесконечно большое различие в активности сомономеров ( $r \rightarrow \infty$ ). По этому способу на первой стадии в реакцию вступает только один сомономер; когда реакция заканчивается, в систему вводят второй сомономер. Величина  $K_m$  заметно больше единицы ( $K_m = 1.28$ ), что свидетельствует об увеличении вклада не блочных, а регулярно-чередующихся структур. Причина эта вызвана уменьшением в 2.5 раза активности второй группы  $\text{COCl}$  дихлорангидрида (интермономера), после того, как первая вступит в реакцию.

Таким образом, полученные результаты впервые экспериментально показали, что различие в активности функциональных групп сомономеров и в несимметричном мономере не является достаточным условием для получения блок-сополимеров и регулярных полимеров, содержащих присоединение “голова–голова”, “хвост–хвост”. Причина этого связана с нарушением правила неэквивалентности функциональных групп [25]. Это хорошо видно на примере двустадийного синтеза, когда на первой стадии мольное соотношение между интермономером и сомономером равно 2 : 1. При таком соотношении могут получаться не блоки, а только очень короткие фрагменты на уровне димера; т.е. для синтеза блок-сополимера необходимо избежать нарушения этого правила. Было установлено, что один из вариантов решения такой задачи заключается в постепенном введении интермономера или симметричного мономера в зону реакции со скоростью, меньше скорости их взаимодействия с более активным сомономером или более активной функциональной группой несимметричного мономера.

Действительно, как видно из табл. 2, постепенное введение (в таблице это обозначено  $t_1$ ) интермономера или симметричного мономера в реакционный раствор позволяет реализовать различие в активности групп НО диолов и получить как блок-сополимеры ( $K_m = 0.22–0.77$ ), так и полимеры, содержащие присоединения “голова–голова”, “хвост–хвост” ( $K_m = 0.60–0.68$ ). Проведенные исследования позволили разработать новые методы синтеза блок-сополимеров, в частности так называемый постадийный способ, в основе которого лежит постадийное введение в зону реакции мономера, а регулирование длины блоков происходит варьированием мольного соотношения между интермономером и сомономерами.

Полученные экспериментальные данные о принципах макромолекулярного дизайна в поликонденсации хорошо согласуются с выводами кинетической теории поликонденсации, разработанной Кучановым [2, 20]. На рис. 1 приведены теоретические кривые зависимости  $K_m$  от величины относительной активности сомономеров и функциональных групп несимметричного мономера, из которых видно, что экспериментальные точки хорошо ложатся на теоретические кривые.

Как уже отмечалось выше, наряду с  $r$  на разновнность полимеров оказывает влияние и величина изменения активности функциональных групп  $\chi$  интермономера и симметричного мономера, т.е. величина изменения активности второй функциональной группы после того как первая вступит в реакцию. Это изменение равно отношению констант скорости первой  $k_1$  и второй  $k_2$  групп, после того как первая группа вступит в реакцию. Для количественной оценки влияния этой характеристики на строение полимера было оценено изменение активности функциональных групп большого числа поликонденсационных мономеров. Некоторые из полученных результатов показаны на примере сополиконденсации 2-метилрезорцина с хлорангидридами изофталевой и себациновой кислот.



В табл. 3 приведены результаты кинетических исследований реакционной способности функциональных групп указанных мономеров. Обращает на себя внимание тот факт, что активность второй группы НО 2-метилрезорцина после вступления в реакцию первой возрастает в 2.5 раза, т.е.  $\chi < 1$ , а активность хлорангидридов по величине  $k_1$  приблизительно одинакова ( $r = 1$ ). Такое соотношение активности мономеров определяет строение образующихся сополимеров. Оказалось, что если  $\chi > 1$ ,

то образуются полимеры с  $K_m > 1$ , если  $\kappa < 1$ , то образуются полимеры с  $K_m < 1$ .

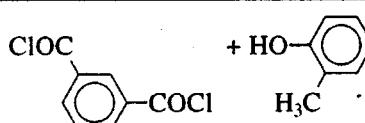
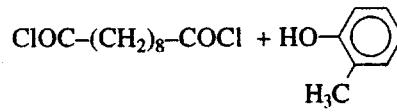
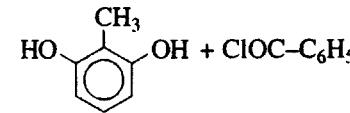
В табл. 4 представлены некоторые из полученных результатов, из которых видно, что увеличение активности второй группы ОН интермономера ( $\chi = k_1/k_2 = 0.4$ , табл. 3) в случае одностадийного синтеза приводит к образованию сополимера с величиной  $K_m < 1$ .

В условиях двустадийного синтеза увеличение активности второй группы НО интермономера

**Таблица 2.** Зависимость  $K_m$  полимеров от относительной активности диолов ( $r$ ) при постепенном введении интермономера (симметричного мономера) в зону реакции

Диолы	<i>r</i>	[ $\eta$ ], дл/г	<i>K<sub>m</sub></i>
$[2\text{ClOC}_6\text{H}_4\text{COCl}] \xrightarrow{\text{I}} [\text{HO}-\text{R}_1-\text{OH} + \text{HO}-\text{R}_2-\text{OH} + 4\text{R}_3\text{N}]$			
I			
<chem>Oc1ccc(cc1)C(C)(C)c2ccc(O)cc2Cl + HOc3ccc(cc3)C(C)(C)c4ccc(O)cc4</chem>	2.4	0.40	0.77
<chem>Oc1ccc(cc1)C(C)(C)c2ccc(O)cc2C6H5 + HOCCCCCO</chem>	13	0.49	0.38
<chem>Oc1ccc(cc1)C(C)(C)c2ccc(O)cc2 + HOCCCCCO</chem>	33	0.56	0.22
$[\text{ClOC}_6\text{H}_4\text{COCl}] \xrightarrow{\text{I}} [\text{HO}-\text{R}_1\text{R}_2-\text{OH} + 2\text{R}_3\text{N}]$			
I			
$\xrightarrow{\text{I}} \text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	16	0.23	0.60
$\xrightarrow{\text{I}} \text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{ClOH}$	22	0.25	0.68

Таблица 3. Реакционная способность мономеров (триэтиламин, диоксан, 20°C)

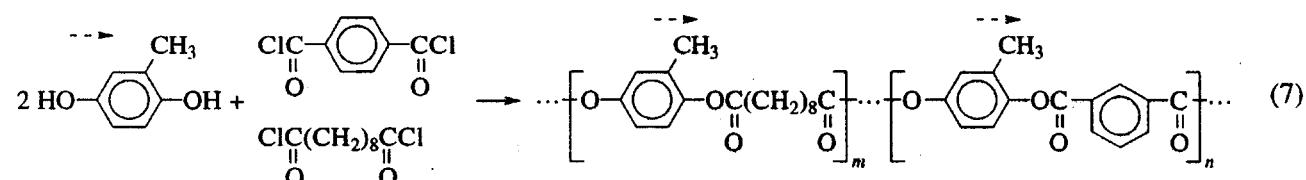
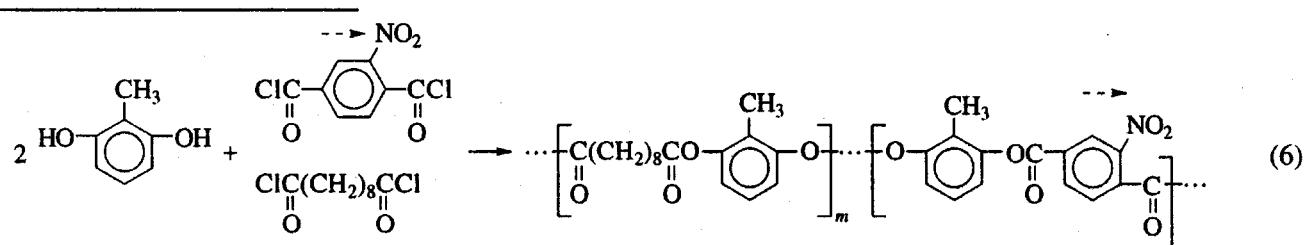
Реакция	Константы скорости $k \times 10^2$ , л/моль с	$\chi = k_1/k_2$
	$k_1 = 18.8$ $k_2 = 10.2$	1.9
	$k_1 = k_2 = 20.8$	1.0
	$k_1 = 32.7^*$ $k_2 = 75.0^*$	0.4

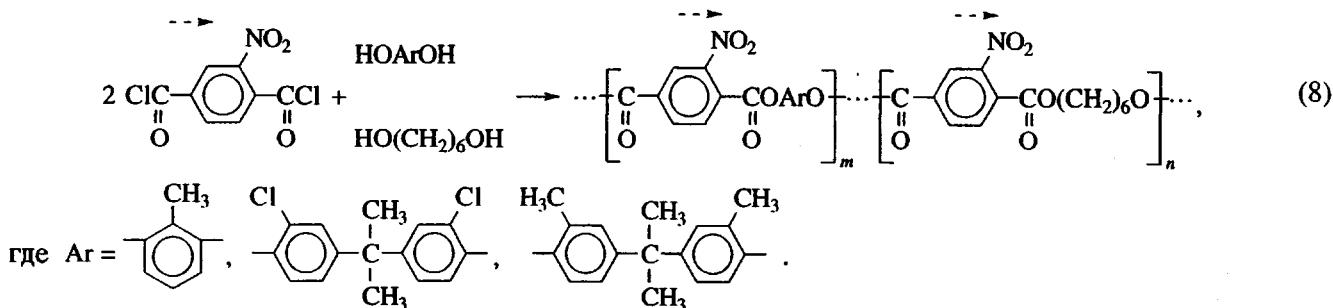
\*  $k$ , л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup> с.Таблица 4. Зависимость  $K_m$  полимеров от способа проведения поликонденсации (уравнение (5))

Способ проведения реакции	Время введения амина	[ $\eta$ ], дл/г	$K_m$
Одна стадия [2HO-Ar-OH + 4R <sub>3</sub> N] ↓ [ClOC-Ar'-COCl + ClOC-R-COCl]	$\tau = 3$ с	0.53	0.92
	$\tau = 30$ мин	0.77	0.93
Две стадии [2HO-Ar-OH + ClOC-Ar'-COCl + 4R <sub>3</sub> N] + [ClOC-R-COCl]	-	0.23	0.48

обуславливает образование сополимера с  $K_m = 0.48$  (табл. 4). Хорошее соответствие этой и других экспериментальных величин  $K_m$  теоретически вычисленным Кучановым [2] видно из рис. 2. Этот результат подтверждает общий характер найденных закономерностей и позволяет заключить, что сделанные выводы достоверно описывают принципы макромолекулярного дизайна в неравновесной поликонденсации.

Новым, значительно более сложным этапом макромолекулярного дизайна в поликонденсации является использование мономеров несимметричного строения для синтеза сополимеров. В данном случае возникает более сложная задача установления закономерностей формирования последовательностей не только сомономеров, но "голов" и "хвостов" несимметричного мономера. Некоторые из исследованных нами систем [6–9] приведены ниже.





Видно, что несимметричные мономеры были использованы как в качестве сомономера, так и интермономера. Наряду со значениями  $K_m$  для более полного описания строения сополимеров было необходимо использовать дополнительные параметры, связанные с последовательностью чередования "голов" и "хвостов" в макромолекулах: коэффициенты направленности  $K_D$ , селективности  $K_S$  и ориентации  $K_O$  [2, 4, 6, 8]:

$$K_D = 2 \frac{P_{22} + P_{33}}{P_{22} + P_{23} + P_{33}}$$

— для системы в уравнении (6), где  $P_{22} = \vec{M}_3 \vec{M}_1 \vec{M}_3$ ,  $P_{23} = \vec{M}_3 M_1 \vec{M}_3$ ,  $P_{33} = \vec{M}_3 M_1 \vec{M}_3$ ;  $P_{22}$ ,  $P_{23}$  и  $P_{33}$  — мольные доли триад, полученных из мономеров  $M_1$  и  $\vec{M}_3$  (табл. 5, серия 1).

$$K_D = 1 + K_S^2 \text{ — для систем в уравнениях (7) и (8).}$$

$$K_O = \frac{P_{12} - P_{13}}{P_{12} + P_{13}} \text{ — для системы в уравнении (6),}$$

где  $P_{12} = \vec{M}_3 M_1 M_2$ ,  $P_{13} = \vec{M}_3 M_1 \vec{M}_2$ .

$P_{12}$  и  $P_{13}$  — мольные доли триад, полученных из мономеров  $M_1$ ,  $M_2$  и  $\vec{M}_3$  (табл. 5, серия 1)

$$K_S = \left( 1 + \frac{1}{16\alpha_{M_2}\alpha_{M_3}} \right) (P'_{12} - P''_{12}) \text{ — для систем в}$$

уравнениях (7) и (8), где  $\alpha_{M_2} = \alpha_{M_3} = 1/4$  — мольные доли сомономеров  $M_2$  и  $M_3$  в исходной смеси мономеров (табл. 5, серии 2 и 3)

$$P'_{12} = M_2 \vec{M}_1 M_3, \quad P''_{12} = M_2 \vec{M}_1 \vec{M}_3$$

$P'_{12}$  и  $P''_{12}$  — мольные доли триад, полученных из мономеров  $\vec{M}_1$ ,  $M_2$  и  $\vec{M}_3$  (табл. 5, серии 2 и 3).

Как видно из табл. 5, сополимеры серии 1, полученные одно- и двустадийным методом из симметричного интермономера ( $\chi = 0.4$ ) и симметричного и несимметричного сомономеров, заметно отличающихся по активности ( $r > 10$ ), имеют блочное строение ( $K_m = 0.19$ – $0.60$ ). Способ введения мономера в зону реакции влияет на распределение "голов" и "хвостов" по цепи. Так  $K_D$  лежит в пределах 1.09–1.63, что указывает на преобладание структур "голова–голова", "хвост–хвост", связанного с увеличением активности второй группы  $-\text{OH}$  интермономера ( $\chi = 0.4$ ) и различной активностью групп  $\text{COCl}$  несимметричного сомономера ( $r = 2.2$ ).

Синтез сополимеров серии 2 из несимметричного интермономера ( $r = 2.2$ ) и существенно отличающихся по активности сомономеров ( $r = 33$ ) в условиях одностадийного процесса приводит к сополимеру с заметным вкладом регулярно чередующихся структур ( $K_m = 1.4$ ), что вызвано значительной зависимостью групп  $\text{COCl}$  интермономера ( $\chi > 10$ ). Это обстоятельство, а также различие в активности исходных групп  $\text{COCl}$  ( $r = 2.2$ ), способствует и заметной селективности поликонденсации с точки зрения формирования упорядоченного чередования "голов" и "хвостов" ( $K_S = 0.56$ ). При постепенном введении интермономера, как и можно было ожидать, образуются блок-сополимеры со статистическим чередованием "голов" и "хвостов" ( $K_m = 0.14$ ;  $K_S = 0$ ;  $K_D = 1.0$ ).

При синтезе сополимеров серии 3 из несимметричного интермономера с небольшим различием в активности групп  $\text{OH}$  ( $r = 1.4$ ) и симметричных сомономеров близкой реакционной способности

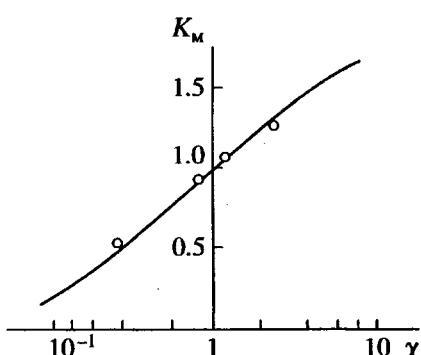


Рис. 2. Теоретическая зависимость  $K_m$  сополимера от величины изменения активности ( $\chi = K_2/K_1$ ) функциональных групп интермономера [2]. Кружки — экспериментальные точки.

Таблица 5. Зависимость строения сополимера от способа синтеза (уравнения (6)–(8))

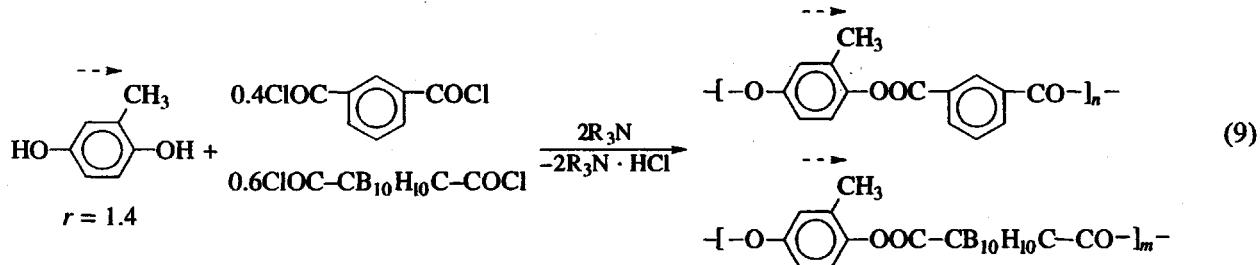
Серия, №	Интермономер + сомономеры	Способ синтеза	Параметры структуры полимеров		
			$K_m$	$K_D$	$K_O(K_S)$
1		Одна стадия ( $\tau_{R_3N} = 3$ с)	0.60	1.09	-0.2
		Одна стадия ( $\tau_I = 15$ мин)	0.50	1.19	-0.2
		Две стадии ( $M_1 + M_2 + (M_3)$ )	0.25	1.63	-1.0
		Постстадийный	0.19	1.09	-1.0
2		Одна стадия ( $\tau_{R_3N} = 3$ с)	1.40	1.31	(0.56)
		Одна стадия ( $\tau_I = 15$ мин)	0.14	1.0	(0)
3		Одна стадия ( $\tau_{R_3N} = 3$ с)	1.0	1.0	(0.02)
		Одна стадия ( $\tau_I = 15$ мин)	0.96	1.0	(0.02)
		Постстадийный	0.56	1.0	(0.02)

Таблица 6. Зависимость строения и фазового состояния сополимеров от способа синтеза (уравнение (9))

Сополимер, №	Способ синтеза	$K_m$	$K_S$	Фазовое состояние сополимера	Интервал мезофазы, °C
1	Одна стадия ( $\tau_{R_3N} = 3$ с)	1.06	0.26	Аморфный	Нет
2	Одна стадия ( $\tau_I = 15$ мин)	0.80	0.27	Аморфный	Нет
3	Постстадийный	0.69	0.05	Кристаллический	240–350

только постстадийный способ позволяет получать сополимеры блочного строения, но со статистическим распределением "голов" и "хвостов". Однако следует обратить внимание на то обстоятельство, что даже небольшое изменение в дизайне макро-

молекул может оказать заметное влияние на свойства полимеров. Об этом, в частности, свидетельствуют результаты синтеза сополимеров из метилгидрохинона и хлорангидридов изофтальевой и *m*-карборандикарбоновой кислот (табл. 6):



Близкие активности хлорангидридов и небольшое различие в активности НО-групп метилгидрохиона затрудняют получение сополимеров регулярного строения. Сополимеры блочного строения удается получить только в условиях постстадийного синтеза. Как видно из табл. 6, сополимеры 1–3, содержащие одни и те же мономеры, имеющие один и тот же состав, но различающиеся распределением сомономеров, различаются в свойствах. Только сополимер 3, имеющий более упорядоченное расположение звеньев, образует ЖК-расплав. Это только один из многочисленных примеров влияния макромолекулярного дизайна на свойства полимеров.

В заключение сформулируем установленные основные принципы макромолекулярного дизайна в неравновесной поликонденсации.

Присутствие всех мономеров в начале поликонденсации в реакционном растворе независимо от различия в их активности способствует образованию полимеров статистического строения, отклонения от которого связаны с изменением активности функциональных групп интермономера (симметричного мономера).

Последовательное введение сомономеров в зону реакции не является достаточным условием для получения блок-сополимеров. При одностадийном процессе постепенное введение в раствор сомономеров интермономера (симметричного мономера) способствует формированию блок-сополимеров (регулярных полимеров типа "голова–голова", "хвост–хвост"), длина блоков (доля фрагментов "голова–голова", "хвост–хвост") которых определяется различием в активности сомономеров.

Переход от одностадийной поликонденсации к двустадийной и постстадийной существенно расширяет возможности синтеза и позволяет получать блок-сополимеры с блоками нужной длины.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васнев В.А. Итоги науки и технологии высокомолекулярных соединений. М.: ВНИТИ, 1983. Т. 18. С. 3.
2. Vasnev V.A., Kuchanov S.I. Advances in Polymer Chemistry / Ed. by Korshak V.V. M.: Mir, 1986. P. 117.
3. Korsak V.V., Vasnev V.A. Comprehensive Polymer Science. The Synthesis Characterizations, Reactions and Applications of Polymers. Oxford; New York: Pergamon Press, 1989. V. 5. P. 143.
4. Коршак В.В., Васнев В.А., Кучанов С.И., Виноградова С.В., Папава К.Р., Лаврухин Б.Д., Маркова Г.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 2. С. 86.
5. Васнев В.А., Игнатов В.Н., Папава К.Р., Кештров М.Л., Виноградова С.В., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 33.
6. Маркова Г.Д., Папава К.Р., Войтекунас В.Ю., Васнев В.А., Виноградова С.В. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 8. С. 54.
7. Войтекунас В.Ю. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 1993.
8. Papava K.B., Vasnev V.A., Vinogradova S.V., Markova G.D. // Acta Polymerica. 1991. B. 42. № 2/3. S. 91.
9. Vinogradova S.V. Advances in Polymer Chemistry / Ed. by Korshak V.V. M.: Mir, 1986. P. 75.
10. Vinogradova S.V., Vasnev V.A. // Chem. Rev. Polycondensation and Polymer Design. 1995. V. 21. Pt. I, II.
11. Маркова Г.Д. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1982.
12. Слоним И.Я., Васнев В.А., Буляй А.Х., Урман Я.Г., Маркова Г.Д., Коршак В.В., Виноградова С.В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 12. С. 2792.
13. Коршак В.В., Слоним И.Я., Виноградова С.В., Урман Я.Г., Васнев В.А., Буляй А.Х., Гогиашвили Т.М. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 1. С. 4.
14. Коршак В.В., Васнев В.А., Виноградова С.В., Гогиашвили Т.М., Слоним И.Я., Урман Я.Г., Буляй А.Х., Кешелава Р.Г. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2567.
15. Васнев В.А., Гогиашвили Т.М., Лаврухин Б.Д., Виноградова С.В., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2537.
16. Коршак В.В., Виноградова С.В., Васнев В.А., Гогиашвили Т.М., Слоним И.Я., Урман Я.Г., Буляй А.Х. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 325.
17. Коршак В.В., Маркова Г.Д., Слоним И.Я., Васнев В.А., Виноградова С.В., Урман Я.Г., Буляй А.Х. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 6. С. 1270.
18. Васнев В.А., Маркова Г.Д., Папава К.Р., Виноградова С.В., Лаврухин Б.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 9. С. 645.
19. Jedlinsky Z., Sek D., Gaik U., Markova G.D., Vasnev V.A., Vinogradova S.V. // Acta Polymerica. 1980. B. 31. № 2. S. 100.
20. Кучанов С.И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978.
21. Турска Э.А. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 2. С. 393.
22. Морган П.У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. М.: Химия, 1970.
23. Preston J., Smith R. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1966. V. 4. № 1. P. 326.
24. Giori C. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1970. V. 11. № 1. P. 326.
25. Коршак В.В., Виноградова С.В. Равновесная поликонденсация. М.: Наука, 1968.

# Macromolecular Design in Nonequilibrium Polycondensation

V. A. Vasnev, S. V. Vinogradova, G. D. Markova, and V. Yu. Voitekunas

*Nesmeyanov Institute of Oganoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia*

**Abstract**—The data on macromolecular design in nonequilibrium polycondensation, which is associated with various alternation of comonomers or nonsymmetric monomers along the chain, are summarized and its main principles are stated.