

УДК 541.64:542.954

## ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ ДИСПЕРСНЫХ АКТИВИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

© 2002 г. В. А. Васнев, В. В. Истратов, А. И. Тарасов, С. В. Виноградова

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Обобщены результаты исследований в области поликонденсации, осуществляющейся в присутствии различных дисперсных активирующих веществ: графита, модифицированной и немодифицированной слюды, оксидов металлов, полимерных матриц. Показано, что гетерогенная поликонденсация в присутствии активирующих веществ открывает новые возможности регулирования скорости реакций, влияния на ММ и строение макромолекул, а также позволяет осуществлять модификацию образующихся полимерных материалов.

Изучением полимеризационных процессов синтеза полимеров в присутствии твердой дисперсной фазы, в частности оксидов металлов, занимаются уже не одно десятилетие [1, 2]. Первые публикации результатов исследований поликонденсации и полиприсоединения в присутствии твердой дисперсионной фазы относятся к 70-м годам [3–24].

Одним из первых объектов исследований был выбран полисилоксан, получаемый из дифенилсиландиола. Авторами показано, что в присутствии железа и никеля ММ полисилоксана возрастает с  $1.2 \times 10^3$  до  $4.2 \times 10^3$  и образуются как линейные, так и разветвленные макромолекулы [3]. В присутствии оксидов металлов (Pb, Fe, Ti, Al) ММ этого полимера достигает  $(3–6) \times 10^3$  [8, 9]. Теми же авторами установлено, что в зависимости от протонодонорной и электроноакцепторной способности активных центров оксидов металлов изменяется характер адсорбционного взаимодействия и связанное с ним соотношение реакций гомофункциональной и гетерофункциональной поликонденсации [9, 10]. Возможна прививка полимера на поверхность оксидов металлов и глинистых материалов по существующим на поверхности группам OH.

Другая серия исследований посвящена влиянию неорганических наполнителей на свойства полиуретанов [11–19]. Авторы изучали кинетические закономерности взаимодействия диизоцианатов с диолами и связь химического строения

минеральных наполнителей со строением образующихся макромолекул и полимерной сетки. Показано, что присутствие твердой дисперсной фазы с высоко развитой поверхностью способствует началу структурного гелеобразования за счет взаимодействия уретановых групп с силанольными и силоксановыми группами поверхности наполнителя с образованием физической сетки [20, 21].

На примере отверждения эпоксидных олигомеров в присутствии кварца [22–24] и различных модификаций углерода (алмаза, графита, сажи) [25–27] показано влияние структуры и строения твердой поверхности наполнителей на процессы образования трехмерной химической структуры полимеров.

В 90-х годах Васневым, Красновым, Грибовой, Виноградовой и другими начались систематические исследования неравновесной поликонденсации, проводимой в присутствии твердой дисперсной фазы. Работу выполняли на примере синтеза сложных полиэфиров и сополиэфиров в условиях акцепторно-катализитической поликонденсации [29], которая представляет собой удобную систему для исследования гетерогенной поликонденсации. Этот процесс был взят за основу изучения эффектов, которые могут возникнуть при введении в реакционную систему дополнительных гетерогенных компонентов. В серии работ, посвященных синтезу полиэфиров в присутствии графита и дисульфида молибдена, было показано, что указанные соединения влияют на кинетику реакции, ММ и микроструктуру полимеров, т.е. проявляют гетерогенный матричный эффект [28–39].

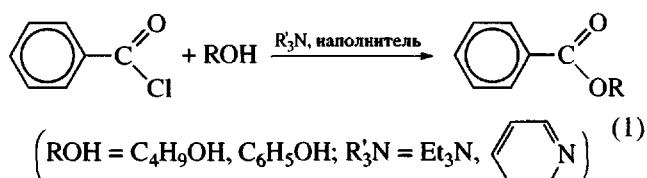
E-mail: vasnev@ineos.ac.ru (Васнев Валерий Александрович); altaras2000a@yandex.ru (Тарасов Александр Иванович).

**Таблица 1.** Влияние природы наполнителя на реакционную способность ароматических и алифатических групп OH (реакция (1)) и микроструктуру сополимеров (реакция (4)) (бензол,  $(C_2H_5)_3N$ , 30°C)

Наполнитель	Удельная по- верхность, м <sup>2</sup> /г	Количество наполнителя, %	$\frac{K_m^H}{K_m}$	$n_{ac}^H + n_{bc}^H$	$k^H/k$	
					$C_4H_9OH$	$C_6H_5OH$
Дисульфид молибдена	7.2	20	1.0	7.3 + 10.8	1.0	1.0
		80	1.70	4.1 + 6.7	—	—
Графит	9.5	20	1.0	7.4 + 10.9	1.0	1.0
		80	1.74	4.0 + 6.6	1.27	0.54
Графит	10.5	20	1.0	7.2 + 10.5	1.0	1.0
		30	1.10	7.0 + 10.3	1.06	0.96
Графит	14.0	20	1.0	7.3 + 10.8	1.0	1.0
		40	1.26	5.7 + 9.0	—	0.93
		80	2.3	3.1 + 5.0	1.40	0.36
Графит	22.0	20	1.35	6.5 + 9.8	1.22	0.70
		30	1.74	4.0 + 6.6	1.31	0.54

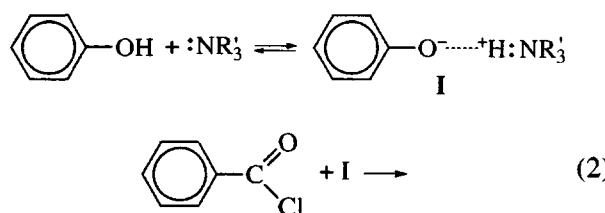
Примечание. Здесь и в табл. 2  $K_m^H/K_m$  – отношение коэффициентов микрогетерогенности сополимеров, полученных с наполнителем и без наполнителя;  $n_{ac}^H + n_{bc}^H$  – длина блоков сополимеров, полученных с наполнителем; без наполнителя число алифатических и ароматических звеньев в блоках сополимера  $n_{ac}^H + n_{bc}^H = 7.3 + 10.8$ ;  $k^H/k$  – отношение констант скоростей реакции (реакция (1)) с наполнителем и без наполнителя.

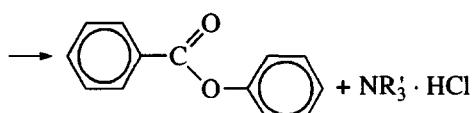
Было найдено, что введение графита в реакционную систему заметно изменяет активность реагентов, реакционная способность которых в зависимости от их строения может возрастать или уменьшаться (табл. 1) [32]. Так, в присутствии 80% графита с удельной поверхностью 14 м<sup>2</sup>/г активность фенола в реакции ацилирования хлорангидридами ароматических кислот в бензole



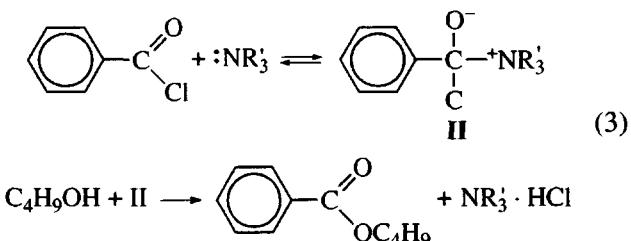
уменьшается в 3 раза, а бутанола в тех же условиях возрастает почти в 1.5 раза, т.е. различие в активности ароматического и алифатического гидроксилодержащих компонентов нивелируется. В результате если в отсутствие графита фенол был в 200 раз более активен, чем *n*-бутанол, то в присутствии этого наполнителя разрыв в реакционной способности фенола и бутанола в несколько раз уменьшается.

Причиной изменения реакционной способности указанных компонентов является сорбция наполнителем активных комплексов, образующихся в процессе реакции [32]. Поскольку ацилирование фенола и бутанола протекает по двум различным механизмам, общему основному (фенол, реакция (2)) и нуклеофильному (бутанол, реакция (3)) катализу [40], влияние графита в каждом из этих каталитических потоков будет противоположным. В первом случае уменьшение электронной плотности феноксидного иона при сорбции на поверхности графита H-комплекса фенола с третичным амином (I) ведет к уменьшению его нуклеофильной реакционной способности, и, следовательно, уменьшению константы скорости реакции.



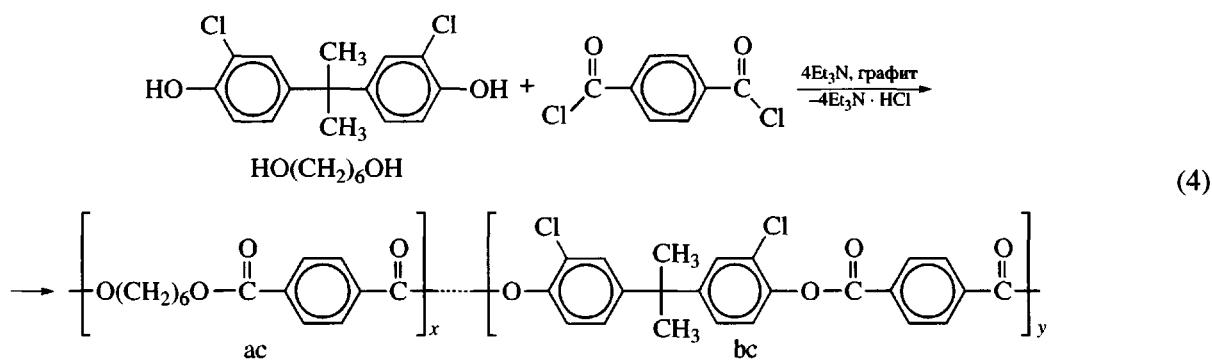


Во втором случае уменьшение электронной плотности карбонильного атома кислорода в ациламмониевом комплексе (II), образующемся по схеме нуклеофильного катализа, способствует росту его электрофильной реакционной способности и соответственно константы взаимодействия с бутанолом.



Найдено, что присутствие графита в реакционной системе при получении в бензole сложного сополиэфира на основе сомономеров гексаметиленгликоля и 3,3'-дихлор-4,4'-дигидроксидифе-

нил-2,2-пропана и интермономера дихлорангидрида терефталевой кислоты (реакция (4)) ведет к изменению микроструктуры сополимера. Коэффициент микрогетерогенности  $K_m$ , рассчитываемый по данным ЯМР  $^1\text{H}$ , сополиэфира, полученного без графита, имеет величину 0.23, а для сополимера, синтезированного на графите – возрастает более, чем в 2 раза ( $K_m = 0.53$ ). Это означает, что уменьшается длина гликольтерефталатных и бисфенолтерефталатных звеньев в блоках сополимера, т.е. структура сополимера становится более статистической (табл. 1). Очевидно, что отмеченное выше сближение реакционной способности алифатического и ароматического компонентов является одной из причин роста величины  $K_m$  сополиэфира при введении в реакционную систему графита. ( $K_m$  характеризует степень упорядоченности звеньев сополимера; при  $K_m = 1.0$  звенья в цепи макромолекулы сополимера распределяются статистически, а в интервале  $K_m = 0-1$  сополимер имеет блочное строение, размер блоков увеличивается с уменьшением величины  $K_m$ )



Подтверждением вывода о влиянии графита на результаты акцепторно-катализитической сопо-

лиэтерификации через сорбцию реакционных комплексов являются результаты исследования

**Таблица 2.** Влияние строения третичного амина на кинетику модельной реакции (реакция (1)) и микроструктуру сополимеров (реакция (4) (графит, 80 мас. %, 30°C)

Третичный амин	$\text{pK}_a$	Растворитель	Дипольный момент, $D$	$\frac{K_m^h}{K_m}$	$\frac{n_{ac}^h + n_{bc}^h}{n_{ac}^h + n_{bc}^h}$	$k^h/k$	
						$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
Триэтиламин	10.9	Бензол	0	2.30	$\frac{3.1 + 5.0}{7.3 + 10.8}$	1.40	0.36
		Дихлорэтан	1.75	1.30	$\frac{4.5 + 8.3}{6.5 + 9.1}$	1.0	0.77
Пиридин	5.2	Бензол	0	1.15	$\frac{1.9 + 1.7}{2.2 + 1.9}$	1.24	0.98
		Дихлорэтан	1.75	1.10	$\frac{2.0 + 1.7}{2.1 + 1.9}$	1.23	1.0

**Таблица 3.** Влияние графита на ММ политефталата 3,3'-дихлор-4,4'-дигидроксидифенил-2,2-пропана (бензол,  $(C_2H_5)_3N$ , 30°C)

Содержание графита, %	Удельная поверхность, $m^2/g$	$[\eta]$ (ТХЭ, 25°C), дл/г	$M \times 10^{-3}$
0	—	0.68	30
30	9.5	0.87	53
30	14.0	0.92	60
60	14.0	1.15	70

тех же реакций (1) и (4) в более полярном растворителе (дихлорэтане) (табл. 2) [32]. Как видно из таблицы, кинетический и матричный эффекты графита в этом растворителе выражены слабее, чем в бензоле, что связано, по-видимому, с конкурирующей сорбцией молекул полярного растворителя на поверхности наполнителя, препятствующей сорбции комплексов I и II.

Обращает на себя внимание тот факт, что присутствие графита в реакционной системе при синтезе сложного полиэфира на основе 3,3'-дихлор-4,4'-дигидроксидифенил-2,2-пропана и дихлорангидрида терефталевой кислоты в бензоле заметно влияет и на ММ полимера, увеличивая ее в два и более раз по сравнению с аналогичными полимерами, синтезированными в отсутствие наполнителя (табл. 3) [32].

Важным является то обстоятельство, что при проведении поликонденсации в присутствии графита улучшаются свойства получаемых в процессе синтеза наполненных композиций. Причина этого связана с тем, что рост макромолекул в присутствии наполнителя в неполярном растворителе протекает на его поверхности, что приводит к более однородному распределению графита в полимере по сравнению с аналогичной смесью, полученной при традиционном механическом

смешении компонентов. Это вызывает повышение электропроводности и удельной ударной вязкости "синтетических" композиций (табл. 4). Кроме того, такие смеси с графитом имеют значительно меньший коэффициент трения и износ испытуемого образца и контртела [32].

Изучение свойств наполненных графитом в процессе синтеза композиций показало, что во время поликонденсации данная твердая дисперсионная фаза выступает в качестве активного компонента, влияющего как на сам процесс, так и на свойства конечного продукта. Это стимулировало расширение круга исследуемых систем для поиска таких активирующих веществ, которые бы не только влияли на структуру и свойства полимера и полимерных композиций, но выполняли бы функцию катализатора поликонденсации. С таких позиций учитывалось два обстоятельства. Во-первых, использование в полиэтерификации значительного количества активирующего вещества (до 30 мас. %) будет компенсировать его возможную низкую каталитическую активность. Поэтому представлял интерес исследовать широко используемые в промышленной химии наполнители полимеров (силикаты, оксиды и сульфиды металлов). Во-вторых, для увеличения каталитической активности наполнителя может быть осуществлена его химическая или физическая модификация.

Работы в этом направлении проведены Васневым, Виноградовой, Тарасовым, Нафадзоковой и другими на примере синтеза полибутилентерефталата (ПБТ) методом равновесной полиэтерификации диметилтерефталата с бутиленгликолем [41–48]. В качестве наполнителей использовали слюду типа флогопит  $KMg_3[AlSiO_{10}](OH)_2$  [42–47], оксиды и сульфиды металлов [41, 48]. Кинетические исследования выполнены для мо-

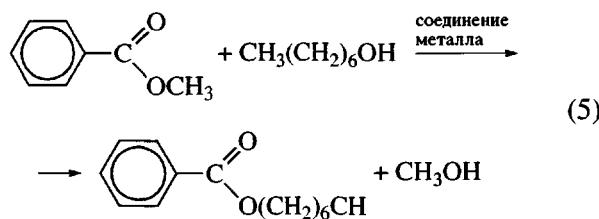
**Таблица 4.** Свойства композитов на основе политефталата 3,3'-дихлор-4,4'-дигидроксидифенил-2,2-пропана и 30 мас. % графита, полученных непосредственно в синтезе и при механическом перемешивании

Метод получения композитов	$T_{размачч.}, ^\circ C$	Термолиз (350°C, вакуум)		Удельная ударная вязкость, $\text{kДж}/\text{м}^2$	Удельная электропроводность $\beta \times 10^{-13}, \Omega^{-1} \text{м}^{-1}$
		$[CO] \times 10^3$	$[CO_2] \times 10^3$		
		моль/звено			
Механическое перемешивание	220	9	63	45	1
Синтез на наполнителе	260	1	2	118	500

**Таблица 5.** Константы скорости переэтерификации метилбензоата гептанолом-1 в присутствии слюды СМО, обработанной ТБТ

Опыт, №	Катализатор	Слюда	$c_{\text{кат}}, \text{мол. \%}$	$k_1 \times 10^4, \text{с}^{-1}$	$k_{2\text{кат}} \times 10^4, (\text{мол. \% с})^{-1}$
1	Нет	Нет	0	$0.18 \pm 0.02$	—
2	Нет	Слюда СМО	0	$0.17 \pm 0.01$	—
3	ТБТ	Нет	0.1	$3.1 \pm 0.2$	29.3
4	ТБТ	Слюда СМО	0.1	$6.4 \pm 0.4$	62.3
5	ТБТ нанесен на слюду СМО		13.3	$69 \pm 4$	5.2

дельной реакции этерификации метилбензоата с гептанолом



Результаты кинетических исследований показали, что в присутствии немодифицированной (**НМС**) и модифицированной кислотой (**СМК**) или щелочью (**СМО**) слюды скорость реакции этерификации практически не меняется даже при использовании достаточно больших количеств наполнителя (до 30 мас. %). В табл. 5 приведены константы скорости переэтерификации (реакция (5)) в присутствии слюды СМО. В отличие от некаталитической, каталитическая реакция, проводимая в присутствии такого эффективного катализатора как тетрабутооксититан (**ТБТ**) (гомогенный катализ), оказалась очень чувствительной к присутствию в системе модифицированной слюды. Так, введение слюды СМО увеличивает константу скорости реакции в 2 раза (табл. 5, опыты 3 и 4). Химическая модификация слюды СМО тетрабутооксититаном (гетерогенный катализ) по сравнению с немодифицированной слюдой также заметно увеличивает скорость реакции (опыты 3 и 5). Однако отнесение константы скорости реакции к одному и тому же количеству катализатора (к 1 мол. %) показало, что каталитическая эффективность ТБТ, связанного со слюдой, все же меньше, чем для смеси свободного ТБТ со слюдой СМО. Это означает, что неактивные в каталитическом отношении наполнители можно активировать обработкой ТБТ.

В присутствии 0.1 мол. % ТБТ в зависимости от способа модификации поверхности слюды эф-

ективная константа скорости второго порядка убывает в ряду СМО ( $62.3 \times 10^{-4}$  (мол. % с) $^{-1}$ ) > НМС ( $37.5 \times 10^{-4}$  (мол. % с) $^{-1}$ ) > СМК ( $28.2 \times 10^{-4}$  (мол. % с) $^{-1}$ ). Каталитическую активность слюды СМО можно повысить также радиационным способом. Так, облучение ускоренными электронами смеси СМО с ТБТ повышает константу скорости с  $5.2 \times 10^{-4}$  до  $10.8 \times 10^{-4}$  (мол. % с) $^{-1}$  [47].

В другой серии экспериментов была исследована каталитическая активность ряда оксидов металлов различных групп периодической системы, часто используемых в качестве наполнителей [41, 48]. Было показано, что наибольшую каталитическую активность проявляют оксиды металлов второй группы. Взятые в количестве 30 мас. % оксиды Ca, Ba и Zn значительно ускоряют реакцию этерификации, при этом наблюдаемая константа скорости реакции превышает константу скорости реакции в присутствии 0.1 мол. % ТБТ (табл. 6) [48].

Однако некоторые оксиды переходных металлов вопреки ожиданиям оказались инертны в данной реакции (оксиды Ce, La, Cu, Fe, Zr, сульфид Zn). Это означает, что наряду с электронным строением металла действуют другие факторы, влияющие на каталитическую активность соединения. Авторы показали, что одним из таких факторов является растворимость соединения металла в реакционной среде. В частности, наиболее активные оксиды (CaO, ZnO, BaO и PbO) частично растворимы в метилбензоате. Используя эти растворы в кинетических исследованиях в реакции с гептанолом-1 без добавления твердых соединений металлов, были получены константы скорости, сопоставимые по величине с наблюдаемыми константами скорости той же реакции в присутствии твердых оксидов (табл. 7).

Высокая активность ряда исследуемых соединений металлов позволила получить в их присут-

**Таблица 6.** Влияние природы неорганического соединения на кинетику модельной реакции (реакция (5)) и характеристическую вязкость ПБТ

Опыт, №	Соединение металла	$k_1^* \times 10^4, \text{с}^{-1}$	$[\eta]^{**}$ (трифторуксусная кислота, 25°C), дL/г
1	—	$0.18 \pm 0.02$	—
2	CaO	$8.91 \pm 0.52$	0.68
3	PbO	$5.38 \pm 0.33$	0.33
4	BaO	$4.40 \pm 0.21$	0.22
5	ZnO	$3.63 \pm 0.20$	0.58
6	CoO	$2.80 \pm 0.20$	0.15
7	MgO	$1.96 \pm 0.14$	0.29
8	MoS <sub>2</sub>	$1.85 \pm 0.11$	0.12
9	CuO	$0.26 \pm 0.02$	—
10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$0.25 \pm 0.04$	—
11	CeO <sub>2</sub>	$0.20 \pm 0.01$	—
12	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$0.19 \pm 0.01$	—
13	ZnS	$0.16 \pm 0.01$	—
14	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$0.13 \pm 0.1$	—
15	TiO <sub>2</sub>	$0.11 \pm 0.008$	—
16	ZrO <sub>2</sub>	$0.08 \pm 0.004$	—
17	BeO	$0.004 \pm 0.0002$	—

\* Переэтерификацию проводили в присутствии 30% соединений металлов при 170°C.

\*\* ПБТ синтезировали в присутствии 10% неорганических соединений.

ствии достаточно высокомолекулярный ПБТ. В соответствии с кинетическими данными наибольшую вязкость имеет полимер, синтезированный в присутствии слюды с ТБТ (табл. 8) [43] и оксидов кальция и цинка без специально вводимого катализатора (табл. 6) [48].

**Таблица 7.** Содержание оксидов и сульфидов металлов в прогретых смесях с метилбензоатом или гептанолом-1 при 170°C, константы скорости переэтерификации с использованием прогретых смесей

Опыт, №	Прогреваемая смесь		Содержание металла, мол. % от реагента	$k_1' \times 10^4, \text{с}^{-1}$	$k_1 \times 10^4, \text{с}^{-1}$
	соединение металла	исходный реагент			
1	CaO	Метилбензоат	1.60	3.90	8.91
2	CaO	Гептанол	<0.001	0.19	—
3	BaO	Метилбензоат	0.73	1.13	4.40
4	BaO	Гептанол	0.013	0.18	—
5	MgO	Метилбензоат	—	1.70	1.96
6	ZnO	Метилбензоат	2.2	3.1	3.63
7	ZnO	Гептанол	<0.001	0.14	—
8	PbO	Метилбензоат	0.36	—	5.38
9	MoS <sub>2</sub>	Метилбензоат	0.037	—	1.85

Примечание. Содержание металлов в прогретых смесях метилбензоата с соединениями 9–17 (табл. 6) не превышает 0.001 мол. % от метилбензоата.  $k_1'$  – константа скорости реакции с использованием метилбензоата и гептанола-1, предварительно прогретых с соединениями металлов;  $k_1$  – константа скорости реакции в присутствии 30% соединения металла (табл. 6).

Одним важным преимуществом синтеза полимера в присутствии неорганических соединений-наполнителей являются хорошие механические свойства получаемых композиций, которые по ряду показателей превосходят композиции, получаемые традиционным способом – смешением готового полимера и наполнителя в расплаве [43, 44].

Наряду с поликонденсацией, проводимой в присутствии дисперсной неорганической фазы, перспективным методом синтеза полимеров служит поликонденсация в присутствии полимеров, особенно в тех случаях, когда эти полимеры проявляют свойства матриц. Путем матричной поликонденсации возможно влиять как на кинетику поликонденсации, ММ и микроструктуру полимеров, так и на свойства получаемых полимерных смесей.

В 80-х годах в серии работ Ogata и других была исследована поликонденсация гексаметилендиамина с диметилтартратом [49], 4-бис-(метоксикарбоксиэтил)пиперазином [50], диэтилхелиодонатом [51], диметилтартратом и диэтилмукатом [52–55], диметилтиоглюконатом, диметилглюконатом и диметилсульфодиацетатом [56] в присутствии ряда полимерных матриц: поливинилипиридина, ПВС и т.д. В этих системах авторы наблюдали увеличение скорости поликонденсации вследствие образования водородных связей между мономерами и полимерной матрицей. Кроме того, использование полимерных матриц приводило к увеличению ММ получаемых полимеров.

В работах Higashi и других [57–60] исследована прямая поликонденсация различных дикарбоновых кислот и диолов с трифенилфосфином и поли-

**Таблица 8.** Характеристическая вязкость ПБТ (трифторуксусная кислота, 25°C), полученного катализитической полипереэтерификацией в присутствии 30 мас. % немодифицированной слюды

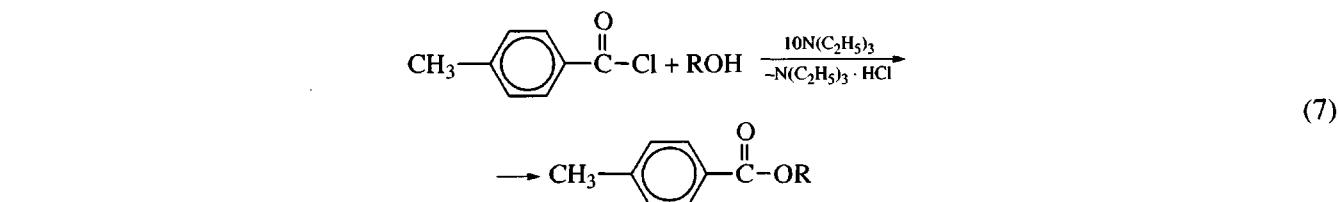
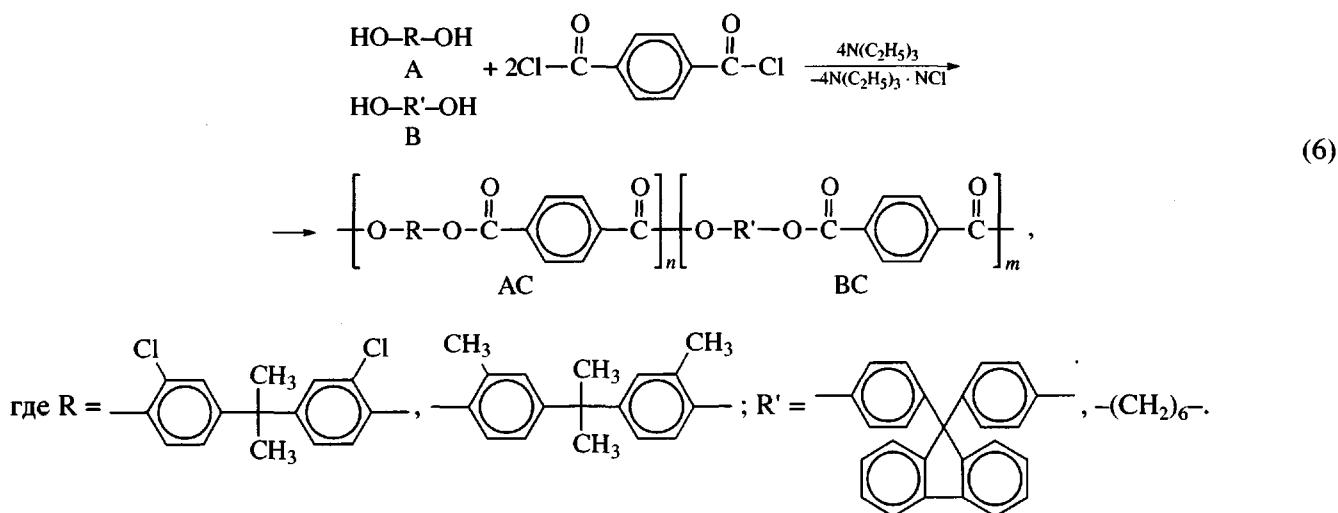
Опыт, №	Катализатор	Слюда	Концентрация катализатора, мол. %	[η], дл/г
1	Нет	Нет	0	0.09
2	Нет	Слюда НМС	0	0.11
3	ТБТ	Нет	0.1	0.68
4	ТБТ	Слюда НМС	0.1	0.75
5	ТБТ нанесен на слюду НМС		12	0.46

галоидными соединениями в присутствии таких полимерных матриц, как полиэтиленоксид, поливинилпиридин, поливинилпирролидон. Авторами было отмечено увеличение ММ и вязкости растворов полимеров, полученных в присутствии матриц. Для различных полимерных матриц было определено оптимальное количество матрицы в пересчете на элементарное звено образующегося полимера, при котором синтезируемый полимер имел наибольшую вязкость.

Образование поликомплексов в синтезе мочевино-формальдегидных полимеров в присутствии

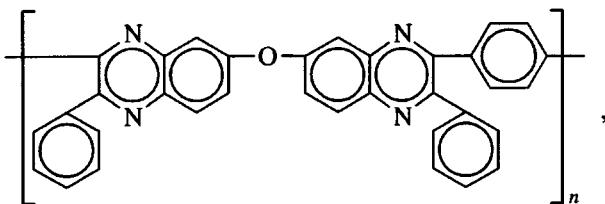
полиакриловой кислоты (ПАК) изучено в работах Кабанова, Паписова и других [61–63]. Авторы отмечают образование в этом процессе водородных и ионных связей между ПАК и растущим полимером, что подтверждается данными ИК-спектроскопии и потенциометрическим титрованием полимера. Показано, что полимерные матрицы влияют на морфологию и прочность на сжатие образующихся продуктов реакции.

В серии работ Истратова, Васнева и соавторов [64–67] были исследованы закономерности синтеза сложных полиэфиров акцепторно-катализитической полиэтерификацией в присутствии синтетических карбо- и гетероцепочных полимеров. Было показано, что эти полимеры существенно влияют на кинетику реакции и микроструктуру со-полимеров, т.е. проявляют кинетический и структурный матричные эффекты. Использованные матрицы в условиях акцепторно-катализитической со-полиэтерификации (реакция (6)) и ее модельной реакции (реакция (7)) образуют как гетерогенные, так и гомогенные реакционные системы. Сомономерами служили следующие бисфенолы: бис-(4-гидрокси-3-хлорфенил)-2,2-пропан – дихлордиан (ДХД), бис-(4-гидрокси-3-метилфенил)-2,2-пропан – диметилдиан (ДМД), бис-(4-гидроксифенил)флуорен (ФФ) и гексаметиленгликоль (ГМГ); в качестве интермономера использовали дихлорангидрид терефталевой кислоты (ХАТК).

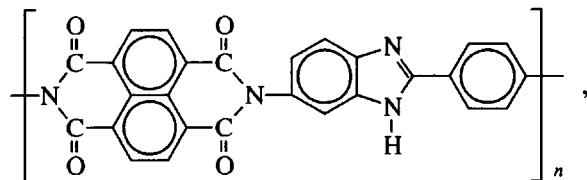


где R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

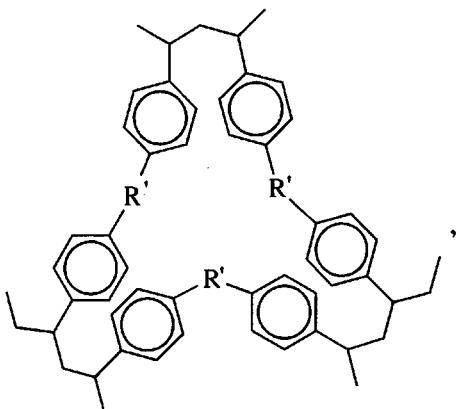
В качестве синтетических полимеров применяли полимеры, содержащие в основной цепи атомы кислорода или азота, способные к образованию водородных связей с гидроксилсодержащими мономерами (“активные матрицы”), а именно, полифенилхиноксалин (**ПФХО**)



полинафтоиленимидбензимидазол (**ПНИБ**)



ПЭО [64] и “инертные матрицы”, не способные к активному хемическому взаимодействию с мономерами – образцы сверхсшитого ПС [65]



где  $R'$  =  $-CH_2-$  (матрицы ПС-10, ПС-850);  $-CH_2C_6H_4CH_2-$  (матрица ПС-75). Последние имеют развитую внутреннюю поверхность гранул и различаются как размером пор, так и строением сшивающего соединения.

Акцепторно-катализическая сополиэтерификация ХАТК с ДХД и ГМГ (реакционная способность ДХД в 33 раза выше, чем ГМГ [68]) в отсутствие матриц приводит к образованию сополимера блочного строения с  $K_m = 0.29$ . Сополиэтерификация в присутствии активных матриц, т.е. ПФХО, ПНИБ и ПЭО, сопровождается ростом коэффициента микрогетерогенности (рис. 1а, прямые 1, 3 и 5). Степень увеличения  $K_m$  сополиэфиров зависит как от строения полимерной матрицы, так и от ее количества.

Было проанализировано влияние на микроструктуру образующихся сополимеров полимерных матриц с учетом их способности к набуханию и растворению в использованных для синтеза растворителях – бензоле и хлороформе. Из всех исследованных матриц только ПЭО полностью растворим в обоих растворителях, следовательно, в начале реакции система с этой матрицей является гомогенной. Однако по мере роста цепи сополиэфира в реакционной системе происходит процесс образования гелеобразного поликомплекса сополиэфир – ПЭО (**ПК-1**). По завершении реакции вся реакционная система представляла собой набухший гель, из которого не удается выделить сополиэфир экстракцией растворителем.

Полифенилхиноксалин, набухающий в бензоле, также дает гелеобразный комплекс с растворящей цепью сополиэфира (**ПК-2**), но, в отличие от системы с ПЭО, часть образовавшегося сополиэфира находится в растворе, что позволяет выделить из раствора свободный сополиэфир. Этот сополимер имеет блочную структуру,  $K_m = 0.43$ – $0.45$ , причем величина  $K_m$  не зависит от количества ПФХО в системе (табл. 9). Из комплекса ПК-2 экстракцией бензолом был выделен сополиэфир, микроструктура которого близка к статистической ( $K_m = 1.11$ ). В этом случае величина  $K_m$  также не зависит от количества матрицы. Если сополимер не разделять на фракции, а выделять из всей реакционной массы, то, как показал анализ, с увеличением количества ПФХО величина  $K_m$  сополимера, так называемый брутто- $K_m$ , возрастает (рис. 1, табл. 10). В предположении, что брутто- $K_m$

**Таблица 9.** Микроструктура различных фракций сополиэфира, полученного сополиконденсацией ХАТК с ДХД и ГМГ в присутствии ПФХО в бензоле (313 К, триэтиламин)

Количество ПФХО, %	Фракции сополиэфиров				Брутто- $K_m$ сополимера	
	на матрице (ПК-2)		в растворе			
	количество, %	$K_m$	количество, %	$K_m$	рассчитано	найдено
20	24	1.11	76	0.43	0.59	0.57
62	95	1.11	5	0.45	1.08	1.11

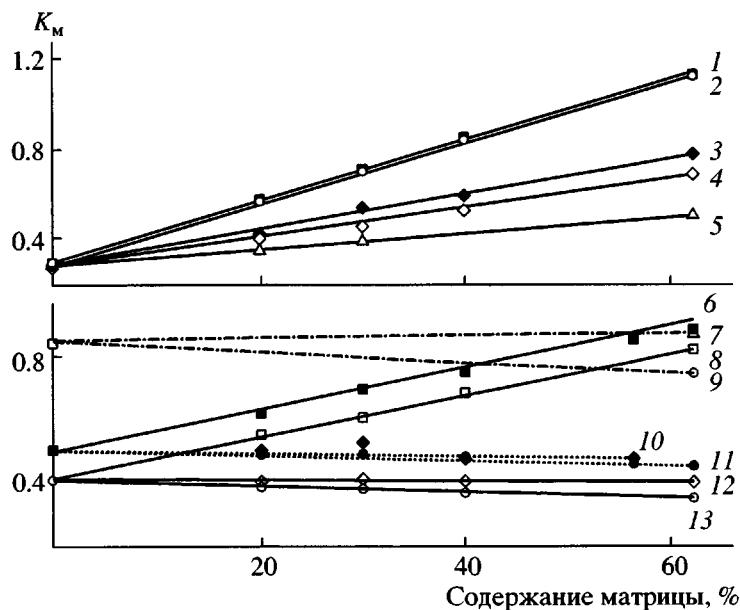
**Таблица 10.** Результаты исследования кинетики ацилирования фенола и бутанола *n*-толуилхлоридом в присутствии полимерных матриц (реакция (7)) (313 К, триэтиламин, хлороформ)

Матрица	Содержание матрицы в реакционной среде	Брутто- $K_m$ сополи- мера (реакция (6))	Наблюданная константа скорости ацилирования $k_h \times 10^2$ , л/осново-моль с		$\frac{(k_h)_\Phi}{(k_h)_0}$
			$(k_h)_\Phi$	$(k_h)_0$	
Нет	0	0.29	5.08	1.72	2.95
ПЭО	20	0.42	4.95	1.75	2.83
	30	0.53	4.91	1.79	2.74
	40	0.59	4.86	1.82	2.67
	62	0.77	4.74	1.90	2.49
	20	0.57	5.01	1.83	2.74
ПФХО	30	0.70	4.75	1.94	2.45
	40	0.84	4.72	2.02	2.34
	62	1.12	4.09	2.21	1.85
	50	—	4.98	1.76	2.83
ПНИБ	62	0.82	5.05	1.70	2.97

сополимера является линейной суперпозицией  $K_m$  каждой фракции того же сополимера, можно рассчитать брутто- $K_m$  по значениям  $K_m$  фракций, зная их массовое содержание. Оказалось, что

рассчитанные таким образом и найденные значения брутто- $K_m$  хорошо совпадают (табл. 9).

Поскольку для системы с матрицей ПФХО коэффициент  $K_m$  фракции, не связанной в поли-



**Рис. 1.** Зависимость коэффициента микрогетерогенности  $K_m$  образцов сополитефталатов, синтезированных при 313 К в присутствии полимерных матриц ПФХО (1, 2), ПЭО (3, 5), ПНИБ (4), ПС-10 (6–8), ПС-850 (9, 11, 13) и ПС-75 (10, 12). Растворители бензол (1, 4, 5–13) и хлороформ (2, 3). Сополитефталаты на основе ДХД и ГМГ (1, 5, 8, 12, 13); ДМД и ГМГ (6, 10, 11); ДХД и ФФ (7, 9).

комплекс ПК-2 равен 0.43–0.45 а не 0.29 ( $K_m$  сополимера, синтезированного без матрицы), логично заключить, что часть зарождающихся в начале реакции на матрице статистических структур ( $K_m$  близок единице) переходит в раствор и рост этих цепей продолжается уже в растворе с образованием блок-сополимера, суммарный коэффициент микрогетерогенности которого выше (длина блоков меньше), чем  $K_m$  сополимера, полученного без матрицы. Дальнейший рост цепи сополиэфира на матрице ведет к увеличению числа связей матрица–сополимер, что препятствует переходу более высокомолекулярного сополимера в раствор, и, как следствие, рост макромолекул на матрице и в растворе происходит независимо друг от друга.

В отличие от ПФХО, матрица ПНИБ не набухает в бензole, и практически вся масса синтезируемого сополиэфира находится в растворе, не образуя гелеобразного поликомплекса с ПНИБ. Коэффициент микрогетерогенности  $K_m$  для данного сополимера зависит от количества матрицы, но эта зависимость выражена слабее, чем в случае ПФХО (рис. 1а, прямые 1 и 4).

Проведение синтеза в более полярном растворителе – хлороформе, который хорошо растворяет ПЭО и ПФХО, также приводит к образованию поликомплексов, выделяющихся в ходе реакции в виде гелей. Зависимость брутто- $K_m$  сополимера, синтезированного с ПФХО в хлороформе, от содержания матрицы практически идентична зависимости этого параметра для сополимера, синтезированного в бензole (рис. 1а, прямые 1 и 2), что свидетельствует об одинаковом механизме формирования микроструктуры макромолекулы сополимера в обоих растворителях. Эффект растворителя здесь сказывается в том, что от его природы зависит степень влияния количества введенной матрицы ПЭО на микроструктуру сополимера: переход от бензола к хлороформу усиливает это влияние (рис. 1а, прямые 3 и 5).

Для выяснения механизма влияния матрицы на микроструктуру сополиэфира были проведены кинетические исследования модельной реакции этерификации *n*-толуилхлорида с фенолом и *n*-бутанолом (реакция (7)) в присутствии различного количества матриц ПФХО и ПЭО, хорошо растворимых в хлороформе, и полимера ПНИБ, диспергированного в реакционном растворе. Из результатов, представленных в табл. 10, видно, что наблюдаемая константа скорости второго порядка  $k_n$  возрастает с увеличением содержания матрицы в реакции ацилирования бутанола и уменьшается в реакции ацилирования фенола,

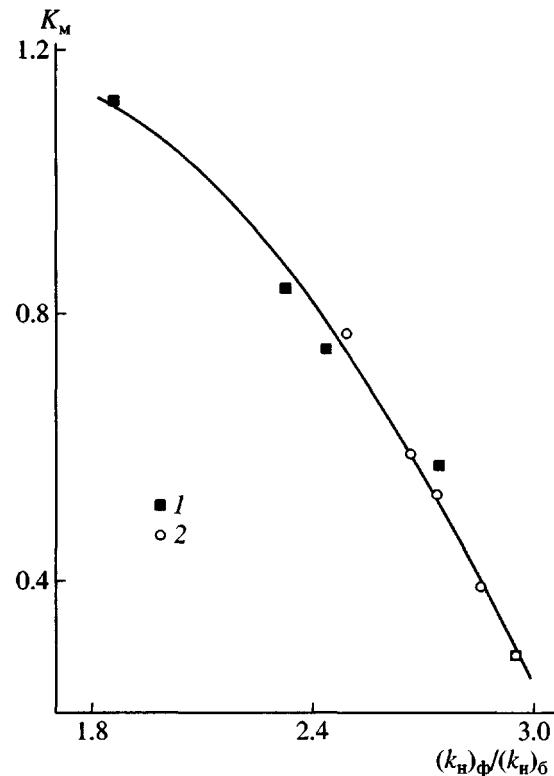
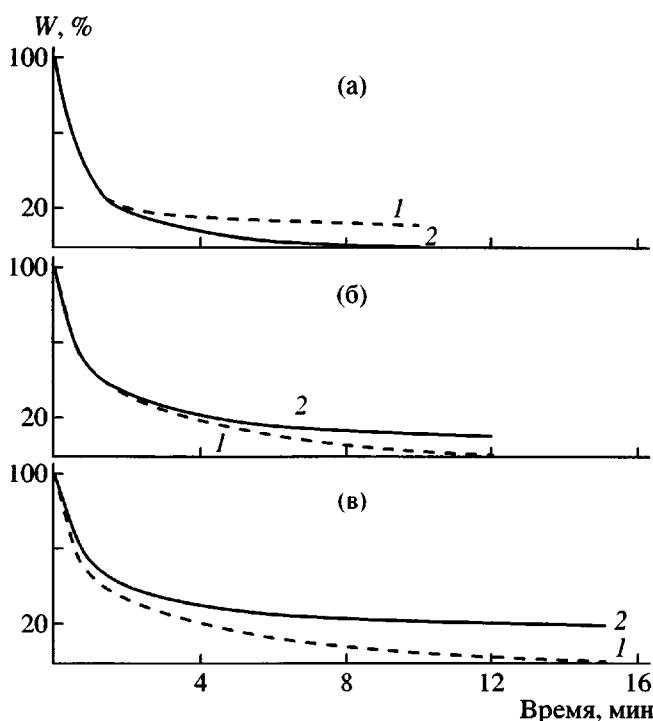


Рис. 2. Зависимость коэффициента микрогетерогенности  $K_m$  от отношения наблюдаемых констант скоростей ацилирования фенола ( $k_n$ )<sub>Ф</sub> и бутанола ( $k_n$ )<sub>Б</sub> в присутствии в качестве полимерных матриц. ПЭО (1) и ПФХО (2).

при этом влияние матрицы ПНИБ меньше по сравнению с влиянием ПФХО и ПЭО.

С учетом результатов кинетических исследований модельной реакции становится ясной по крайней мере одна из причин изменения микроструктуры сополимера при введении в систему матриц с нуклеофильными фрагментами, а именно, изменение реакционной способности гидроксилсодержащих сомономеров в присутствии "активных" полимерных матриц. На рис. 2 представлена зависимость  $K_m$  сополиэфиров от отношения наблюдаемых констант скоростей ацилирования фенола и бутанола в системе с ПФХО и ПЭО. Как видно из рис. 2, точки, относящиеся к обеим матрицам, хорошо ложатся на одну кривую. Поскольку введение ПФХО или ПЭО изменяет активность гидроксилсодержащих мономеров в противоположном направлении (увеличивает ее для спиртов и снижает для фенолов), происходит нивелирование различия в реакционных способностях сомономеров (табл. 10). Это ведет к снижению блочности и соответственно к увеличению коэффициента микрогетерогенности сополиэфиров [68].



**Рис. 3.** Кинетические кривые десорбции сомономеров из пористых матриц на основе ПС-10 (а), ПС-75 (б) и ПС-850 (в). Мономеры ДХД (1), ГМГ (2).  $W$  – количество сорбированного сомономера.

Другой важный фактор влияния гетерогенных матриц связан с физической сорбцией на них сомономеров, которая может оказывать значительное воздействие на микроструктуру образуемых в их присутствии сополимеров.

Исследования показали, что матрица ПНИБ не обладает заметной сорбционной способностью по отношению к сомономерам (0.00023 моль сомономеров/г матрицы). Очевидно, основным фактором, влияющим на микроструктуру сополимеров, полученных в присутствии ПНИБ, является изменение матрицей активности сомономеров. В отличие от ПНИБ, полистирольные матрицы характеризуются значительными степенями набухания (1.96–2.51 г растворителя (бензола)/г матрицы) и сорбции мономеров (1 г матрицы сорбирует около 0.5–0.6 г смеси сомономеров из раствора).

На примере полистирольных матриц ПС-10, ПС-75 и ПС-850, существенно различающихся по размерам пор, было изучено влияние фактора сорбции–десорбции на микроструктуру сополиэфиров, образующихся в присутствии этих матриц.

На рис. 3 представлены результаты исследования кинетики десорбции сомономеров из матриц на основе ПС. Как видно, наибольшее количест-

во сомономеров удерживает матрица ПС-850, наименьшее – матрица ПС-10. Десорбция ГМГ из матрицы ПС-10 проходит быстрее, чем десорбция ДХД, а в случае матриц ПС-75 и ПС-850 наблюдается обратная картина: ДХД покидает матрицу раньше и концентрация этого компонента в растворе превышает концентрацию ГМГ.

Поскольку в присутствии сверхсшитого ПС в ходе синтеза сополиэфиров одновременно с медленной дозировкой раствора ХАТК происходит постепенная десорбция мономерных диолов из матриц (рис. 3), можно полагать, что такой способ введения сомономеров будет влиять на микроструктуру образующихся сополимеров. Действительно, хотя ПС-матрицы практически не влияют на кинетические параметры реакции этерификации (табл. 10), микроструктура сополимеров, синтезированных в их присутствии и без введения матриц, различна (табл. 11). Кроме того, установлено, что в случае сополиконденсации ГМГ и ДХД с ХАТК в присутствии матриц ПС-10, ПС-75 и ПС-850 влияние их на микроструктуру сополимеров весьма различно.

Из рис. 1б видно, что при наличии в реакционной среде матрицы ПС-10 в сополиэфире, выделенном из реакционного раствора, доля статистических структур увеличивается ( $K_m$  возрастает от 0.29 до 0.82), тогда как использование матриц ПС-75 и ПС-850, наоборот, способствует уменьшению параметра  $K_m$ . Так, введение матрицы ПС-850 в количестве 62% приводит к увеличению длины блоков сополимеров и соответственно к снижению коэффициента микрогетерогенности сополимеров с 0.29 до 0.20.

Предположение о влиянии на  $K_m$  именно десорбции мономеров подтверждено синтезом сополимеров в условиях, моделирующих постепенную десорбцию сомономеров из матрицы. Так как для сильно набухающей матрицы ПС-10 величина сорбции диолов составляет 50%, первоначально в реакционный объем, где не было матрицы, загружали 50% раствора диолов и триэтиламина. Оставшуюся часть раствора диолов и триэтиламина и раствор дихлорангидрида вводили в реакционный объем постепенно, в течение 30 мин. В результате такого режима сополиконденсации был получен сополимер с  $K_m = 0.80$ , что хорошо совпадает с  $K_m = 0.82$  для сополимера, полученного в системе с матрицей ПС-10.

Установлено, что в ходе поликонденсации в присутствии ПС-матриц сополимеры образуются как в растворе, так и на поверхности матрицы. При этом количество сополимеров, остающихся на матрице, составляет около 2% от общего коли-

**Таблица 11.** Микроструктура сополимеров, полученных в присутствии различных полимерных матриц (бензол, 313 К, содержание матриц ПС 62%)

Сомономеры	Матрица	$K_m$ сополимера		Длина блоков $n_{ac} : n_{bc}$	
		на матрице	в растворе	на матрице	в растворе
ДХД-ГМГ	Нет	—	0.29	—	7.1 : 6.5
	ПС-10	0.89	0.82	2.4 : 2.1	2.6 : 2.2
	ПС-75	0.25	0.27	8.8 : 7.4	8.4 : 6.9
	ПС-850	—	0.20	—	10.5 : 9.5
ДМД-ГМГ	Нет	—	0.41	—	5.2 : 4.7
	ПС-10	0.92	0.90	2.2 : 2.2	2.4 : 2.1
	ПС-75*	0.32	0.36	6.5 : 5.9	5.6 : 4.9
	ПС-850	0.26	0.34	10.0 : 6.9	7.2 : 5.1
ФФ-ДХД	Нет	—	0.86	—	2.1 : 2.6
	ПС-10	0.89	0.89	2.2 : 2.3	1.8 : 3.0
	ПС-850	0.72	0.84	2.3 : 3.6	1.9 : 3.1

\* Сополимер получен в присутствии 56% полимерной матрицы.

чества сополимера для матрицы ПС-10, около 5% – для матрицы ПС-75 и около 20% – для матрицы ПС-850. Микроструктура сополимеров, выделенных из раствора и экстрагированных из матриц, в ряде случаев была различна. Так, в случае матрицы ПС-850 обнаружено некоторое уменьшение  $K_m$  сополимера, остающегося на матрице (табл. 11).

Селективную десорбцию сомономеров из матриц можно объяснить различием линейных размеров и ван-дер-ваальсовых объемов их молекул. Так, ван-дер-ваальсов объем молекулы ГМГ составляет  $129 \text{ \AA}^3$ , длина и поперечный размер 10 и  $2.5 \text{ \AA}$ , для молекулы ДХД эти параметры имеют значения  $255 \text{ \AA}^3$ , 9.2 и  $4.3 \text{ \AA}$  (длины сторон неправильного тетраэдра) соответственно. Кроме того, молекулы ГМГ могут принимать различные, в том числе и линейные конформации, а молекулы ДХД не способны к значительной деформации.

Так как линейные размеры молекул ДХД приближаются к размеру пор матрицы ПС-10 ( $10\text{--}15 \text{ \AA}$ ), они не могут глубоко проникать в матрицу, а проникшие в поры матрицы молекулы ДХД в силу пространственных затруднений покидают ее при десорбции медленнее, чем молекулы ГМГ. Следует иметь в виду, что на поверхности

матрицы ПС-10 сорбируется основная доля сомономеров, о чем свидетельствует небольшое количество (2%) экстрагированного из матрицы сополимера. Поскольку основная доля сомономеров адсорбируется на поверхности матриц, именно их постепенная десорбция оказывает преобладающее влияние на микроструктуру сополимеров: уменьшает их степень блочности и увеличивает  $K_m$ .

По мере увеличения пор в матрице от  $75\text{--}85 \text{ \AA}$  (ПС-75) до  $850\text{--}950 \text{ \AA}$  (ПС-850) молекулы сомономеров и интермономера могут проникать глубже в поры матрицы, что приводит к возрастанию количества связанного с матрицей сополиэфира: с 5% для ПС-75 до 20% для ПС-850. В то же время молекулы ГМГ проникают на большую глубину, чем более объемные молекулы ДХД, и им соответственно требуется большее время для десорбции. Таким образом, кроме десорбции сомономеров с поверхности матрицы, приводящей, как и для ПС-10, к росту  $K_m$ , начинает действовать фактор медленной селективной десорбции ГМГ из пор матрицы, ведущий к росту длины блоков и снижению величины коэффициента микрогетерогенности. Для матрицы ПС-75 эти факторы нивелируют друг друга, сохраняя длину блоков  $n_{ac}$  и  $n_{bc}$  на том же уровне, что и у сополимера, полученного без матрицы. Для матрицы ПС-850 вто-

рой фактор выражен в большей степени, и это приводит к уменьшению величины  $K_m$  с 0.29 до 0.20 (см. рис. 1б, прямая 13; табл. 11).

Как известно [69, 70], в условиях акцепторно-катализитической сополиконденсации увеличение различия в реакционной способности сомономеров способствует повышению степени блочности сополимеров. Вследствие того, что реакционная способность ДХД в реакции с используемым дихлорангидридом терефталевой кислоты более чем в 33 раза превосходит реакционную способность ГМГ, микроструктура образующегося в отсутствие матриц сополимера имеет ярко выраженный блочный характер. Использование матриц ПС-75 и ПС-850 еще больше увеличивает длину блоков сополимеров. Можно полагать, что выявленные эффекты пористых ПС-матриц должны сохраняться и для других пар сомономеров. Это предположение было подтверждено синтезом сополимеров из сомономеров, не столь сильно различающихся по реакционной способности и, следовательно, формирующих в отсутствие матриц сополимеры с большей величиной  $K_m$  и с меньшей степенью блочности.

В качестве таких пар сомономеров были использованы ДМД–ГМГ и ДХД–ФФ, которые отличаются по реакционной способности в 5.3 и 3 раза соответственно [70]. Результаты синтеза сополимеров на основе ДМД и ГМГ приведены на рис. 1б (прямые 6, 10 и 11) и в табл. 11. Поскольку ван-дер-ваальсовы объемы молекул ДХД и ДМД близки (255 и 261 Å<sup>3</sup> соответственно) и второй сомономер тот же, эти реакционные системы ведут себя в присутствии матриц сопоставимо. Как и в случае синтеза сополитефталата ДХД и ГМГ, введение матрицы ПС-10 приводит к получению сополиэфира с микроструктурой, близкой к статистической ( $K_m = 0.90$ ), а матрицы ПС-75 и ПС-850 влияют на микроструктуру противоположным образом, способствуя росту длины блоков сополимера. Однако влияние всех ПС-матриц на результаты синтеза в силу меньшего различия в реакционной способности сомономеров, как и следовало ожидать, уменьшается.

В случае использования сомономеров с близкими объемами молекул и реакционной способностью влияние матриц должно снижаться независимо от их пористости. Это подтверждается синтезом сополиэфира на основе ДХД (255 Å<sup>3</sup>) и ФФ (333 Å<sup>3</sup>):  $K_m$  сополимера, синтезированного в присутствии ПС-10 и ПС-850, незначительно отличаются от коэффициента микрогетерогенности сополимера, полученного без матрицы (табл. 11). В то же время общая направленность влияния низкопори-

стой и высокопористой матриц на микроструктуру сополиэфира сохраняется:  $K_m$  растет в первом и уменьшается во втором случаях.

Из анализа экспериментальных данных следует, что на формирование микроструктуры сополиэфиров при введении в реакционную систему полимерных матриц влияют как минимум два фактора: наличие и доступность нуклеофильных центров, приводящих к изменению кинетических параметров взаимодействия интермономера с сомономерами, и сближению реакционных способностей бисфенола и гликоля; наличие и размер пор в матрицах и соотношение размеров пор и размеров молекул сомономеров. В случае использования пористых матриц существуют два фактора, влияющие на микроструктуру сополимера противоположным образом: постепенная десорбция с поверхности матрицы, ведущая к росту  $K_m$ , и селективная десорбция сомономеров из объема пор матриц, понижающая величину  $K_m$ . В зависимости от размера пор полимерной матрицы и размеров молекул сомономеров возможно преобладание того либо иного фактора, что обуславливает изменение степени блочности образующегося сополимера.

Использование полимерных матриц различной химической природы и разных физических параметров частиц открывает новые возможности поликонденсационного метода синтеза полимеров, так как позволяет осуществлять макромолекулярный дизайн формируемой полимерной цепи, изменяя в желаемом направлении ее микроструктуру, а, следовательно, и свойства получаемого полимера.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванчев С.С., Дмитренко А.В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 7. С. 1178.
2. Брык М.Т., Бурбан А.Ф. // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 4. С. 664.
3. Брык М.Т., Анистратенко Г.А., Ильина З.Т., Натансон Э.М. // Укр.хим.журн.1972. Т. 38. № 6. С. 568.
4. Брык М.Т., Варавко И.А., Куриленко О.Д. // Высокомолек.соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2434.
5. Брык М.Т., Скобец И.Е., Васильев Н.Г., Куриленко О.Д. // Физикохимическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев: Наукова думка, 1976. Вып. 8. С. 51.
6. Натансон Э.М., Брык М.Т. // Успехи химии. 1972. Т. 41. № 8. С. 1465.
7. Натансон Э.М., Брык М.Т. // Вісн. АН УРСР. 1971. Вып. 10. С. 34.

8. Брык М.Т., Павлова И.А., Куриленко О.Д. // Укр. хим. журн. 1974. Т. 40. № 2. С. 154.
9. Брык М.Т., Варавко И.А., Куриленко О.Д. // Укр. хим. журн. 1975. Т. 41. № 10. С. 1080.
10. Брык М.Т., Павлова И.А., Куриленко О.Д. // Коллоид.журн. 1975. Т. 37. № 1. С. 3.
11. Липатова Т.Э. // Композиционные полимерные материалы / Под ред. Липатова Ю.С. Киев: Наукова думка, 1975.
12. Липатова Т.Э. Кинетика и механизм реакций образования полимеров. Киев: Наукова думка, 1977.
13. Сергеева Л.М., Липатов Ю.С., Бинькевич Н.И. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 12. С. 2672.
14. Липатов Ю.С. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 10. С. 2358.
15. Липатов Ю.С. // Пласт. массы. 1976. № 11 С. 6.
16. Нестеров А.И., Липатова Т.Э., Иващенко В.К., Липатов Ю.С. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 1. С. 150.
17. Липатова Т.Э., Зубко С.А. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 7. С. 1555.
18. Липатова Т.Э., Зубко С.А. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 10. С. 2252.
19. Siffert B., Biave H. // Clays and Clay Miner. 1976. V. 24. № 6. P. 303.
20. Шейнина Л.С., Липатова Т.Э., Владимирова Л.Ю., Венгеровская Ш.Г. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 3. С. 559.
21. Tsubocava N., Matsumoto H. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1982. V. 20. № 7. P. 1943.
22. Тростянская Е.Б. // Наполнители полимерных материалов. М.: Московский дом научно-технической пропаганды. 1969. С. 3.
23. Тростянская Е.Б., Пойманов А.М., Носов Е.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 3. С. 612.
24. Тростянская Е.Б., Пойманов А.М., Носов Е.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 5. С. 1080.
25. Брык М.Т., Баглей Н.Н., Смирнов Е.П. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 272. № 6. С. 1399.
26. Бурбан А.Ф., Брык М.Т. // Наполнители полимерных материалов. М.: Московский дом научно-технической пропаганды, 1983. С. 69.
27. Брык М.Т., Бурбан А.Ф., Гордеев С.К. // Укр.хим.журн. 1984. Т. 50. № 10. С. 1054.
28. Vinogradova S.V., Vasnev V.A. // Chem. Rev. Hawood Acad. Publ. 1995. V. 21. Pt 2. P.96.
29. Коршак В.В., Васнев В.А., Грибова И.А., Кузнецова А.И., Виноградова С.В., Игнатов В.Н., Гуреева Г.И., Лаврухин Б.Д., Лепендина О.Л. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 86.
30. Васнев В.А., Кузнецова А.И., Игнатов В.Н., Виноградова С.В., Грибова И.А., Гуреева Г.И., Лаврухин Б.Д. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 6. С. 1379.
31. Kuznetsov A.I., Ignatov V.N., Vasnev V.A., Gribova I.A., Vinogradova S.V., Gureeva G.I., Lavrukhin B.D. // Acta Polymerica. 1991. V. 42. № 1. P. 76.
32. Ignatov V.N., Kuznetsov A.I., Vasnev V.A., Gribova I.A., Vinogradova S.V., Gureeva G.I., Lavrukhin B.D., Krasnov A.P. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 1652.
33. Грибова И.А., Гуреева Г.И., Кузнецова А.И., Васнев В.А., Краснов Ф.П., Виноградова С.В., Игнатов В.Н., Белавцева Е.М., Лапшин А.И. // Трение и износ. 1992. Т. 13. № 1. С. 195.
34. Ignatov V.N., Kuznetsov A.I., Vasnev V.A., Istratov V.V., Surcova I.N., Gribova I.A., Vinogradova S.V. // Abstrs. Int. Symp. "Mineral and Functional Filler in Polymers" (Moffis-93). Namur, Belgium, 1993. P. 239.
35. Vasnev V.A. // Abstrs 6 Int. Conf. on Polymer Supported Reactions in Organic Chemistry. Veneci, Italy, 1994. P. 35.
36. Ignatov V.N., Vasnev V.A. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1993. V. 34. № 2. P.125.
37. Кузнецова А.И., Васнев В.А., Грибова И.А., Краснов А.П., Нафадзокова Л.Х., Тарасов А.И. // Тез. докл. Международной Конференции "Фундаментальные проблемы науки о полимерах" К 90-летию академика В.А. Каргина. Москва, 1997. С. 1.
38. Kuznetsov A., Gribova I., Krasnov A., Vasnev V., Gureeva G., Ignatov V. // Int. J. Polym. Mater. 1995. V. 30. № 3/4. P. 460
39. Kuznetsov A., Vasnev V., Gribova I., Krasnov A., Gureeva G., Ignatov V. // Polym. Yearbook. 1997. V. 14. P. 33.
40. Коршак В.В., Васнев В.А., Богатков С.В., Тарасов А.И., Виноградова С.В. // Реакционная способность органических соединений. 1973. Т. 10. № 2. С. 375.
41. Васнев В.А., Виноградова С.В. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 3. С. 565.
42. Васнев В.А., Нафадзокова Л.Х., Тарасов А.И., Виноградова С.В., Лепендин О.Л., Микитаев А.К. // Пласт. массы. 1999. № 1. С. 26.
43. Tarasov A.I., Nafadzokova L.Ch., Vasnev V.A., Surkova I.N., Mikitaev A.K., Lependina O.L. // Absts Int. Symp. "New Approaches in Polymer Synthesis and Macromolecular Formation". Saint-Petersburg, 1997. P. P-055.
44. Нафадзокова Л.Х., А.И. Тарасов, Васнев В.А., Микитаев А.Х. // Тез. Междунар. конф. по химии, посвященной 75-летию Тбилисского гос. ун-та. Тбилиси, 1994. С. 95.

45. Нафадзокова Л.Х., Тарасов А.И., Васнев В.А., Микитаев А.Х. // Тез. Междунар. конф. молодых ученых по химии и хим. технологии "МКХТ-95". Москва, 1995. Ч. I. С. 137.
46. Васнев В.А., Нафадзокова Л.Х., Тарасов А.И., Виноградова С.В., Лепендина О.Л. // Пласт. массы. 1999. № 3. С. 39.
47. Васнев В.А., Нафадзокова Л.Х., Тарасов А.И., Виноградова С.В., Лепендина О.Л., Микитаев А.К. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 11. С. 1733.
48. Васнев В.А., Нафадзокова Л.Х., Тарасов А.И., Лепендина О.Л., Виноградова С.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 12. С. 2065.
49. Ogata N., Sanui K., Nakamura H., Kuwahara M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1980. V. 18. № 3. P. 939.
50. Ogata N., Sanui K., Yoshikawa M., Baba H., Goto K. // Polym. J. 1985. V. 17. № 7. P. 821.
51. Ogata N., Sanui K., Abe M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1981. V. 19. P. 1361.
52. Ogata N., Sanui K., Tanaka H., Matsuo H., Iwaki F. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1981. V. 19. № 10. P. 2609.
53. Ogata N., Sanui K., Nakamura H., Kishi H. // J. Polym. Sci. Polym., Chem. Ed. 1980. V. 18. № 3. P. 933.
54. Ogata N., Sanui K., Yoshikawa M., Saigou Y. // Polym. J. 1985. V. 17. № 11. P. 1221.
55. Ogata N., Sanui K., Iwaki F., Nomiyama A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. № 3. P. 793.
56. Ogata N., Sanui K., Kato A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1982. V. 20. № 1. P. 227.
57. Higashi F., Sano K., Kakinoki H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1980. V. 18. № 6. P. 1844.
58. Higashi F., Goto M., Nakano J., Kakinoki H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1980. V. 18. № 3. P. 851.
59. Higashi F., Nakano J., Goto M., Kakinoki H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1980. V. 18. № 3. P. 1099.
60. Higashi F., Yamada Y. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23. № 10. P. 2709.
61. Кузовлева О.Е., Этлис В.С., Шомина Ф.Н., Давидович Г.Н., Паписов И.М., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 10. С. 2316.
62. Papisov I.M., Kuzovleva O.E., Markov S.V., Litmanovich A. A., // Eur. Polym. J. 1984. V. 20. № 2. P. 195.
63. Литманович А.А., Марков С.В., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 6. С. 1271.
64. Истратов В.В., Васнев В.А., Тарасов А.И., Виноградова С.В. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 2. С. 357.
65. Истратов В.В., Васнев В.А., Тарасов А.И., Копысова О.С. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 4. С. 616.
66. Истратов В.В., Васнев В.А., Тарасов А.И. // Пласт. массы. 1999. № 1. С. 13.
67. Истратов В.В., Васнев В.А., Тарасов А.И., Кузнеццов А.И. // Пласт. массы. 1999. № 1. С. 15.
68. Васнев В.А., Виноградова С.В., Маркова Г.Д., Войтекунас В.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 412.
69. Виноградова С.В., Васнев В.А. Поликонденсационные процессы и полимеры. М.: Наука, 2000.
70. Перфилов Ю.И. Дис.... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН ССР, 1972.

## Polycondensation in the Presence of Disperse Activating Compounds

V. A. Vasnev, V. V. Istratov, A. I. Tarasov, and S. V. Vinogradova

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

**Abstract**—This paper reviews studies on polycondensation in the presence of various disperse activating compounds: graphite, modified and unmodified mica, metal oxides, and polymer matrices. It is shown that heterogeneous polycondensation conducted in the presence of activating compounds provides greater control over the rate of reactions and the molecular mass and structure of macromolecules and offers a way of modifying polymeric materials.