

*В. В. Коршак  
С. В. Виноградова*

**РАВНОВЕСНАЯ  
ПОЛНКОНДЕНСАЦИЯ**

*В. В. Коршак*  
*С. В. Виноградова*

# РАВНОВЕСНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
МОСКВА 1968



**Равновесная поликонденсация.** Коршак В. В., Виноградова С. В.  
1968 г.

*Монография посвящена рассмотрению современных представлений о процессе равновесной поликонденсации, являющемся одним из важнейших методов синтеза высокомолекулярных соединений. С его помощью получают в промышленности такие важные полимеры, как полигексаметиленадипинамид, полиундеканамид, полиэтилентерефталат, алкиды, ненасыщенные полиэфирсы и др. Равновесную поликонденсацию широко используют в настоящее время для синтеза новых полимеров, отличающихся высокой тепло- и термостойкостью, интересными электрофизическими свойствами и другими ценными качествами.*

*В монографии подробно рассмотрены основные закономерности и кинетика равновесной поликонденсации. Большое внимание обращено на новейшие достижения в этой области и такие направления, возникшие в последние годы, как реакции поликоординации, полиангидридации, полиазинирования, полиперарирования и др.*

*Монография рассчитана на широкий круг исследователей, работающих в области высокомолекулярных соединений, инженерно-технических работников промышленности пластмасс, химических волокон, пленкообразующих веществ и ряда других производств, связанных с получением полимеров методом поликонденсации, а также на преподавателей, аспирантов, студентов вузов.*

Таблиц 57.                      Иллюстраций 137.      Библ. 2296 назв.



## ПРЕДИСЛОВИЕ

---

Поликонденсация как метод получения высокомолекулярных соединений известна очень давно. Впервые в 1833 г. метод поликонденсации открыли Гей-Люссак и Пелузе, получив с его помощью первый синтетический полимер — полиэфир — в результате нагревания молочной кислоты.

На основе реакции поликонденсации были созданы первые синтетические полимеры и промышленные процессы их получения. В начале XX века было налажено промышленное производство фенол-формальдегидных полимеров, представляющих и до настоящего времени становой хребет промышленности пластических масс. Вслед за этим возникло производство алкидных смол, которые и до настоящего времени играют выдающуюся роль в лакокрасочной промышленности. В 20-х годах было начато производство карбамидных смол, которое продолжает быстро расти и в наши дни, несмотря на успехи в производстве полиолефинов и других полимеров.

Линейные полиамиды и полиэфиры, получаемые поликонденсацией дикарбоновых кислот с диаминами и гликолями, явились той базой, на основе которой возникла бурно развивающаяся современная промышленность синтетического волокна.

В результате использования процессов поликонденсации уже давно вырос и развился ряд важных отраслей современной промышленности полимеров. Процессы полимеризации значительно позже достигли той высокой степени совершенства, которая характеризует их в настоящее время и благодаря которой они заняли важное место в производстве большого числа ценных полимеров.

В последнее время сильно расширился тот круг химических превращений, которые находят себе применение как конкретные примеры поликонденсации, а также список тех типов химических соединений, которые используются в синтезе полимеров поликонденсационным путем. Наконец, было открыто много новых способов проведения реакции поликонденсации.

Известные в настоящее время реакции поликонденсационного типа можно объединить в две большие группы, которые предложено называть: равновесная поликонденсация и неравновесная поликонденсация.

В основе этого деления лежит характер тех химических превращений, которые используются для синтеза полимеров поликонденсационным путем. Накопившийся за последние годы обширный экспериментальный материал позволил разобраться в тонких деталях химических превращений и уяснить себе механизмы основных реакций процессов поликонденсации. Стало ясно, что равновесная и неравновесная поликонденсация представляют два различных процесса, которые существенно отличаются друг от друга по своим общим закономерностям и способам проведения.

Однако, несмотря на большое научное и практическое значение процессов поликонденсации, до последнего времени этот обширный экспериментальный и теоретический материал, посвященный изучению поликонденсационных превращений, не был рассмотрен с единой точки зрения.

Целью данной монографии является обобщение научных результатов, полученных ее авторами, а также имеющихся в литературе по различным вопросам, касающихся изучения реакции равновесной поликонденсации и различных областей ее применения. В монографии сделана попытка с единой точки зрения изложить накопившийся обширный материал и по возможности выпукло показать закономерности процесса равновесной поликонденсации, а также охарактеризовать современное состояние этой области и на ряде примеров выявить основные тенденции ее развития в настоящее время.

Вопросы, касающиеся неравновесной поликонденсации, будут являться содержанием самостоятельной монографии.

В первой главе данной монографии рассмотрены общие вопросы поликонденсации, как равновесной, так и неравновесной, а также приведены все виды химических реакций, находящих применение в поликонденсационном синтезе. Особенно подробно рассмотрено влияние строения исходных веществ на их способность к поликонденсации. Здесь же показана возможность различных побочных превращений исходных веществ в зависимости от их строения и то влияние, какое эти побочные реакции оказывают на результат поликонденсации.

Вторая глава посвящена механизму процессов равновесной поликонденсации. При этом выявлены элементарные стадии процесса и сделана попытка оценить их роль и влияние на ход превращения и результат реакции. Мы попытались рассмотреть с единой точки зрения и по возможности выпукло показать закономерности поликонденсации как полиреакции, подчеркнув при этом ту специфику, которая отличает поликонденсационные превращения от полимеризационных. В этой главе большое место уделено тем равновесным реакциям, которые имеют место в процессе поликонденсации и определяют равновесный характер всего превращения. При этом подчеркнуты характерные для равновесной поликонденсации обменные превращения, протекающие по промежуточным звеньям и играющие часто весьма существенную роль в этом процессе.

Глава третья содержит изложение работ по кинетике равновесной поликонденсации.

Следующие главы, четвертая и пятая, включают описание роли катализаторов в процессах поликонденсации и побочных реакций, играющих весьма существенную роль и определяющих предельную величину молекулярного веса полимера, а также ряд особенностей его строения.

В шестой главе рассмотрена совместная равновесная поликонденсация нескольких мономеров, приводящая к образованию сополимеров.

Главы седьмая и восьмая посвящены описанию способов проведения равновесной поликонденсации. Здесь приведены данные, характеризующие различные виды химических реакций, используемых как конкретные случаи равновесной поликонденсации, а также даны подробные методики синтеза отдельных полимеров.

В конце книги приведены подробные справочные таблицы, в которых содержатся ссылки на работы, касающиеся синтеза различных полимеров методами поликонденсации.

*Авторы*

## ВВЕДЕНИЕ

---

Синтез высокомолекулярных соединений из низкомолекулярных веществ может быть осуществлен двумя принципиально различными путями, а именно: при помощи процесса полимеризации или при помощи процесса поликонденсации. Термин *поликонденсация* стал употребляться сравнительно недавно, хотя многие реакции этого типа известны уже не один десяток лет. Впервые метод поликонденсации для синтеза полимеров был использован еще в 1833 г. Гей-Люссаком и Пелузе [1], получившими полиэфир при нагревании молочной кислоты.

В 1847 г. Берцелиус [2] впервые осуществил синтез сложных полиэфиров из многоосновных кислот и многоатомных спиртов, используя в качестве исходных веществ глицерин и винную кислоту. Подобные реакции были проведены затем Бертло [3] между глицерином и себациновой или камфарной кислотой, а также Баммеленом [4] — между глицерином, янтарной, лимонной или бензойной кислотой.

В 1859 г. Бутлеров [5], изучая взаимодействие иодистого метила с окисью серебра, обнаружил, что при этом происходит образование полиметиленоксида — простейшего представителя класса простых полиэфиров.

К концу прошлого столетия относятся и первые сведения о синтезе полиамидов при помощи реакции поликонденсации. В 1862 г. Харбордт [6] получил поли-*м*-бензамид нагреванием *м*-аминобензойной кислоты при 200°C в присутствии хлористого водорода. Михлер и Циммерман [7] в 1881 г. установили, что при насыщении фосгеном раствора *м*-фенилендиамина в хлороформе образуется поли-*м*-фениленмочевина. Полиамиды из  $\alpha$ -аминокислот впервые были получены в 1888 г. Курциусом и Гебелем [8].

В 1884 г. Пратези [9] и Толленс [10] из формальдегида и анилина получили первый полиамин — полиметиленианилин. В этом же году Толленс и Хольцер [11] осуществили поликонденсацию мочевины с формальдегидом.

В 1881 г. Меншуткин [12] впервые изучил кинетику процесса поликонденсации этиленгликоля с янтарной кислотой, положив тем самым начало применению кинетических методов исследования в области поликонденсации.

Первое сообщение о поликонденсации фенола с формальдегидом относится к 1872 г., когда нагреванием смеси этих соединений Байер [13] получил полимер.

В начале 900-х годов Бэкеландом [14] и Петровым [15] были разработаны основы процесса производства фенол-формальдегидных полимеров. Они явились первыми синтетическими полимерами, промышленное производство которых началось в 1909—1912 гг. Доступность сырьевой базы, легкость проведения процесса, хорошие механические, диэлектрические и антикоррозионные свойства фенол-формальдегидных полимеров обуславливают их широкое применение и в настоящее время.

Реакцией поликонденсации формальдегида с полициклическими углеводородами в присутствии серной кислоты Настюков [20] в 1905 г. получил полимерные продукты, известные под названием «неоформалит».

Большой цикл работ по изучению реакции поликонденсации фенола с формальдегидом был выполнен Ваншейдтом [20a].

Взаимодействие глицерина с фталевым ангидридом исследовал в 1901 г. Смит [15a]. Большие работы по исследованию поликонденсации многоатомных спиртов с многоосновными кислотами были проведены в 1925—1930 гг. Максоровым [21].

Бурное развитие исследований поликонденсационных процессов и широкое использование этого метода для синтеза самых различных высокомолекулярных соединений началось в последние десятилетия [16—27]. Были открыты многие закономерности, управляющие различными видами поликонденсации, получены сведения о кинетике, механизме образования макромолекул и т. п.

Методами поликонденсации за это время был осуществлен синтез многочисленных представителей различных классов полимеров: полиамидов, полиэфиров, тиоколов, аминопластов, фенол-формальдегидных полимеров и т. д., — число которых день ото дня увеличивается. Некоторые из них производятся рядом стран в промышленном масштабе. Так, начиная с 30-х годов выдающееся значение в области покрытий приобрели полиэферы (алкидные смолы). В 1935 г. поликонденсацией гексаметилендиамина с адипиновой кислотой Карозерс [28] синтезировал полигексаметиленадипинамид, а в 1938 г. фирма Дюпон в США начала производство синтетического волокна из полигексаметиленадипинамида, которое широко известно под названием «найлон» [29]. В 1935 г. Карозерс описал получение полиамида поликонденсацией  $\omega$ -аминоундекановой кислоты [30]. В 1950 г. французская фирма Ла Сосьете Органико организовала производство волокна из полиамида  $\omega$ -аминоундекановой кислоты, получившего название «рильсан» [31]. В СССР Несмеяновым, Стрепихеевым, Фрейдлиной и др. [32] создано волокно энант, получаемое из продукта поликонденсации  $\omega$ -аминоэнантовой кислоты.

В 1941 г. Уинфилд и Диксон получили полиэтилентерефталат [33], а к 1945 г. в Англии и США уже проводились промышленные опыты по получению волокна из полиэтилентерефталата, который в настоящее время выпускается промышленностью многих стран. Крупное промышленное производство полиэтилентерефталата (лавсан) в СССР начато в 1960 г.

Первые представители поликарбонатов были получены в 1898 г. Айнхорном [35], осуществившим взаимодействие фосгена с тремя изомерами диоксибензола.

В 1956 г. появилось сообщение Шнелля [34] о получении поликонденсацией полиэфиров угольной кислоты и различных *бис*-фенолов, обладающих рядом практически ценных свойств. Один из представителей этого класса полиэфиров, а именно: поликарбонат 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана — производится уже в промышленном масштабе в ряде стран.

С 40-х годов широкое значение приобрели ненасыщенные полиэферы, производимые промышленностью многих стран в значительных количествах.

Начиная с 1956 г. в СССР успешно разрабатываются полиарилаты — гетероцепные сложные полиэферы, синтезируемые поликонденсацией хлорангидридов дикарбоновых кислот (в первую очередь ароматических) с различными *бис*-фенолами [36, 37]. Полиарилаты представляют собой новый тип теплостойких полимеров, которые могут применяться с успехом в различных отраслях современной техники, особенно в таких, где материал должен работать длительное время при высокой температуре, сохраняя при этом высокие диэлектрические показатели и хорошие физико-механические свойства. На основе полиарилатов получено в 1965 г. новое теплостойкое волокно.

Метод синтеза полимеров поликонденсацией используется и для получения разнообразных элементоорганических полимеров. Особенно большое применение этот метод нашел при синтезе полиорган- и полиметаллоорганосилоксанов, успешно разрабатываемых в нашей стране с 1937 г. Андриановым с сотр. [38].

Для иллюстрации успехов в развитии синтеза полимеров методом поликонденсации в табл. 1 приведены имеющиеся в литературе первые упоминания о синтезе некоторых полимеров.



Т а б л и ц а 1

Первые упоминания в литературе о синтезе некоторых поликонденсационных полимеров [23]

Год	Полимер	Автор	Литературная ссылка
1833	Полилактид . . . . .	Ге <sup>е</sup> -Люссак, Пелузе	[1]
1835	Ацетальдегидная смола . . . . .	Либих	[39]
1847	Полиэфир из глицерина и винной кислоты . . . . .	Берцелиус	[2]
1859	Полиформальдегид . . . . .	Бутлеров	[5]
1860	Полидиметилстаннанооксид . . . . .	Кагур	[40]
1862	Поли-м-бензамид . . . . .	Харбордт	[6]
1872	Фенол-формальдегидный полимер . . . . .	Байер	[13]
1879	Полидифенилстаннаноксид . . . . .	Аронхейм	[41]
1884	Мочевинно-формальдегидный полимер	Толленс, Хольцер	[11]
1884	Анилино-формальдегидный полимер	Толленс	[10]
1888	Полиглицин . . . . .	Курциус, Гебель	[8]
1889	Полиазины . . . . .	Курциус, Яй	[42]
1898	Полигидрохинонкарбонат . . . . .	Айнхорн	[35]
1898	Полирезорцинкарбонат . . . . .	Айнхорн	[35]
1899	Поли-ε-капроамид . . . . .	Габриэль, Маас	[43]
1901	Полиглицерофталат . . . . .	Смит	[15]
1902	Поли-ω-энантоамид . . . . .	Манассе	[44]
1909	Полиангидриды терефталевой и изофталевой кислот . . . . .	Бюхер, Слейд	[45]
1914	Полиорганоалюмоксаны . . . . .		[46]
1926	Полиалкиленполисульфиды (тиоколы)	Байер	[47]
1929	Полиэтиленфумарат . . . . .	Карозерс, Арвин	[48]
1932	Полиоксадиазолы . . . . .	Аспелунд	[53]
1935	Поли-ω-ундеканамид . . . . .	Карозерс	[30]
1935	Полигексаметиленадипинамид (найлон)	Карозерс	[28]
1936	Меламино-формальдегидный полимер		[49]
1937	Полиэтилсилоксан . . . . .	Андреанов	[50]
1938	Полигексаметиленсебацинамид . . . . .	Карозерс	[28]
1939	Полифенилсилоксан . . . . .	Котон	[51]
1939	Полидиметилсилоксан . . . . .	Рохов	[52]
1941	Полиэтилентерефталат . . . . .	Уинфилд, Диксон	[33, 54]
1943	Полигидразоны . . . . .	Эйлер, Альдер, Эттингер	[55]
1943	Полиэфирный каучук (паракон) . . . . .	Биггс, Фуллер	[56]
1947	Полиалюмоорганосилоксаны . . . . .	Андреанов	[57]
1953	Политерефталонлдиацетонат меди . . . . .	Вилкинс, Виттбеккер	[58]
1953	Полипиромеллитимиды . . . . .	Эдвардс, Робинсон	[61]
1955	Полибензимидазолы . . . . .	Бринкер, Робинсон	[59]
1956	Полидианкарбонат . . . . .	Шнелл	[34]
1957	Полидифенилметилен . . . . .	Коршак, Сосин, Чистякова	[66]
1960	Полиперфтортриазины . . . . .	Браун	[60]
1961	Карбин . . . . .	Коршак, Касаточкин, Сладков, Кудрявцев, Усенбаев	[63]
1961	Полифенолфталеинтерефталат . . . . .	Коршак, Виноградова, Салазкин	[64]
1962	Полипиразолы . . . . .	Коршак, Кронгауз, Берлин, Грибкова	[65]
1962	Полибензтиазолы . . . . .	Киприанов, Мушало	[124]

Ниже приведены годы начала производства ряда продуктов, получаемых поликонденсацией [23]:

Меламино-формальдегидные полимеры . . . . .	1935	Полиорганосилоксаны . . . . .	1945
Мочевино-формальдегидные полимеры . . . . .	1920	Поли- $\omega$ -ундеканамид (рильсан) . . . . .	1950
Ненасыщенные полиэфирсы . . . . .	1942	Полидиметилфениленоксид . . . . .	1963
Полиамиды (кайлон) . . . . .	1938	Полиэфирные полимеры (разветвленные) . . . . .	1921
Полиарилаты . . . . .	1964	Полиэфирсы (линейные) . . . . .	1945
Полидианкарбонат . . . . .	1956	Фенилон . . . . .	1964
Полиимиды . . . . .	1964	Фенол-формальдегидные смолы . . . . .	1909
		Фенолфталеин-формальдегидный полимер . . . . .	1963

В табл. 2 содержатся сведения о масштабах мирового производства (кроме СССР и стран народной демократии) некоторых отдельных видов полимеров, получаемых посредством поликонденсации.

Т а б л и ц а 2  
Производство полимеров, синтезируемых поликонденсацией  
(в тыс. т) [22,23]

Полимеры	1954 г.	1955 г.	1960 г.	1962 г.	1963 г.
Фенол-формальдегидные . . . . .	312,2	399,0	398	700	—
Мочевино-формальдегидные . . . . .	233,8	280,3	305	900	—
Алкидные . . . . .	260,9	306,1	290	—	—
Полиамиды (волокно) . . . . .	77	113	392	600	733
Полиэфирсы (волокно) . . . . .	7	16	114	195	261

В последние годы в развитии процессов поликонденсации наметилась четкая тенденция получать полимеры с определенным комплексом ценных свойств, таких, как высокая тепло- и термостойкость, хорошие электрофизические свойства, биологическая активность и т. п.

В реакции поликонденсации появился ряд новых направлений [16—19, 22—27]; среди них нужно отметить полирекомбинацию [66—74], позволяющую получать полимеры из насыщенных углеводородов и других мономеров; дегидрополиконденсацию [63, 75—79], приводящую к получению ряда принципиально новых полимеров; межфазную поликонденсацию [80—82] и низкотемпературную поликонденсацию в растворе [83, 84], которые являются новыми перспективными методами синтеза гетероцепных полимеров; реакцию полициклизации [59, 85—98], позволяющую получать полимеры путем замыкания гетеро- или карбоциклов; реакцию поликоординации [19—24, 27, 99—102], открывающую возможность получать полимеры, содержащие в полимерной цепи различные металлы. В настоящее время поликонденсацией могут быть синтезированы почти все известные классы высокомолекулярных соединений, а для некоторых из них — это единственный путь синтеза. Огромное значение поликонденсационные процессы имеют и в природе. Такие важнейшие биополимеры, как белки, нуклеиновые кислоты, натуральный каучук и некоторые другие, по-видимому, также получаютс я в живом организме в результате процессов поликонденсации.

И если раньше с помощью поликонденсации получали главным образом гетероцепные полимеры, то сейчас известно уже большое число случаев синтеза этим путем карбоцепных полимеров.

Совершенствовались также и экспериментальные методы проведения реакции поликонденсации. Поликонденсация в массе, или, как ее часто называют, «поликонденсация в расплаве», была первым методом проведения этой реакции, осуществленным Гей-Люссаком и Пелузе [1] в 1833 г. и сохранившим свое значение и до наших дней.

Вслед за этим возникла поликонденсация в растворе, первым примером которой, по-видимому, явилась реакция получения ацетальдегидной смолы, осуществленная Либихом [39] в 1835 г. Метод поликонденсации в растворе широко применяется и в наше время. Он получил значительное развитие и привел к созданию таких вариантов этого метода, как поликонденсация в растворе с отгонкой растворителя [103], азеотропная поликонденсация [104] (в этом случае применяют растворитель, образующий азеотропную смесь с водой или иным низкомолекулярным продуктом реакции), низкотемпературная поликонденсация в растворе [83, 84, 105].

Высокотемпературная поликонденсация в растворе осуществляется в двух вариантах, а именно: с применением растворителей, которые растворяют только исходные мономеры и не растворяют образующийся полимер, и с применением растворителей, растворяющих как исходные вещества, так и образующийся полимер [36].

Наконец, открытая Айнхорном [35] в 1890 г. межфазная поликонденсация долгое время была забыта, и только в 60-е годы этот метод «оживили» Шнелль [34], Морган [81] и другие исследователи [80--82, 105].

Одновременно с совершенствованием синтетических методов поликонденсации изучались закономерности самого процесса, выявлялись законы, определяющие пути протекания реакции образования макромолекул, и находились способы управления процессом роста полимерных цепей.

Начало этим исследованиям как было отмечено выше, положили работы Меншуткина [12], который еще в 1881 г. исследовал кинетику поликонденсации дикарбоновых кислот с гликолями и определил пределы реакции, установив равновесный характер процесса.

Важную роль в развитии теории поликонденсации сыграло понятие о функциональности исходных веществ, выдвинутое Кинле [106] в 1930 г. и лежащее в основе понимания строения полимеров, получаемых поликонденсацией. Бифункциональные исходные соединения способны образовывать линейные полимеры, в то время как трифункциональные исходные вещества образуют трехмерные сшитые полимеры.

Отметим, однако, что в последнее время это фундаментальное понятие претерпело значительную эволюцию и формулируется иначе с учетом взаимного расположения в мономере функциональных групп (см. стр. 24).

Шульц [107] первый показал, что в равновесных процессах образования полиэфиров большое значение имеет удаление низкомолекулярного продукта реакции, наличие которого в реакционной массе задерживает рост молекулярного веса образующегося полимера. Он создал теорию, объясняющую зависимость молекулярного веса получаемого полиэфира от содержания воды в реакционной массе, и показал, что только при наиболее полном ее удалении возможно получение высокомолекулярных полимеров.

Флори [108] рассмотрел процесс роста молекул в поликонденсации и создал теорию, объясняющую распределение по молекулярным весам продуктов поликонденсации.

Вскоре было установлено влияние избытка исходных веществ на молекулярный вес образующегося полимера, получившее название «правило неэквивалентности функциональных групп» [16, 25, 26, 110], и показана возможность регулирования молекулярного веса продуктов поликонденсации при помощи добавок монофункциональных веществ [25].

Работами Флори [109], Коршака [16, 110, 111] и других исследователей [19—23, 112] была установлена большая роль обменных равновесных реакций в процессах поликонденсации, протекающих при взаимодействии исходных веществ

или концевых функциональных групп полимерной цепи с внутренними группами, связывающими звенья друг с другом.

Обменные реакции, происходящие за счет взаимодействия внутримолекулярных связей различных макромолекул, на примерах эфиролита, амидолита и других реакций были обнаружены Коршаком с сотр. [16, 111—116], а также и другими исследователями. Показана существенная роль этих реакций в процессе поликонденсации. Закономерности реакций роста цепи и прекращения роста цепи макромолекул привлекали большое внимание исследователей, так как именно эти реакции определяют те предельные возможности роста макромолекул в процессе поликонденсации, от которых зависит их конечный молекулярный вес и весь комплекс механических свойств.

Было найдено, что основное значение в процессе остановки роста цепи играют как физические, так и химические факторы, изменяющие соотношение исходных веществ или делающие неактивными и неспособными к дальнейшей реакции концевые функциональные группы [37, 112, 117—119].

Наконец, отметим, что кинетические исследования различных процессов поликонденсации позволили проникнуть в интимный механизм этих превращений и понять последовательность элементарных реакций, приводящих к образованию полимера [120—123]. После того как был накоплен достаточный экспериментальный материал и были поняты основные закономерности, управляющие течением процессов роста макромолекул, стало ясно, что процессы поликонденсации протекают в разных случаях не одинаково и их закономерности отличаются. Выявились две группы отличных друг от друга реакций, которые и было предложено называть «равновесная поликонденсация» и «неравновесная поликонденсация» [21, 25, 26]. Внимательное изучение тех процессов, которые принадлежат к обоим видам, показало глубокое отличие в самой основе элементарных химических превращений, используемых в каждом из этих случаев [26]. В то время как в случае равновесной поликонденсации применяются обратимые равновесные реакции замещения, в случае неравновесной поликонденсации используются необратимые неравновесные реакции замещения [26]. Поскольку эти два типа реакции поликонденсации существенно отличаются друг от друга, как по основным закономерностям и способам управления реакцией, так и по экспериментальным методам, которые применяются в каждой из этих реакций, целесообразно рассматривать их отдельно. Поэтому в данной монографии основное внимание уделено рассмотрению процессов равновесной поликонденсации. Неравновесная поликонденсация явится предметом отдельной монографии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Gay-Lussak, J. Pelouze. *Ann.*, 7, 40 (1833).
2. J. Berzelius. *Rapp. annuel. Sur les Progres de la Chimie*, 1847, 260.
3. M. Berthelot. *Ann. Chim. Phys.*, (3), 41, 293 (1854).
4. J. M. van Bammelen. *J. prakt. Chem.*, 69, 84 (1856).
5. A. M. Butlerov. *Ann.*, 35, 242 (1859).
6. C. Harbordt. *Ann. Chem. Pharm.*, 123, 287 (1862).
7. W. Michler, A. Zimmermann. *Ber.*, 14, 2177 (1881).
8. Th. Curtius, E. Göbel. *J. prakt. Chem.*, [2], 37, 159 (1888).
9. P. Pratesi. *Gaz. chim. ital.*, 14, 353, 355 (1884).
10. B. Tollens. *Ber.*, 17, 653 (1884).
11. B. Tollens. *Ber.*, 17, 659 (1884).
12. Н. Н. Меншуткин. *ЖРФХО*, 13, 521 (1881).
13. A. Bayer. *Ber.*, 5, 1095 (1872).
14. L. Bäckeland. *Chem. Ztg.*, 1909, 317, 326, 347, 358.
15. Г. С. Петров, И. П. Лосев, Б. Н. Рutowский. *Технология синтетических смол и пластических масс*. М.—Л., Госхимиздат, 1946.
- 15a. W. Smith. *J. Soc. Chem. Ind.*, 20, 1075 (1901).
16. В. В. Коршак. *Химия высокомолекулярных соединений*. М., Изд-во АН СССР, 1950.
17. В. В. Коршак. *Усп. хим.*, 21, 121 (1952).
18. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Н. Г. Матвеева. *Усп. хим.*, 25, 419 (1956).
19. В. В. Коршак. *Усп. хим.*, 29, 569 (1960).



20. А. М. Настюков. Введение в курс технической химии. М., Госхимиздат, 1934.
- 20а. А. А. Ваншейдт, А. Т. Итенберг, В. А. Михайлова. ЖОХ, 12, 489 (1942).
21. В. А. Максоров. Сб. «Вопросы изоляции в электротехнике». Труды Конференции по электроизолирующим материалам. М.—Л., 1930, стр. 128.
22. Итоги науки. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Гетероцепные соединения. М., «Наука», 1959, 1961, 1967.
23. В. В. Коршак. Прогресс полимерной химии. М., «Наука», 1965.
24. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз. Усп. хим., 33, 1409 (1964).
25. V. V. Korshak. Pure a. Appl. Chem., 12, 101 (1966).
26. В. В. Коршак. Усп. хим., 35, 1030 (1966).
27. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров. М., «Наука», 1966.
28. W. H. Carothers. Amer. пат. 2130947 (1936); 2130948 (1937).
29. E. K. Bolton. Ind. Eng. Chem., 34, 53 (1942).
30. W. H. Carothers. Amer. пат. 2071253 (1935).
31. R. Dumon. L'industrie Textile, N 760, 106 (1950).
32. A. N. Nesmeyanov, A. A. Strepiheev, R. H. Freidlina, L. I. Saharkin, E. I. Vasilieva, G. B. Ovakiyamyun, A. A. Beer, R. G. Petrova, Sh. A. Karapetyan, V. P. Topchibasheva, T. I. Shein, M. A. Besprosvani. Chem. Techn., 9, 139 (1957).
33. Р. Хилл. Волокна из синтетических полимеров. М., ИЛ, 1957, стр. 140.
34. H. Schnell. Angew. Chem., 68, 633 (1956).
35. A. Einhorn. Ann., 300, 135 (1898).
36. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Полиарилаты. М., «Наука», 1964.
37. V. V. Korshak, S. V. Vinogradova. Polyesters. London, Pergamon Press, 1965, p. 448.
38. К. А. Андрианов. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М., Изд-во АН СССР, 1962.
39. J. Liebig. Ann., 14, 140 (1835).
40. A. Cahours. Ann., 114, 354 (1860).
41. B. Aronheim. Ber., 12, 509 (1879).
42. Th. Curtius, R. Jay. J. prakt. Chem., [2], 39, 51 (1889).
43. S. Gabriel, Th. A. Maass. Ber., 32, 1266 (1899).
44. A. Mapasse. Ber., 35, 1370 (1902).
45. J. E. Bucher, W. C. Slade. J. Am. Chem. Soc., 31, 1319 (1909).
46. Герм. пат. 277187 (1913).
47. J. Ваег. Англ. пат. 279406 (1926); С. А., 22, 2856 (1928).
48. W. H. Carothers, J. A. Arvin. J. Am. Chem. Soc., 51, 2569 (1929).
49. Англ. пат. 468677 (1936); С. А., 32, 687 (1937).
50. К. А. Андрианов. Авт. свид. 55899 (1937); Бюлл. изобр., № 10, 26 (1939).
51. М. М. Котон. ЖПХ, 12, 1435 (1939).
52. E. G. Rochow. Amer. пат. 2258218 (1939); Chem. Zbl., 116, 927 (1945).
53. H. Aspelund. Acta Acad. Aboensia, 6, 15 (1932).
54. J. R. Whinfield, J. T. Dickson. Англ. пат. 578079 (1946); Chem. Zbl., 118, 1813 (1947).
55. H. V. Euler, E. Alder, J. Ettlinger. Arkiv Kemi. Mineral, Gesl., 17A, N 16, 1 (1943).
56. B. S. Biggs, C. S. Fuller. Chem. Eng. News, 21, 962 (1943).
57. К. А. Андрианов. Авт. свид. 71115 (1947); Бюлл. изобр., № 5, 11 (1948).
58. J. P. Wilkins, E. L. Wittbecker. Amer. пат. 2659711 (1953); С. А., 48, 11109 (1954).
59. K. C. Brinker, I. M. Robinson. Amer. пат. 2895948 (1955); С. А., 53, 18552 (1959).
60. H. Brown. J. Polymer Science, 44, 9 (1960).
61. W. M. Edwards, I. M. Robinson. Amer. пат. 2710853 (1955).
62. J. Sauer, R. Huisgen, H. J. Sturm. Tetrahedron, 2, 241 (1960).
63. В. В. Коршак, В. И. Касаточкин, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, К. Усенбаев. ДАН СССР, 136, 1342 (1961).
64. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин. Авт. свид. 140990 (1961); Бюлл. изобр., № 17 (1961).
65. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, П. Н. Грибкова. ДАН СССР, 149, 602 (1963).
66. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова. ДАН СССР, 121, 299 (1958).
67. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1271.
68. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова. Высокомол. соед., 1, 937 (1959).
69. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова. Труды по химии и химич. технологии (Горький), № 3, 637 (1959).
70. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, В. П. Алексеева. ДАН СССР, 132, 360 (1960).
71. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, В. П. Алексеева. Высокомол. соед., 6, 745 (1964).
72. С. Л. Сосин, В. В. Коршак, В. А. Васнев, Е. Л. Баранов. Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1644.
73. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, П. Н. Грибкова. Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1638.

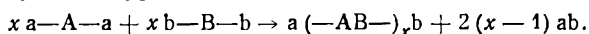
74. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Артемова, Т. М. Бабчинер, С. А. Павлова. Высокомол. соед., **3**, 1116 (1961).
75. В. В. Коршак, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев. ДАН СССР, **144**, 115 (1962).
76. И. Л. Котляревский, Л. Б. Фишер, Е. С. Домнина. Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1905.
77. И. Л. Котляревский, М. С. Шварцберг, В. Н. Андриевский, Б. Г. Круглов. Изв. АН СССР, серия хим., **1963**, 2032.
78. V. V. Korshak, S. L. Sosin, A. M. Sladkov. J. Polymer Science, **C4**, 1315 (1963).
79. В. С. Мыльников, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, Л. К. Лунева, В. В. Коршак, А. Н. Теренин. ДАН СССР, **144**, 840 (1962).
80. Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Л. В. Козлов. Усп. хим., **30**, 593 (1961).
81. P. W. Morgan. SPE J., **15**, 485 (1959).
82. E. L. Wittbecker, P. W. Morgan. J. Polymer Science, **40**, 289 (1959).
83. P. W. Morgan, S. L. Kwolek. J. Polymer Science, **A2**, 181 (1964).
84. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, В. И. Зайцев. Высокомол. соед., **9A**, 653 (1967).
85. H. Erlenmeyer, W. Büchler. Helv. chim. Acta, **29**, 1924 (1946).
86. H. Vogel, C. S. Marvel. J. Polymer Science, **50**, 511 (1961).
87. J. E. Mulvaney, C. S. Marvel. J. Org. Chem., **26**, 95 (1961).
88. J. E. Mulvaney, C. S. Marvel. J. Polymer Science, **50**, 541 (1961).
89. H. Vogel, C. S. Marvel. J. Polymer Science, **A1**, 1531 (1963).
90. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, А. А. Изынеев. ДАН СССР, **149**, 104 (1963).
91. А. А. Изынеев, В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев. Изв. АН СССР, серия хим., **1963**, 1828.
92. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, П. Н. Грибкова. ДАН СССР, **149**, 602 (1963).
93. В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, М. А. Школина. Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 225, 929; Высокомол. соед., **1**, 1772 (1959).
94. J. Sauer, R. Huisgen, H. J. Sturm. Tetrahedron, **2**, 241 (1960).
95. C. J. Abshire, C. S. Marvel. Makromol. Chem., **44—46**, 388 (1961).
96. L. Amborski. Ind. and Eng. Chem. Prod. Res. and Development, **2**, 189 (1963).
97. W. Postelnek. Ind. Eng. Chem., **50**, 1602 (1958).
98. T. Kubota, R. Nakanishi. J. Polymer Science, **B2**, 655 (1964).
99. В. В. Коршак. Ж. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, **7**, 122 (1962).
100. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева. Усп. хим., **29**, 277 (1960).
101. И. Хайдук. Усп. хим., **30**, 1124 (1961).
102. В. В. Родэ, Е. Г. Рухадзе, А. П. Терентьев. Усп. хим., **32**, 1488 (1963).
103. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак. ЖОХ, **14**, 983 (1944).
104. H. Batzger, H. Holtschmidt, F. Wiloth, B. Mohr. Makromol. Chem., **7**, 82 (1951).
105. P. W. Morgan. Condensation polymers. Interfacial and Solution Methods. New York—London—Sydney, Interscience, 1965.
106. R. H. Kienle. Ind. Eng. Chem., **22**, 590 (1930).
107. G. V. Schulz. Z. phys. Chem., **A182**, 127 (1938).
108. P. J. Flory. Chem. Rev., **39**, 137 (1946).
109. P. J. Flory. J. Am. Chem. Soc., **64**, 2205 (1942).
110. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. ДАН СССР, **48**, 36 (1945).
111. В. В. Коршак, В. А. Замятина. Изв. АН СССР, ОХН, **1945**, 609.
112. В. В. Коршак. Методы высокомолекулярной органической химии. М., Изд-во АН СССР, 1953.
113. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. ДАН СССР, **97**, 675 (1954).
114. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, 334.
115. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Луи-нань. Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 100.
116. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. С. Артемова. Высокомол. соед., **4**, 492 (1962).
117. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Синтетические гетероцепные полиамиды. М., Изд-во АН СССР, 1962.
118. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, С. В. Виноградова, В. В. Курашев, А. С. Лебедева. Высокомол. соед., **3**, 371 (1961).
119. В. В. Коршак, С. В. Рогожин. Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, 531; **1954**, 541.
120. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. ДАН СССР, **77**, 277 (1951).
121. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. ЖОХ, **22**, 1176 (1952).
122. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 537.
123. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 376; **1953**, 952; **1952**, 1109.
124. А. И. Киприанов, И. Л. Мушкало. ЖОХ, **32**, 4040 (1962).

# ОБЩИЕ ВОПРОСЫ. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ИХ СПОСОБНОСТЬ К ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

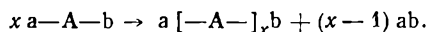
## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Поликонденсацией называется процесс образования высокомолекулярных соединений, при котором наряду с образованием полимера происходит выделение того или иного низкомолекулярного вещества (воды, спирта, хлористого водорода и т. п.) [1—5]. В связи с этим элементарный состав образующегося полимера отличается от элементарного состава исходных веществ.

В общем виде реакция поликонденсации двух исходных веществ может быть изображена следующим уравнением:



Для случая, когда обе функциональные группы входят в состав одной и той же молекулы, уравнение поликонденсации будет следующим:

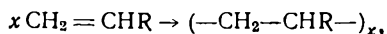


Следовательно, понятие поликонденсации объединяет такие химические реакции, для которых общим будет образование низкомолекулярного продукта наряду с высокомолекулярными веществами. Все закономерности процесса поликонденсации резко отличают его от другого процесса, широко используемого для получения высокомолекулярных соединений, а именно процесса полимеризации. В связи с тем, что до настоящего времени нет еще единого мнения в том смысле, какой вкладывается в понятия: «полимеризация», «конденсация» и, тем более, «поликонденсация», целесообразно остановиться на этом и подчеркнуть те различия, какие имеются между этими двумя процессами.

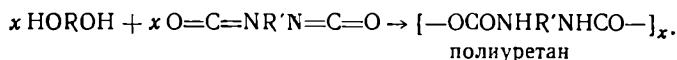
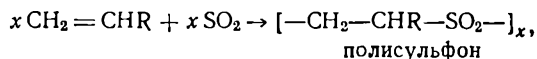
Поликонденсация и полимеризация — основные две группы химических реакций, используемых для получения высокомолекулярных соединений. Эти реакции — частные случаи тех двух основных типов реакций, на которые можно разбить все превращения в органической химии, а именно реакции присоединения и реакции замещения.

Полимеризация представляет собой частный случай реакции присоединения, когда большое число одинаковых или разных молекул присоединяются друг к другу. Поликонденсация представляет собой частный случай реакции замещения, когда оба реагирующих компонента являются не менее чем бифункциональными веществами. Таким образом, продукт реакции полимеризации (полимер) и исходное вещество (мономер) находятся друг с другом в определенной генетической связи, а именно: полимер образуется за счет соединения большого числа молекул мономера друг с другом. Поэтому иногда, но не всегда, полимер может быть превращен в мономер посредством его деполимеризации; это зависит от строения полимера, его термической устойчивости и возможности побочных превращений. Полимеризация обычно представляет собой необратимый процесс, в то время как некоторые виды поликонденсации включают обратимые равновесные реакции. Наконец, основные отличия этих двух процессов

закljučаются еще и в том, что элементарный состав мономера и продукта его полимеризации один и тот же. Это справедливо как для гомополимеризации:



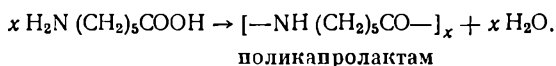
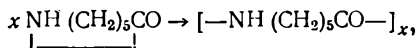
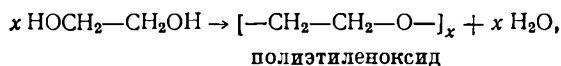
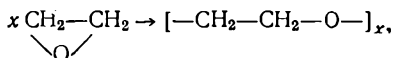
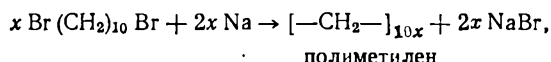
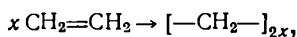
так и для ряда случаев сополимеризации, что можно наглядно видеть на примере следующих реакций:



Состав образующихся в этих реакциях полимеров будет такой же, как и состав той исходной смеси, из которой они получены.

В противоположность этому высокомолекулярные вещества, получаемые поликонденсацией, имеют иной состав, чем те исходные вещества, из которых они получались, вследствие того, что происходит выделение воды, галоидоводорода или других низкомолекулярных соединений.

Таким образом, отличие полимеризации и поликонденсации заключается в закономерностях процессов и химической природе исходных веществ, а не в природе образующихся высокомолекулярных соединений. В настоящее время мы знаем уже немало примеров, когда одно и то же высокомолекулярное вещество может быть получено и тем и другим способом. В качестве примеров можно указать на полиметилен, полиэтиленоксид, поликапролактam и другие полимеры, которые, как это показано на следующих уравнениях, образуются, в зависимости от природы исходных веществ, как посредством полимеризации, так и при помощи поликонденсации:



Основываясь на изложенном выше, представляется совершенно нецелесообразным употребление предложенного Карозерсом [6] термина «конденсационная полимеризация» для обозначения реакций получения высокомолекулярных соединений, содержащих в полимерной цепи атомы кислорода, азота и других элементов, т. е. тех соединений, которые в настоящее время принято называть гетероцепными высокомолекулярными соединениями. Термин «конденсационная полимеризация», включающий в себя два различных понятия, не способствует четкому обозначению процесса, вскрытию его сущности. Получение же гетероцепных полимеров, как было видно из приведенных выше реакций, возможно как при помощи поликонденсации, так и при помощи полимеризации.

Некоторые авторы считают необходимым разделять реакции, приводящие к получению высокомолекулярного соединения, на три типа, вводя наряду с



полимеризацией и поликонденсацией третий тип реакций — полиприсоединение. Например, Керн [6а] относит к полиприсоединению реакции, протекающие без выделения низкомолекулярных веществ, т. е. реакции, представляющие ступенчатую полимеризацию, но в то же время здесь каждая стадия процесса не зависит от предыдущей.

Этот вид реакций, поскольку он сопровождается переходом атома водорода на каждом этапе реакции, по нашему мнению, следует относить к полимеризации и называть ее «миграционная полимеризация» [3].

Есть, наконец, некоторые исследователи, которые, разделяя все процессы синтеза полимеров на две группы, относят к полимеризации лишь такие синтезы полимеров, как винильная полимеризация и полимеризация циклов, все же остальные реакции они относят к поликонденсации [6б].

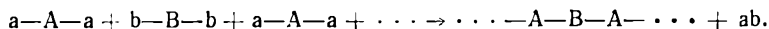
Мы так подробно остановились на вопросах классификации полиреакций потому, что от этого зависит характер изложения и объем рассматриваемого материала. Хотя всякая классификация в той или иной мере условна, однако имеется общепринятая система классификации, разделяющая все полиреакции на два типа: *полимеризация и поликонденсация, в зависимости от того, отличается ли состав полимера от состава мономера и от типа протекающей при этом реакции, которые в органической химии бывают лишь двух типов, а именно: присоединения или замещения.* В дальнейшем изложении мы будем придерживаться этой классификации полиреакций.

## ВИДЫ И РАЗНОВИДНОСТИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Как видно из определения, процесс поликонденсации включает в себя ряд химических реакций конденсационного типа. Общим для них является возникновение новых связей между двумя остатками молекул и выделение низкомолекулярного продукта реакции (вода, хлористый водород, бензол, спирт и т. п.). Элементарную реакцию поликонденсации можно выразить следующим уравнением:

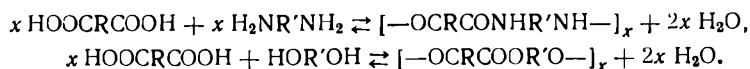


Необходимым условием возможности протекания поликонденсационного процесса является наличие в исходных веществах не менее двух функциональных групп, благодаря чему рост макромолекулы может происходить в обе стороны:



В зависимости от строения исходных веществ и способа проведения реакции поликонденсация может быть осуществлена в двух основных вариантах, а именно: как равновесная поликонденсация и как неравновесная поликонденсация.

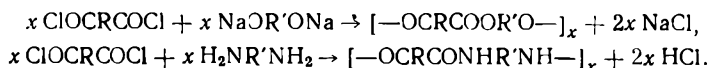
Равновесная поликонденсация — сложный процесс, состоящий из суммы различных прямых и обратных реакций. Это обусловлено тем, что полимерная молекула, образующаяся в результате равновесной поликонденсации, может вступать во взаимодействие не только с побочным низкомолекулярным продуктом поликонденсации, но и с исходными веществами, а также и с подобными себе полимерными молекулами. Примеров равновесной поликонденсации известно очень много. Особенно хорошо исследованными реакциями являются реакции образования полиамидов и полиэфиров при взаимодействии дикарбоновых кислот с диаминами или соответственно с гликолями, протекающие при нагревании в расплавленном состоянии смеси исходных веществ [7, 8]:



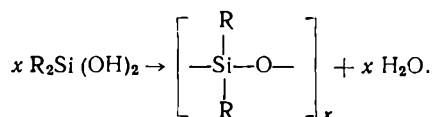
Для неравновесной поликонденсации характерно отсутствие в процессе синтеза полимера обменных деструктивных реакций. Случаев неравновесной поли-

конденсации известно довольно много. Правда, многие из них были открыты лишь в последнее время и изучены еще недостаточно подробно.

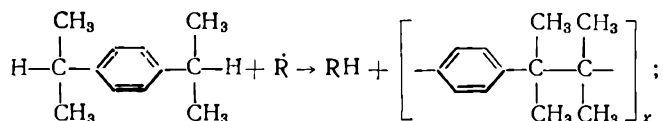
К неравновесной поликонденсации относится, например, межфазная [9—14] и низкотемпературная поликонденсация в растворителе [15, 16]. Так, образование полиарилата и полиамида межфазной поликонденсацией может быть представлено следующими уравнениями:



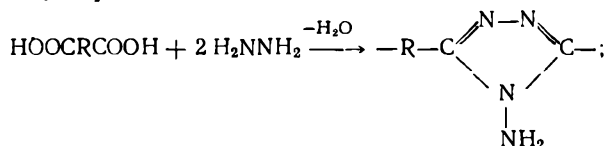
Получение кремнийорганических полимеров поликонденсацией диалкилсилидиолов обычно представляет собой неравновесный процесс [17]:



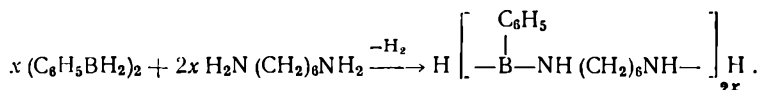
К неравновесной поликонденсации относятся такие реакции: полирекомбинация, примером которой является образование поли-*n*-диизопропилбензола при действии перекиси на *n*-диизопропилбензол [18, 19]:



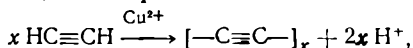
поликонденсация гидразина с дикарбоновыми кислотами, приводящая к полц-аминотриазолам [20, 21]:



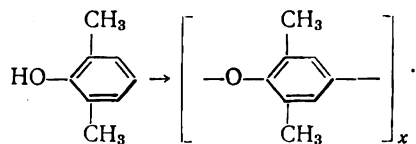
дегидрополиконденсация 1,2-дифенилдиборана с гексаметилендиамином [22]:



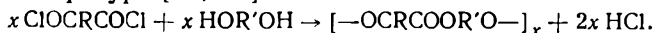
Как неравновесный процесс протекает и окислительная дегидрополиконденсация ацетилена [23, 24], приводя к образованию высокомолекулярных продуктов, содержащих в цепи сопряженные ацетиленовые связи (карбин):



а также дегидрополиконденсация 2,6-диметилфенола, сопровождающаяся образованием простого полиэфира [25]:

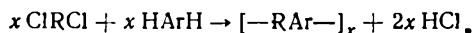


Своеобразным типом неравновесной поликонденсации является реакция хлорангидридов дикарбоновых кислот с бис-фенолами, протекающая при повышенной температуре [26, 27]:

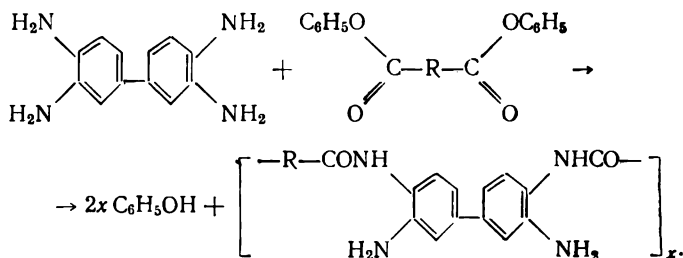


Здесь практически отсутствует обратная реакция образующегося полимера с низкомолекулярным продуктом поликонденсации — хлористым водородом, однако образующаяся макромолекула может реагировать с исходным бис-фенолом и с другими макромолекулами.

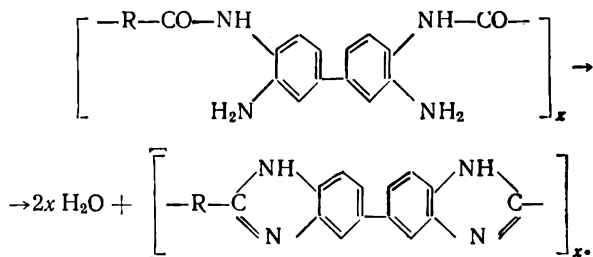
К подобному типу поликонденсации, по-видимому, может быть отнесено и взаимодействие галоидопроизводных углеводородов с ароматическими углеводородами или их производными, протекающее в присутствии катализаторов Фриделя — Крафта [28]:



Некоторые реакции полициклизации, протекающей в две стадии, также сочетают в себе признаки равновесной и неравновесной поликонденсации [29]. Например, образование полибензимидазолов [30] происходит в две стадии. Вначале равновесной поликонденсацией получается полиаминоамид:



При нагревании этого полимера при более высокой температуре (до 270°C) происходит дальнейшая поликонденсация, протекающая уже как неравновесный процесс, с образованием полибензимидазола:



Поликонденсация в зависимости от строения исходных веществ может быть представлена различными химическими процессами, из которых важнейшими являются следующие: этерификация, амидирование, дегидрирование, алкилирование, циклизация, сульфидирование, ангидридизация, образование координационных циклов (хелатирование). Для иллюстрации этих процессов в табл. 3 приведены соответствующие функциональные группы, которые взаимодействуют в процессе поликонденсации. Для каждого из этих процессов возможно большое число вариантов в зависимости от строения исходных продуктов и от тех комбинаций, в каких они могут встречаться.

Прежде всего следует отметить, что все эти реакции можно разделить на две большие группы в зависимости от того, принимает ли в реакции участие одно соединение, содержащее две различные функциональные группы, как, например, оксикислота, аминокислота, или эти группы находятся в молекулах двух различных соединений, как это бывает гораздо чаще при реакциях таких соединений, как, например, дикарбоновые кислоты, с гликолями или диаминами и т. п.

Реакцию, в которой участвуют две функциональные группы одного вещества мы будем называть гомополиконденсацией, а процесс, протекающий при взаимодействии двух функциональных групп, принадлежащих различным веществам, — гетерополиконденсацией.

В зависимости от природы функциональных групп исходных веществ поликонденсацию следует также разделять на гомофункциональную и гетерофункциональную [17]. При гомофункциональной поликонденсации процесс протекает в результате взаимодействия функциональных групп одинаковой химической природы.

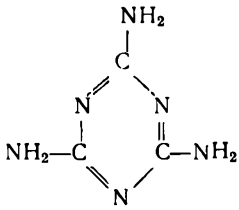
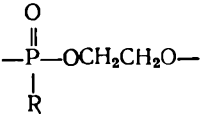
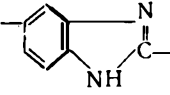
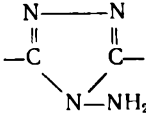
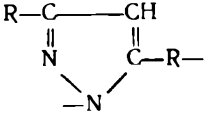
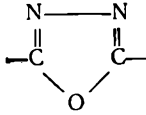
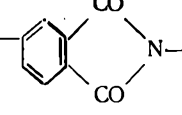
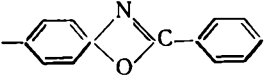
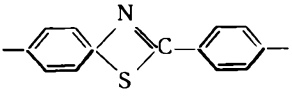
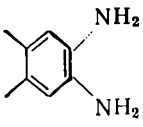
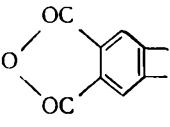
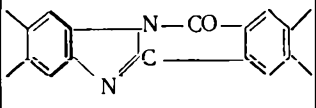
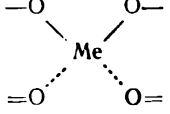
Таблица 3

## Функциональные группы и типы образующихся соединений

Функциональные группы		Связь между звеньями	Тип образующегося соединения
первая	вторая		
—OH —OH	HOOC— ClCOROCCI	—COO— —COO— —COO—	} Полиэфир сложный
—OH —OH —OH	HO— Cl— O=CH—R	—O— —O— —OCO— R \ H	
—COOH —NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O —NH <sub>2</sub> —NH <sub>2</sub> —NH <sub>2</sub> RNH <sub>2</sub> —NH <sub>2</sub>	HOOC— HOOC— H <sub>2</sub> NCONH <sub>2</sub> ClOCO— Cl— R'CHO O=CH—	—OCO— —NHCO— —CH <sub>2</sub> NHCONH— —NHCO— —NH— —N(R)CH(R')— —N=CH—	} Полиангидрид Полиамид Полиуретан Полиамин Полимерное Шиф-феновое основание
H <sub>2</sub> N—NH <sub>2</sub>	O=C<	—N=CR—	
>C=O	H <sub>2</sub> N—NH—	>C=NNH—	Полигидразон
>C—Br	Br—C<	>C—C<	} Полиуглеводород
>C—Cl	Cl—C<	>C—C<	
>C—H	Cl—C<	>C—C<	
>C—H	H—C<	>C—C<	
>C—H	HO—C<	>C—C<	
H C=O	H—Ar—OH	HO—Ar—CH— R	
—Cl	Na <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	S S       —S—S—	} Полисульфиды
—Cl —SH	Na <sub>2</sub> S HS—	—S— —S—S—	
—Si—OH	HO—Si—	—O—Si—	
—Si—OR	R'COOSi—	—O—Si—	} Полисилоксан
—Si—Cl	Cl—Si—	—Si—	
—Si—OH	HO—Me—	—Si—O—Me—	Полиметаллосилоксан



Т а б л и ц а 3 (продолжение)

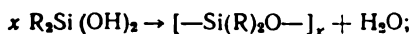
Функциональные группы		Связь между звеньями	Тип образующегося соединения
первая	вторая		
$\text{CH}_2\text{O}$		$-\text{NHCH}_2\text{NH}-$	Меламино-формальдегидные полимеры
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2-\text{P}(=\text{O})(\text{R})_2$	$\text{Cl}-$		Фосфорсодержащий полиэфир
$\left. \begin{array}{l} -\text{NH}_2 \\ -\text{NH}_2 \end{array} \right\}$	$\text{ROOC}-$		Полибензимидазол
$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$	$\text{HOOC}-$		Полиаминотриазол
$-\text{HN}-\text{NH}_2$	$\text{RCOCH}_2\text{CO}-$		Полипиразол
$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$	$\text{HOOC}-$ $\text{HOOC}-$	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-$	Полигидразид
			Полиоксадиазол
$-\text{NH}_2$	$\left. \begin{array}{l} \text{HOOC}- \\ \text{HOOC}- \end{array} \right\}$		Полиимид
$\left. \begin{array}{l} -\text{NH}_2 \\ -\text{OH} \end{array} \right\}$	$\text{HOOC}-$		Полибензоксазол
$\left. \begin{array}{l} -\text{NH}_2 \\ -\text{SH} \end{array} \right\}$	$\text{HOOC}-$		Полибензтиазол
			Полибензимидазо-пирролоны
$\left. \begin{array}{l} >\text{CO} \\ -\text{OH} \end{array} \right\}$	$\text{Me}^{2+}$		Координационный полимер

Т а б л и ц а 3 (окончание)

Функциональные группы		Связь между звеньями	Тип образующегося соединения
первая	вторая		
$\left. \begin{array}{l} \text{>N} \\ \text{—OH} \end{array} \right\}$	$\text{Me}^{2+}$	$\begin{array}{c} \text{—O} \quad \text{O—} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Me} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{≡N} \quad \text{N≡} \end{array}$	Координационный полимер
$\left. \begin{array}{l} \text{≡N} \\ \text{—SH} \end{array} \right\}$	$\text{Me}^{2+}$	$\begin{array}{c} \text{—S} \quad \text{S—} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Me} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{≡N} \quad \text{N≡} \end{array}$	То же
$\left. \begin{array}{l} \text{=S} \\ \text{=SH} \end{array} \right\}$	$\text{Me}^{2+}$	$\begin{array}{c} \text{—S} \quad \text{S—} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Me} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{=S} \quad \text{S=} \end{array}$	» »
$\left. \begin{array}{l} \text{≡N} \\ \text{=NH} \end{array} \right\}$	$\text{Me}^{2+}$	$\begin{array}{c} \text{=N} \quad \text{N=} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Me} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{≡N} \quad \text{N≡} \end{array}$	» »

К этому типу поликонденсации относятся, например:

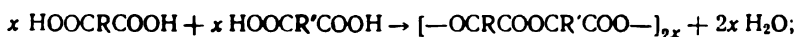
1) получение полиорганосилоксанов: реакция протекает с выделением воды за счет взаимодействия гидроксильных групп диалкилсиландиолов:



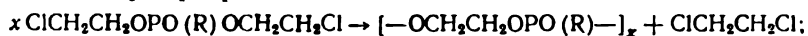
2) синтез простых полиэфиров из гликолей:



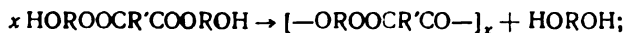
3) получение полиангидридов из дикарбоновых кислот:



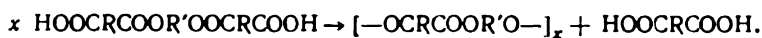
4) образование фосфорсодержащих полиэфиров из ди-β-хлорэтиловых эфиров алкил- или арилфосфиновых кислот:



5) синтез полиэфиров поликонденсацией ди-(β-оксиалкиловых) эфиров дикарбоновых кислот:

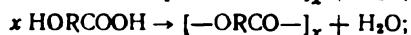
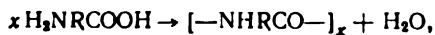


6) получение полиэфиров поликонденсацией кислых эфиров дикарбоновых кислот и гликолей:

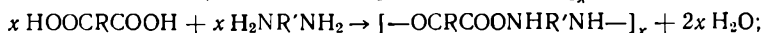
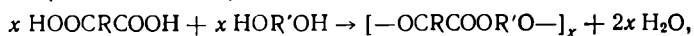


Гетерофункциональная поликонденсация представляет собой процесс, в котором образование полимерной цепи осуществляется за счет взаимодействия функциональных групп различной химической природы. Примерами поликонденсации этого типа являются следующие реакции:

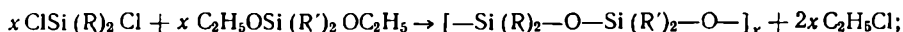
1) получение полиамидов и полиэфиров из аминокарбоновых и оксикарбоновых кислот:



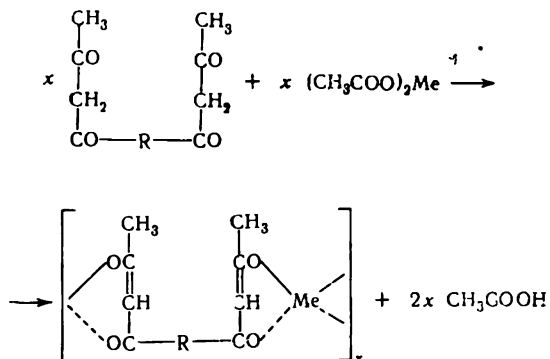
2) синтез полиэфиров и полиамидов из дикарбоновых кислот и многоатомных спиртов (или диаминов):



3) образование полиорганосилоксанов, например, из алкил(арил)галогидсиланов и алкил(арил)этоксисиланов:



4) получение координационных полимеров из бис-(β-дикетонных) и ацетатов металлов:



и многие другие (см. табл. 3).

Кроме указанных примеров гетеро- и гомополиконденсации, реакция двух веществ может быть осуществлена в присутствии третьего компонента, который не входит в состав полимера. В качестве примеров реакций такого рода можно привести взаимодействие дигалоидопроизводных углеводородов с металлическим натрием или же реакции углеводородов или меркаптанов с кислородом воздуха. В данных реакциях принимает участие вещество, не входящее в состав образующегося полимера, что принципиально отличает эти реакции от большинства реакций поликонденсации, которые проходят без участия третьего компонента (если не считать катализатора, необходимого лишь в некоторых случаях). Подобную поликонденсацию целесообразно называть поликонденсацией с невключающимся агентом.

#### ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ИХ СПОСОБНОСТЬ К ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Строение исходных веществ является основным фактором, определяющим их способность к поликонденсации с образованием высокомолекулярных соединений, а также большую или меньшую склонность этих веществ к различным побочным превращениям, которые не приводят к получению полимера или препятствуют его образованию.

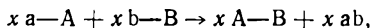
Имеющиеся в литературе многочисленные данные о способности различных исходных веществ к поликонденсации не носят последовательного, систематического характера, так как опыты редко ставились в сравнимых условиях с учетом влияния различных чистофизических или физико-химических факторов, роль которых в процессе поликонденсации также велика. Вследствие этого к литературным данным, приведенным в табл. I—XIV (стр. 261 сл.), характеризующих способность тех или иных исходных веществ к образованию различных типов полимеров поликонденсацией, безусловно, надо относиться критически.

Важнейшими особенностями строения исходных веществ, определяющими их способность к образованию высокомолекулярных соединений, являются функциональность исходных веществ, склонность их к образованию циклов, а также возможность химического изменения функциональных групп.

## Функциональность исходных веществ

Под функциональностью мономера понимают число его активных групп, способных участвовать в процессе поликонденсации. Функциональность исходных веществ определяет их способность к образованию высокомолекулярного соединения и его строение, т. е. возможность образования в результате поликонденсации линейных, циклических, разветвленных или трехмерных макромолекул.

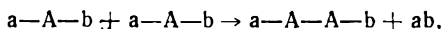
Монофункциональные вещества образуют при конденсации лишь низкомолекулярные продукты:



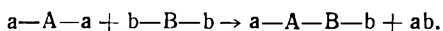
так как в результате их взаимодействия получаются вещества, лишенные функциональных групп и неспособные к дальнейшему превращению.

Бифункциональные вещества способны образовывать линейные высокомолекулярные соединения. В результате взаимодействия бифункциональных веществ друг с другом каждый раз образуется продукт, имеющий на концах две функциональные группы и, следовательно, способный к дальнейшему взаимодействию и росту цепи до тех пор, пока существуют необходимые для реакции исходные вещества, или же до тех пор, пока одна из его функциональных групп не потеряет своей активности и исходный мономер превратится в монофункциональный продукт, уже неспособный к дальнейшей поликонденсации.

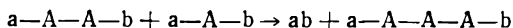
Первый этап реакции бифункционального соединения можно выразить уравнением:



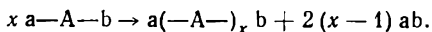
или для случая взаимодействия двух бифункциональных мономеров так:



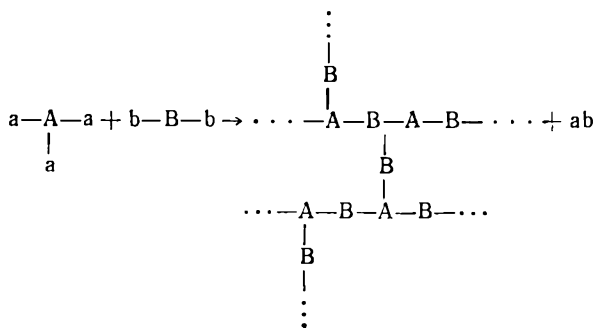
Поскольку образовавшийся продукт имеет две функциональные группы, он способен к дальнейшему росту:



и так далее — до образования высокомолекулярного соединения, что можно выразить общим уравнением:



Трифункциональные и полифункциональные исходные вещества взятые в реакцию сами по себе или в смеси с бифункциональными мономерами, образуют разветвленные или трехмерные полимеры. При этом вначале обычно образуются низкомолекулярные полимеры (олигомеры), которые являются плавкими и растворимыми веществами, так как имеют разветвленные, но еще не трехмерные молекулы. При углублении процесса поликонденсации они переходят в трехмерные, неплавкие и нерастворимые продукты. Примерами являются фенол-формальдегидные, глифталевые и тому подобные соединения, образование которых можно изобразить следующей общей схемой:



Совершенно понятно, что если оба исходных компонента— три- или тетра-функциональные вещества, то возможность образования полимеров трехмерной структуры будет еще больше.

Рядом исследователей [31—34] обсуждалась зависимость между гелеобразованием (критическая точка, при которой происходит образование полимера «сшитой» структуры, характеризующаяся потерей полимером растворимости и плавкости) при поликонденсации полифункциональных исходных веществ, степенью завершенности реакции, коэффициентом поликонденсации и функциональностью. Если  $f$  — функциональность (число реакционноспособных групп на одну молекулу мономера),  $N_0$  — число молекул мономера в начале реакции, то число функциональных групп в начале реакции будет  $N_0 f$ . Если  $N$  — число молекул после реакции,  $2(N_0 - N)$  — число прореагировавших функциональных групп, то степень завершенности реакции ( $p$ ) пропорциональна общей доле прореагировавших функциональных групп, т. е.

$$p = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 f}.$$

Поскольку  $N_0/N$  — средний коэффициент полимеризации ( $x$ ), то

$$p = \frac{2}{f} - \frac{2}{xf}.$$

В случае соединений большого молекулярного веса членом  $\frac{2}{xf}$  можно пренебречь, так как он ничтожно мал, и тогда

$$p = \frac{2}{f}.$$

Исходя из этого для бифункциональных соединений

$$p = \frac{2}{2} = 1,$$

т. е. поликонденсация может протекать до конца без гелеобразования.

Для исходных соединений с функциональностью больше двух величина  $p$  будет меньше единицы: для трифункциональных веществ  $p = 2/3$ , для тетрафункциональных  $p = 1/2$  и т. д., т. е. гелеобразование теоретически может происходить, когда прореагировало всего лишь 67, 50% (соответственно) и т. д. функциональных групп. Из табл. 4 видно, как влияет функциональность исходных веществ на свойства продуктов поликонденсации.

Т а б л и ц а 4

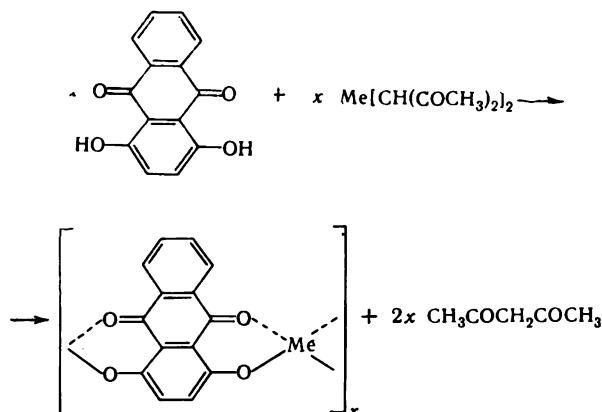
Влияние функциональности исходных веществ на свойства продуктов поликонденсации бифункционального фталевого ангидрида с различными гидроксилсодержащими соединениями

Гидроксилсодержащее соединение	Функциональность	Результат реакции
Метиловый спирт . . . .	1	Полимер не образуется
Этиленгликоль . . . . .	2	Образуется растворимый и плавкий полимер
Пропиленгликоль . . . .	2	То же
Глицерин . . . . .	3	Образуется твердый стекловидный неплавкий и нерастворимый полимер
Пентаэритрит . . . . .	4	То же
Маннит . . . . .	5	» »

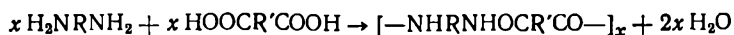
Кроме образования полимеров линейной и трехмерной структур, возможно и получение полимера разветвленной структуры. Это возможно, например, если к двум реагирующим бифункциональным веществам будет прибавлено



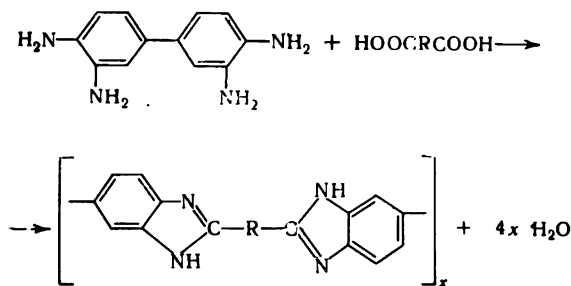
Поликоординация тетрадентатных лигандов, например бис-(β-дикетонов) [37], хинизарина [38], бис-(8-оксихинолил)метана [39] и других, с металлами, координационное число которых четыре, также приводит к образованию линейных координационных полимеров:



Дикарбоновые кислоты в реакции с диаминами образуют полиамиды по схеме

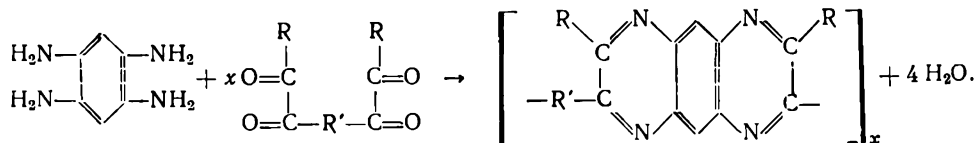


и, следовательно, являются бифункциональными соединениями. В то же время дикарбоновые кислоты при реакции с тетрааминами образуют линейные продукты (полибензимидазолы) по реакции [29]



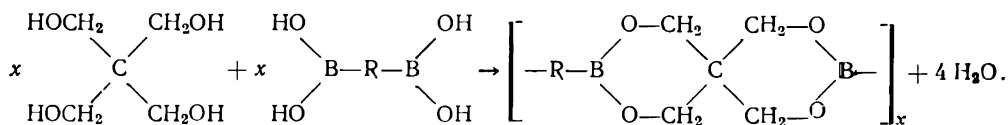
и, следовательно, являются формально тетрафункциональными, а фактически тоже бифункциональными веществами. Из этой же реакции видно, что тетраамины, несмотря на наличие в них четырех аминогрупп, также образуют линейные полимеры, хотя формально они должны бы являться тетрафункциональными веществами и образовывать сшитые трехмерные продукты.

При поликонденсации таких, на первый взгляд явно тетрафункциональных, соединений, как тетраамины и тетракетоны, приводящей к образованию полихиноксалинов [40—42], получают растворимые полимеры, а образования трехмеров не происходит.

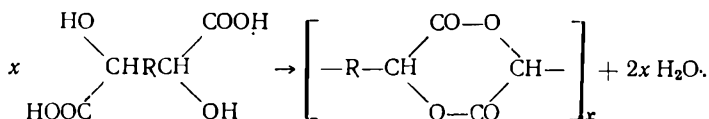


Аналогичный случай мы имеем при образовании полиэфиров из пентаэритрита

и алкилендиборной кислоты [43]:



Наконец, можно привести в качестве еще одного примера поликонденсацию  $\alpha, \alpha'$ -диоксидикарбоновых кислот, которые, конденсируясь, образуют линейные растворимые полимеры, несмотря на то, что формально они являются тетрафункциональными соединениями. Образование циклов и в этом случае вносит существенные изменения в результат процесса, как это видно из уравнения:



Таким образом, обычное определение функциональности как числа реакционноспособных групп в молекуле мономера нуждается в уточнении, так как большое значение имеет также и характер протекающего процесса, как это было показано на ряде приведенных выше примеров.

Следует также учитывать и то, что в процессе поликонденсации не всегда создаются возможности полной реализации функциональности, заложенной в исходных веществах. Поэтому необходимо различать функциональность потенциальную, т. е. максимально возможную, исходя из структурной формулы данного соединения, и функциональность практическую, или реакционную, которую данное соединение обнаруживает в условиях данной реакции. Практическая, или реакционная, функциональность может изменяться с изменением условий реакции.

Известно много примеров, когда одно и то же вещество в зависимости от условий реакции ведет себя то как бифункциональное, то как три- и более функциональное. Так, глицерин до  $180^\circ \text{C}$  ведет себя как бифункциональное соединение, образуя с фталевым ангидридом плавкий и растворимый полиэфир, и лишь при более высоких температурах проявляет себя, как трифункциональный мономер, давая полиэфир трехмерного строения.

В приведенных выше примерах реакции полициклизации исходные вещества на первой стадии процесса ведут себя как бифункциональные вещества и лишь на второй стадии поликонденсации полностью реализуют свою функциональность.

В межфазной поликонденсации 1,3-диаминопропанол-2 является в основном бифункциональным веществом [44]. При взаимодействии с хлорангидридом себациновой кислоты он образует плавкий и растворимый полиамид, содержащий в цепи свободные гидроксильные группы:

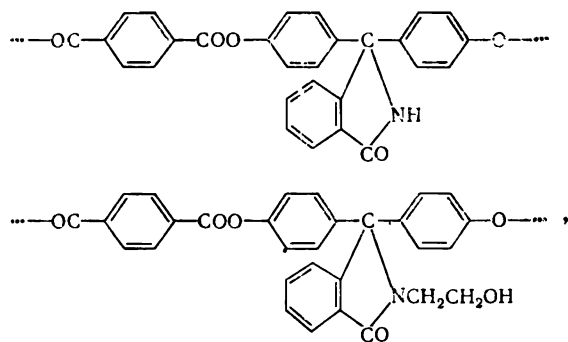


Синтез этого полиамида поликонденсацией в расплаве осуществить не удастся, так как при нагревании исходных веществ получается нерастворимый, неплавкий трехмер за счет вступления в реакцию и гидроксильной группы, т. е. полной реализации заложенной в исходном диаминопропанол-2 функциональности.

Аналогичная картина наблюдается и при синтезе полиарилатов на основе имида фенолфталеина и 2- $\beta$ -оксиэтил-3,3'-бис-(4-оксифенил)фталимида. В условиях межфазной поликонденсации из этих бис-фенолов и хлорангидридов



ароматических дикарбоновых кислот получают полиарилаты следующего строения:



т. е. полиарилаты, содержащие в цепи свободные  $>\text{NH}$ - и  $>\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ -группы, не вступающие во взаимодействие с хлорангидридными группами в этих условиях реакции [45]. При проведении же поликонденсации этих *бис*-фенолов с хлорангидридами дикарбоновых кислот при повышенной температуре исходные *бис*-фенолы ведут себя как трифункциональные мономеры, приводя к образованию полиарилатов трехмерного строения.

Иногда функциональность мономеров полностью не реализуется из-за изменения в процессе поликонденсации реакционной способности функциональных групп, приводящей к потере их активности. Например, поликонденсация бензола с винилиденхлоридом или трихлорэтиленом [46] не привела к образованию трехмерных соединений. С винилиденхлоридом получался несимметричный дифенилэтилен, и реакция на этом останавливалась; с трихлорэтиленом получались более сложные продукты.

Дринберг [47, 48] ввел понятие «удельная функциональность» (отношение молекулярной функциональности, рассмотренной выше, к молекулярному весу) — показатель реакционной способности данного вещества. Чем больше удельная функциональность, тем реакционноспособнее данное соединение.

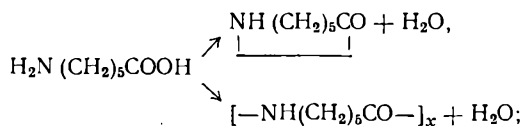
### Возможность образования циклов

Второй особенностью строения исходных веществ, которую необходимо учитывать при получении полимеров поликонденсацией, является их склонность к интрамолекулярным реакциям с образованием циклических продуктов. Циклизация исходных веществ иногда затрудняет, а подчас делает и невозможным образование полимера [49].

Гей-Люссак и Пелузе [50] были первыми, кто наблюдал (1833 г.) образование циклического лактида при поликонденсации молочной кислоты. В 1899 г. Габриэль и Маас [51] также установили, что при поликонденсации  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты образуются одновременно циклический  $\epsilon$ -капролактam и линейный полиамид.

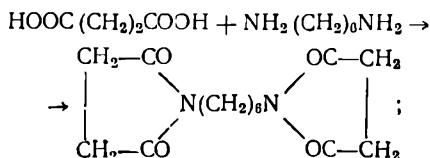
Впоследствии Карозерс показал, что циклообразование является конкурирующей реакцией при получении полимеров поликонденсацией, и установил, что решающую роль при этом играет строение исходных веществ. Образование циклов в процессе поликонденсации может происходить тремя путями:

1) за счет функциональных групп исходного мономера, что, например, имеет место при поликонденсации  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты:

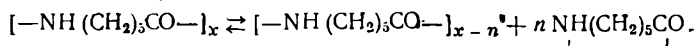


2) при поликонденсации двух различных исходных веществ, одно из

которых имеет в своей молекуле четыре или шесть атомов углерода:



3) за счет обменных реакций макромолекул:

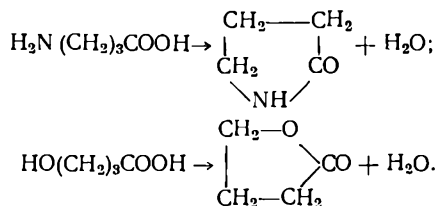


Последняя реакция будет рассмотрена нами подробно в главе II (стр. 97).

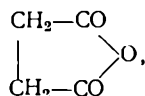
В данном разделе мы остановимся на циклообразовании по двум первым реакциям.

Возможность образования циклических соединений из исходных веществ в процессе поликонденсации зависит в основном от числа атомов, входящих в состав основного звена. Если число этих атомов равно пяти, шести и семи, то возникает опасность образования вместо или наряду с макромолекулой большого числа небольших циклических молекул, ибо, как известно, согласно теории напряжения Байера, легче всего образуются именно такие циклы, так как в их молекуле не происходит искажения валентных углов и не возникает значительных внутренних напряжений [52]. Следует отметить, что образованию этих циклов благоприятствуют и стереохимические отношения, возникающие в процессе взаимодействия функциональных групп.

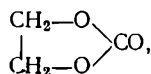
На многих примерах конденсации было показано, что если число атомов, входящих в состав основного звена, равно пяти, то главным продуктом реакции будет циклический продукт. Так,  $\gamma$ -аминомасляная [53] и  $\gamma$ -оксимасляная [54] кислоты при конденсации образуют только пирролидон и бутиролактон соответственно:



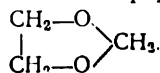
Янтарная кислота дает циклический ангидрид:



этиленгликоль с эфирами угольной кислоты образует только пятичленный циклический эфир — этиленкарбонат:

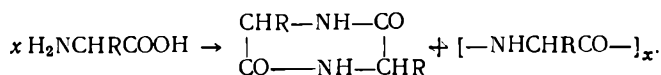


а с формальдегидом — циклический этиленформаль [55]:

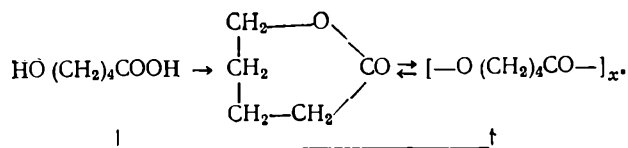


Конкуренция между реакцией образования линейных макромолекул и реакцией образования низкомолекулярных циклов была обнаружена Карозерсом [49] на ряде изученных им реакций поликонденсации в расплаве [56]. Возможность циклизации особенно велика в случае гомополиконденсации оксикарбоновых и аминокислот, низшие члены которых весьма склонны к циклизации и могут реагировать двояко, образуя цикл и полимер. В условиях образования шестичленных колец получается смесь линейного полимера и циклического продукта; при числе атомов между функциональными группами, рав-

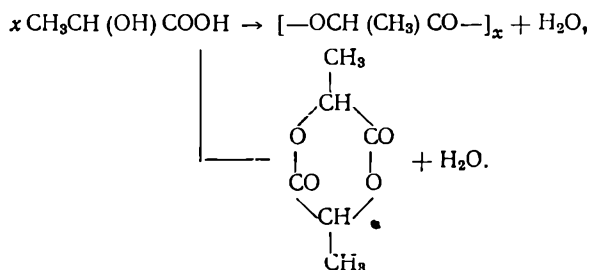
ном семи, образуется главным образом линейный полимер и одновременно некоторое количество циклического соединения. Например, если исходным веществом является  $\alpha$ -аминокислота, то образуется смесь циклического дикетопиперазина и линейного полипептида [57]:



В ряду полиэфиров в случае шестизвенного кольца образуются линейный полимер и циклический лактон, могущие превращаться друг в друга [58]:



Молочная кислота, конденсируясь, одновременно образует линейный полиэфир и циклический лактид [59]:

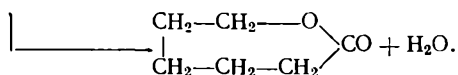
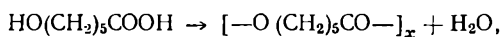
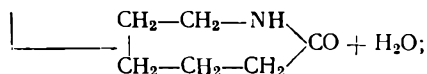


Т а б л и ц а 5

Склонность к образованию циклов или цепей в зависимости от строения структурной единицы в ряду полиэфиров, полиамидов, полиацеталей и полисульфидов

Тип соединения	Структурная единица	Продукт реакции при шестичленном звене	Продукт реакции при семичленном звене
$\omega$ -Оксикарбоновая кислота	$-(\text{CH}_2)_n\text{CO}-$	Циклический и полимерный продукты, самопроизвольно превращающиеся друг в друга	Главным образом циклический продукт, способный превращаться в цепной
$\alpha$ -Оксикарбоновая кислота	$\begin{array}{c} \text{O}-\text{CH}-\text{COOCH}-\text{CO}- \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Первичным продуктом является линейный полиэфир; превращение в цикл редко	—
Алкиленкарбонат	$-(\text{CH}_2)_n\text{OCOO}-$	Циклический и полимерный продукты, могущие превращаться друг в друга	Только линейный полимер
Ангидрид дикарбоновой кислоты	$-\text{OC}(\text{CH}_2)_n\text{COO}-$	Только циклический продукт	Линейный полимер, обратимо превращающийся в циклический
$\omega$ -Аминокарбоновая кислота	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{CO}-$	То же	Циклический продукт и линейный полимер, способные взаимно превращаться при высокой температуре
$\alpha$ -Аминокарбоновая кислота	$\begin{array}{c} -\text{HN}-\text{CH}-\text{CO}- \\   \\ \text{R} \end{array}$	Обычно циклический продукт, но иногда могут получаться и линейные полимеры	—
Алкиленформаль	$-(\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{O}-$	Только циклический продукт	Циклический продукт и линейный полимер, превращающиеся друг в друга
Алкиленсульфид	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$	Линейный полимер, превращается в циклический продукт с трудом	—
Алкиленэфирсульфид	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$	Линейный полимер	—

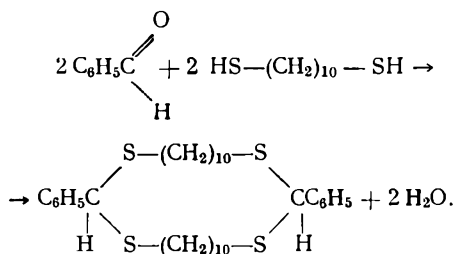
$\epsilon$ -Аминокапроновая [60] и  $\epsilon$ -оксикапроновая [58] кислоты при поликонденсации образуют главным образом, линейные полиамид или полиэфир и некоторое количество циклического продукта:



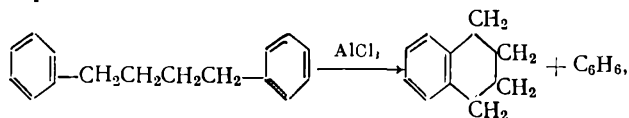
В табл. 5 (стр. 31) приведены данные о сравнительной склонности к циклообразованию в ряду простых и сложных полиэфиров, полиамидов, полиацеталей и полисульфидов при поликонденсации в расплаве [56]. В ней не даны результаты реакции, если она приводит к образованию продукта с пятичленным звеном, так как тогда образуются исключительно циклические продукты.

Таким образом, когда в данных рядах соединений образующийся цикл будет содержать менее пяти или более шести атомов, основной реакцией будет реакция поликонденсации, а не циклизации. Правда, применяя сильно разбавленные растворы мономеров, можно получить более многочисленные циклы и повысить выход циклических соединений, уменьшив выход полимерного продукта [61—63].

Бывают и случаи, когда макроциклы образуются с неожиданной легкостью. Так, бензальдегид и декаметилендимеркаптан в довольно концентрированном растворе диоксана с 50%-ным выходом образуют циклический димеркаптал [64]:

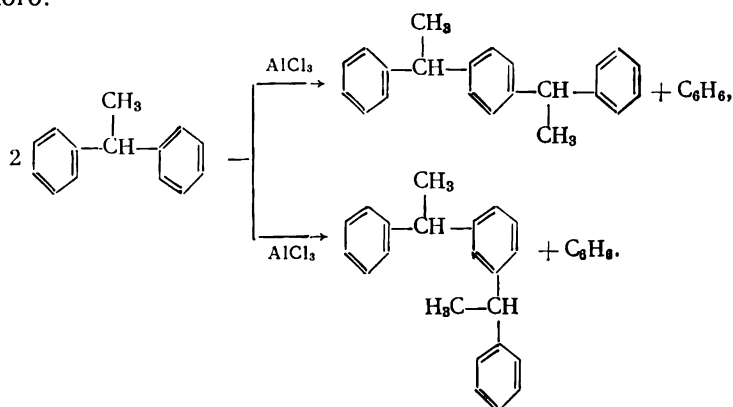


Конкурирующие реакции циклизации наблюдались Коршаком с Колесниковым и при синтезе высокомолекулярных соединений реакцией полиперearилирования [65]. В частности, при полиперearилировании 1,3-дифенилпропана и 1,4-дифенилбутана, наряду с образованием продуктов поликонденсации, протекают конкурирующие реакции внутримолекулярной циклизации с образованием гидриндена и тетралина соответственно, причем для 1,4-дифенилбутана образование тетралина:

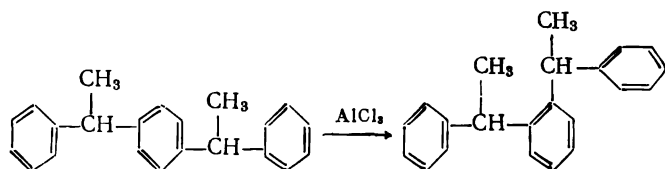


является основным направлением реакции [65]. Соответственно этому схемы образования в процессе полиперearилирования 1,1-дифенилэтана и дифенилметана, 9,10-диметилдигидроантрацена и антрацена можно представить следующим образом.

Первой стадией реакции является взаимодействие двух молекул диарил-производного:

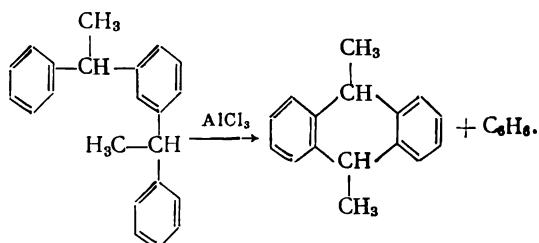


Продукт пара-замещения может далее частично изомеризоваться в орто-производное:

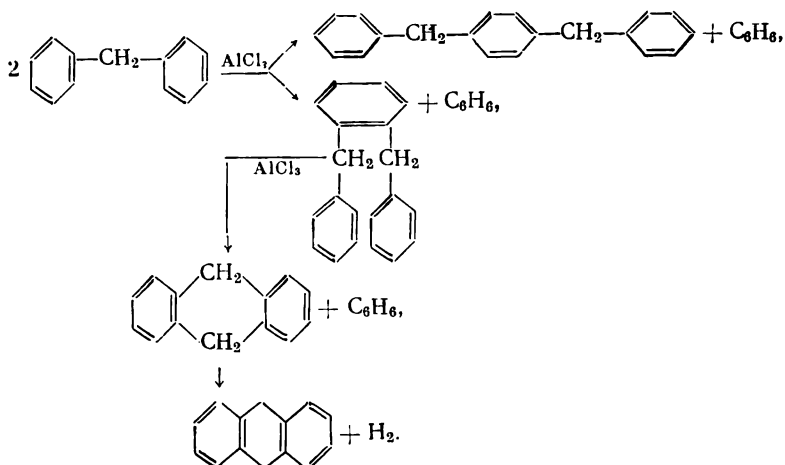


или частично претерпевать дальнейшее переарилирование, приводящее к образованию полимера.

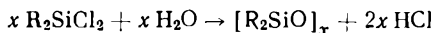
Дальнейшая же конденсация приводит к образованию орто-производного циклического продукта:



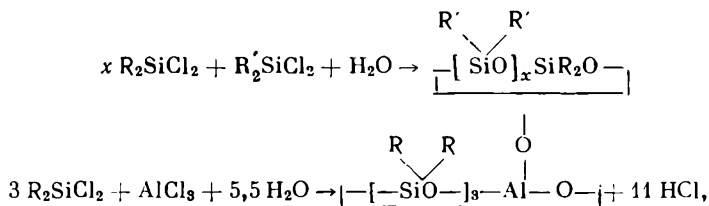
Аналогично этому можно представить и образование антрацена при переарилировании дифенилметана:



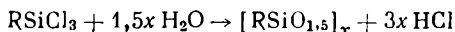
Большую роль реакция циклизации играет в процессе поликонденсации элементоорганических мономеров вследствие большой склонности последних к образованию низкомолекулярных циклических соединений. Например, при синтезе полиорганосилоксанов и полиметаллоорганосилоксанов гидролитической поликонденсацией диалкилдихлорсиланов:



и совместной гидролитической поликонденсацией:

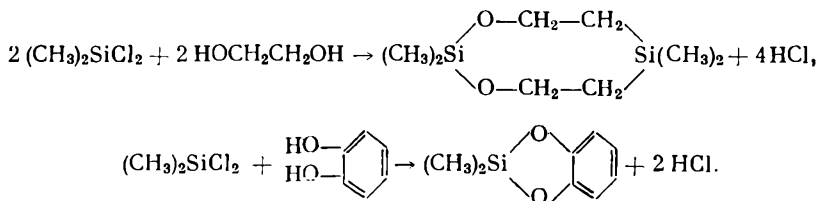


а также гидролитической поликонденсацией алкилтрихлорсиланов:

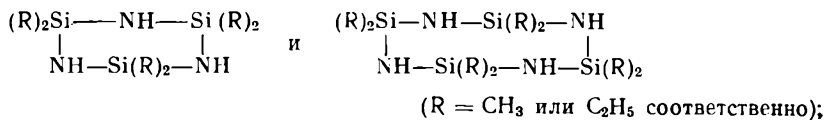


образуются преимущественно восьмизвенные циклические продукты [17, 66]. Причем органические группы у кремния не меняют направление реакции влияя лишь на число звеньев в цикле, которое может быть весьма различным (например, гидролитической поликонденсацией различных дихлоралкилсиланов были получены циклические соединения с числом звеньев в цикле: 6, 8, 10, 14, 16, 18) [66].

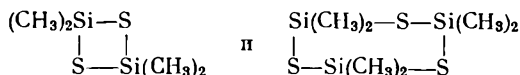
Циклическая структура обычно получается и при конденсации дихлордиметилсилана с гликолями или *o*-фенолами [67]:



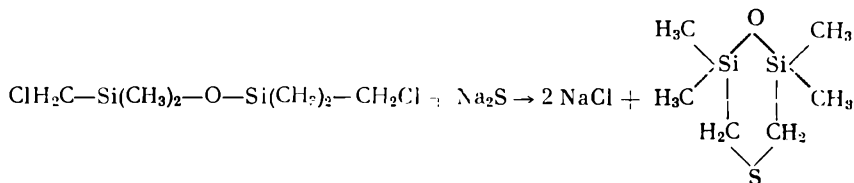
Образование циклов (циклосилазанов) наблюдалось также при конденсации диметилдихлорсилана и диэтилдихлорсилана с аммиаком [68]:



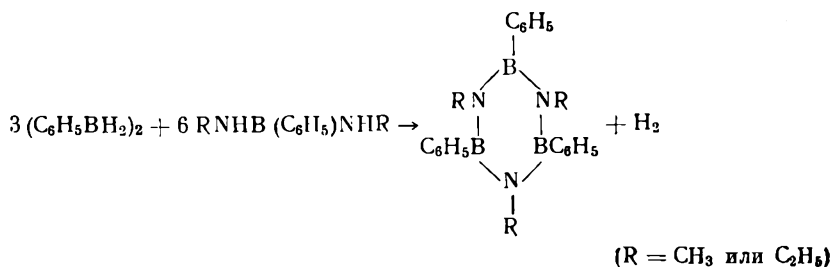
при взаимодействии диметилдихлорсилана с сероводородом [67]:



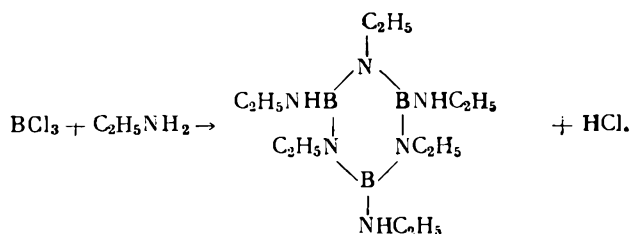
При конденсации дихлорметилтетраметилдисилоксана с сульфидами циклизация приводила к образованию следующего шестизвенного цикла [69]:



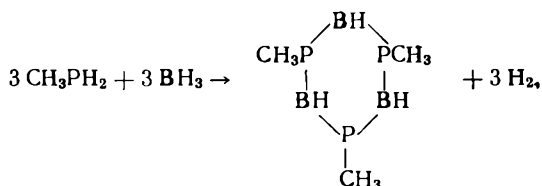
Поликонденсация 1,2-дифенилдиборана с фенилди[метил(соответственно этил)амино]бором [70] сопровождается образованием не полимерной молекулы, а В-трифенил-N-триметил(соответственно этил)боразола:



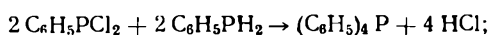
На первом этапе поликонденсации хлористого бора с этиламино или анилином также происходит образование боразольного цикла [71, 72]:



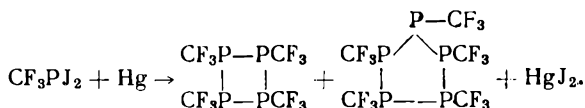
Циклические соединения образуются и при взаимодействии метилфосфина с бороводородом:



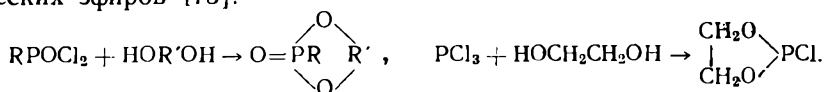
а также при действии фенилфосфина на фенилдихлорфосфин [17]:



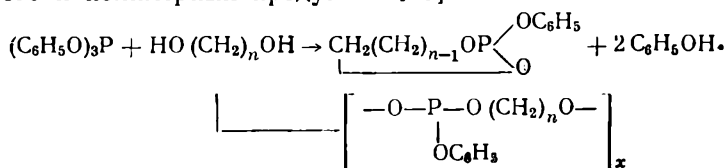
из трифторметилдииндфосфина и металлической ртути [73, 74]:



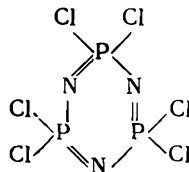
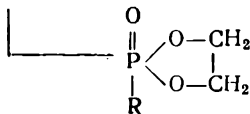
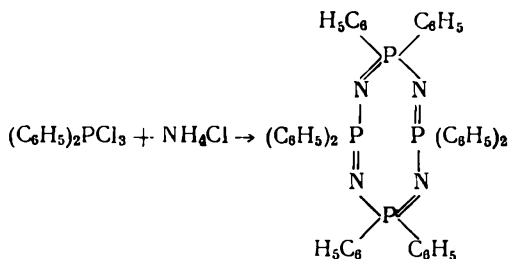
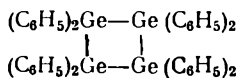
Конденсация ди- и тригалоидангидридов трех- и пятивалентного фосфора с гликолями сопровождается образованием, наряду с полимерными продуктами, циклических эфиров [75]:



Переэтерификация трифенилфосфита гликолями приводит к образованию циклического и полимерных продуктов [76]:



Циклический фосфорсодержащий эфир образуется наряду с полимером 1 при поликонденсации ди- $\beta$ -хлорэтиловых эфиров алкил- и арилфосфиновых кислот [77]:


$$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{NH}_2)_2$$

$$\begin{array}{c} (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}-\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ | \qquad \qquad | \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}-\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{array}$$


В. Х. Карозерс считал, что циклические продукты с числом членов более восьми в нормальных условиях поликонденсации не образуются. Однако в последнее время показано, что фактически во всех случаях поликонденсации, наряду с линейным полимером, всегда образуется сравнительно небольшое количество циклических продуктов, содержащих в цикле большое число атомов (см. стр. 85).

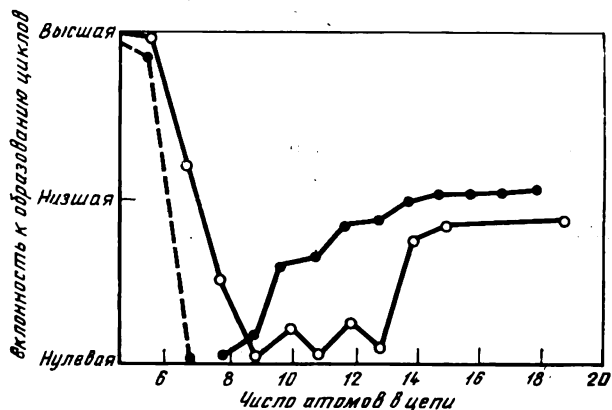
36



при высоких температурах, тогда число атомов в звене не имеет столь большого значения, так как почти с одинаковой легкостью образуются циклические продукты, имеющие до 20 атомов в цикле, а подчас и более [56]. На рис. 1 показано, как изменяется склонность соединений к образованию циклов (относительная) и их стабильность в зависимости от числа атомов в цикле.

Рис. 1. Склонность соединений к образованию циклов в зависимости от числа атомов углерода в цепи [56]

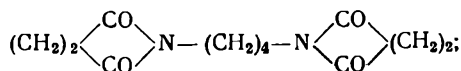
● — легкость образования и ○ — стабильность циклических мономеров



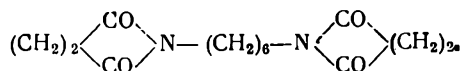
Иногда и в обычных условиях процесса поликонденсации наблюдается образование соединений с циклами различной величины [82—97]. (В разделе, посвященном циклическим макромолекулам, мы еще вернемся к этому вопросу, см. стр. 85.)

Своеобразным видом циклизации является замыкание циклов при поликонденсации двух различных исходных веществ, которые имеют четыре или пять атомов углерода в основной цепи. Такие реакции наблюдались при поликонденсации этилендиамин, триметилендиамина, этаноламина с дикарбоновыми кислотами, а также таких дикарбоновых кислот, как янтарная, малоновая, фталевая, с различными диаминами.

Реакция поликонденсации тетраметилендиамина с янтарной кислотой в основном приводит к образованию N,N'-дисукцинилтетраметилендиамина [98]:

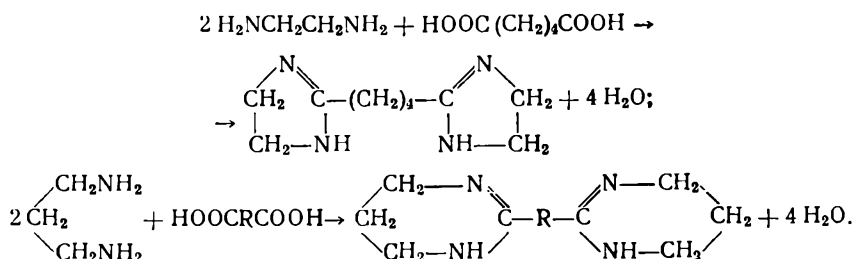


при взаимодействии гексаметилендиамина с янтарной кислотой наблюдается образование гексаметилендисукцинимиды [99]:

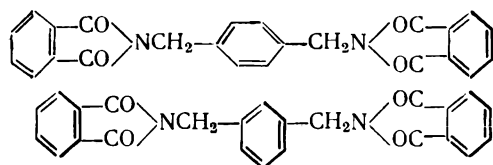


Подобные же реакции возможны и для таких кислот, как глутаровая или фталевая [100].

Этилендиамин, этаноламин и триметилендиамин при повышенной температуре могут реагировать с дикарбоновыми кислотами с образованием для первых двух соединений пятичленных циклов дигидроимидазола и дигидрооксазола, а для последнего — шестизвенного цикла [101, 102]:



Поликонденсация *m*- и *p*-ксилилендиамина с фталевой кислотой сопровождается образованием следующих циклических продуктов [103]:

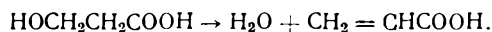


### Изменение мономеров в ходе реакции

Третий фактор, который приходится учитывать при проведении поликонденсации, — это возможность химического изменения функциональных групп мономера в процессе реакции, что часто делает их неспособными участвовать в процессе роста цепи макромолекулы.

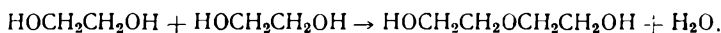
Наиболее важными реакциями этого типа являются дегидратация, приводящая к потере спиртовых групп у оксикислот и гликолей, декарбоксилирование оксикислот и дикарбоновых кислот, реакции циклизации.

Дегидратация особенно легко протекает у  $\beta$ -оксикислот, которые превращаются в результате в ненасыщенные кислоты. Например,  $\beta$ -оксипропионовая кислота при нагревании легко отщепляет воду, образуя акриловую кислоту [104]:

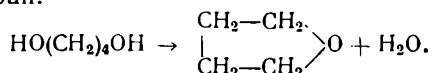


Подобная же реакция возможна и у высших оксикислот.

Гликоли в процессе поликонденсации могут превращаться с отщеплением воды в простые эфиры. Так, продуктом реакции этиленгликоля будет диэтиленгликоль [101, 105]:

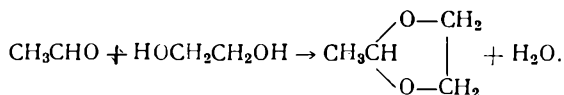
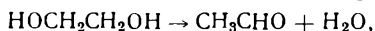


Такой гликоль, как 1,4-бутандиол, может образовывать летучий циклический эфир — тетрагидрофуран:

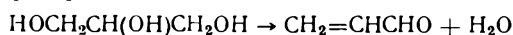


Из 1,5-пентандиола возможно образование шестизвенного циклического эфира.

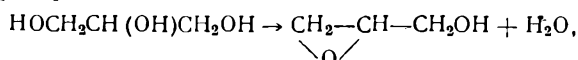
Некоторые гликоли способны изомеризоваться в условиях поликонденсации. Например, этиленгликоль в присутствии кислых катализаторов, при высокой температуре, кроме превращения в простые эфиры, может изомеризоваться в ацетальдегид, который далее с гликолем может образовывать ацеталь [106]:



Реакции дегидратации известны и для многоатомных спиртов; например, глицерин, особенно в присутствии различных катализаторов, может превращаться в акролеин [107]:



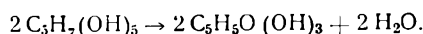
или в эпексид [107]:



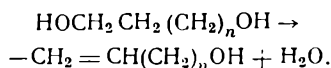
а также в соединения с простой эфирной связью — полиглицерины  $\dots-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\dots$  [108].

Нагревание пятиатомного спирта (ксилита) приводит к отщеплению двух гидроксильных групп и превращению его в трехатомный спирт —

ангидроксилит [109]:



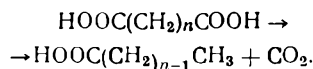
У высших гликолей не исключена возможность образования непредельных спиртов в результате отщепления воды по реакции



Декарбоксилирование кислот в процессе поликонденсации в значительной мере определяется их строением. Декарбоксилирование, например, оксикислот приводит к образованию одноатомных спиртов:



Подобная же реакция дикарбоновых кислот приводит к отщеплению углекислоты и образованию монокрбоновой кислоты:



Иногда могут образовываться также соответствующие циклические кетоны или кетокислоты.

Склонность дикарбоновых кислот к декарбоксилированию была подробно изучена Коршаком и Рогожиным [110—112]. О протекании процесса они судили по изменению давления выделяющейся в результате декарбоксилирования углекислоты. На рис. 2 показано, как изменяется давление углекислого газа с ростом температуры для различных кислот. Из рисунка видно, что бурное разложение дикарбоновых кислот начинается у различных кислот при различных температурах. Эта температура была названа авторами температурой декарбоксилирования. Как показывают данные, приведенные ниже [110—112]:

Щавелевая . . . . .	166—180°C
Малоновая . . . . .	140—160
Янтарная . . . . .	290—310
Глутаровая . . . . .	280—290
Адипиновая . . . . .	300—320
Пимелиновая . . . . .	290—310
Пробковая . . . . .	340—360
Азелаиновая . . . . .	320—340
Себацಿನовая . . . . .	350—370°C

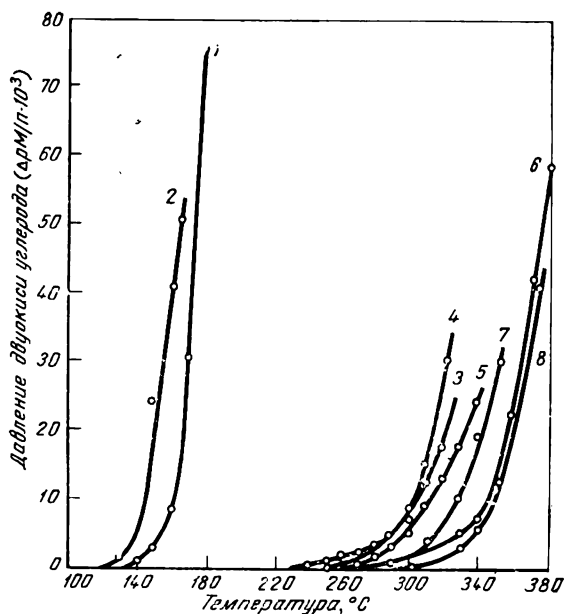


Рис. 2. Зависимость изменения давления двуокиси углерода от температуры нагревания дикарбоновых кислот ( $\Delta p$  — мм рт. ст.;  $M$  — молекулярный вес кислоты;  $n$  — навеска кислоты в граммах)

Кислоты: 1 — щавелевая; 2 — малоновая; 3 — янтарная; 4 — глутаровая; 5 — адипиновая; 6 — пробковая; 7 — азелаиновая; 8 — себацಿನовая

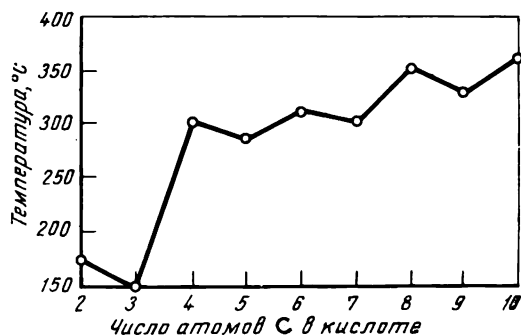


Рис. 3. Зависимость температуры декарбоксилирования дикарбоновых кислот от числа атомов углерода в молекуле кислоты

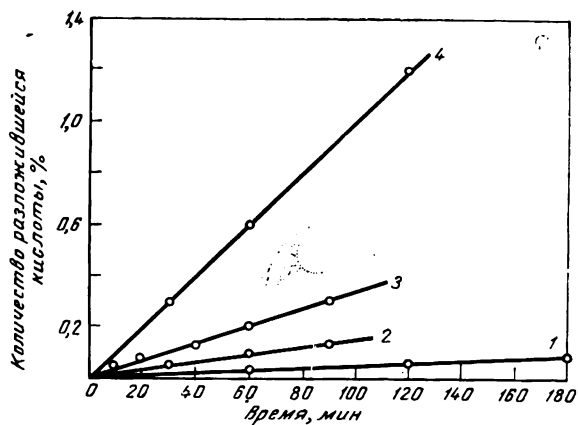


Рис. 4. Изменение скорости разложения адипиновой кислоты от температуры:  
1—250°, 2—260°, 3—270°, 4—280° C

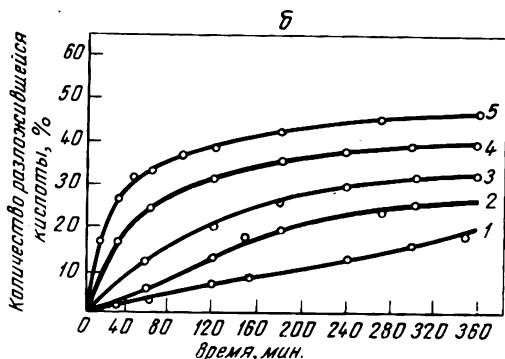
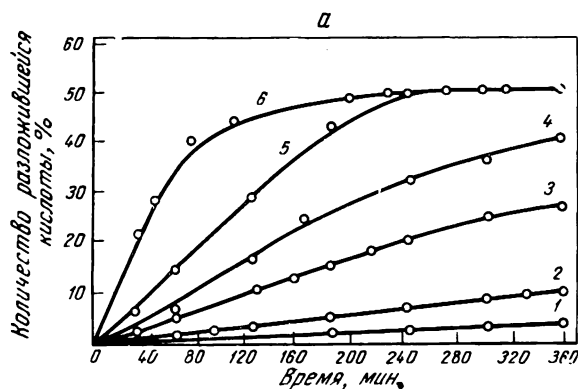


Рис. 5. Изменение скорости разложения щавелевой (а) и малоновой (б) кислот при поликонденсации с этиленгликолем при различных температурах:

1—90°, 2—100°, 3—110°, 4—120°, 5—130°, 6—140° C

температура декарбоксилирования в гомологическом ряду полиметиленовых дикарбоновых кислот увеличивается при переходе от низших кислот к высшим. Из рис. 3 ясно видно, что особенно неустойчивыми являются малоновая и щавелевая кислоты. С ростом цепи устойчивость дикарбоновых кислот возрастает.

Вместе с тем необходимо отметить значительное различие между дикарбоновыми кислотами с четным и нечетным числом атомов углерода в молекуле. Первые более устойчивы и разлагаются при более высоких температурах, чем вторые. Поэтому каждая дикарбоновая кислота с нечетным числом атомов углерода в молекуле разлагается при более низкой температуре, чем обе соседние кислоты с четным числом атомов углерода в цепи.

Скорость разложения дикарбоновых кислот при одной и той же температуре остается постоянной, а при повышении температуры возрастает, как это видно из рис. 4, на котором приведены данные для адипиновой кислоты. На основании их было найдено, что реакция декарбоксилирования адипиновой кислоты подчиняется закономерностям реакций первого порядка и имеет энергию активации 57 ккал/моль.

Было найдено также, что устойчивость кислот резко уменьшается при нагревании их с гликолями, т. е. в процессе поликонденсации кислоты разлагаются при более низких температурах [110]. Так, щавелевая кислота в свободном состоянии ниже 110°C практически не разлагается, а при нагревании с этиленгликолем при этой температуре в течение 5 час. отщепляется около 25% всех карбоксильных групп. При повышении температуры скорость разложения возрастает, как это показано на рис. 5,а. При температуре 130—140° C в течение 2 час. отщепляется почти половина всех карбоксильных групп, т. е. щавелевая кислота превращается в муравьиновую, не способную давать полимер. Аналогичная картина наблюдается и для малоновой кислоты (рис. 5, б).

Адипиновая кислота ниже 240° С практически не разлагается, а при нагревании с этиленгликолем выделение углекислоты наблюдается уже при 150° С.

Термическая устойчивость дикарбоновых кислот в поликонденсации зависит и от природы второго исходного компонента реакции. Так, при поликонденсации с диэтиленгликолем разложение кислот происходит в меньшей степени, чем в случае поликонденсации их с этиленгликолем [110].

По-видимому, уменьшение устойчивости дикарбоновых кислот в присутствии гликолей связано с образованием кислых эфиров, которые являются менее устойчивыми, чем исходные дикарбоновые кислоты, и разлагаются при более низких температурах.

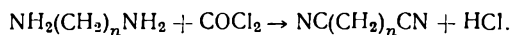
Температура декарбоксилирования зависит также от присутствия в реакции других веществ, которые часто ускоряют декарбоксилирование дикарбоновой кислоты и приводят к тому, что уже при более низких температурах оно имеет большое значение. Ниже приведены данные о разложении адипиновой кислоты (относительная скорость разложения) в присутствии различных солей:

Без добавки . . . . .	1
Адипинат аммония . . . . .	0,99
Адипинат калия . . . . .	3,70
Адипинат бария . . . . .	5,45
Сульфат меди . . . . .	2,98

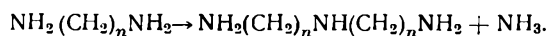
Как видно, присутствие солей ускоряет разложение адипиновой кислоты. Исключением является адипинат аммония, который даже несколько замедляет разложение. В присутствии же других солей скорость разложения увеличивается в несколько раз.

Устойчивость дикарбоновых кислот резко возрастает при замещении атомов водорода в их карбоксильных группах на алкильные или арильные радикалы, т. е. при переходе к средним эфирам. Средние эфиры дикарбоновых кислот являются значительно более стойкими веществами и разлагаются при более высоких температурах, чем сами кислоты [110]. Это с успехом используется при получении полиэфиров угольной, щавелевой и малоновой кислот. Применение в качестве исходных кислотных компонентов диалкиловых или дифениловых эфиров этих кислот дает возможность проводить полиэтерификацию без разложения кислотного компонента.

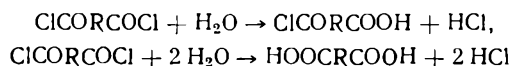
В процессе поликонденсации могут претерпевать изменения и аминогруппы исходных диаминов. Например, при поликонденсации диаминов с фосгеном возможно превращение аминогрупп в изоцианатные:



Основному поликонденсационному процессу может сопутствовать также и реакция взаимодействия аминогрупп, приводящая к выделению аммиака и образованию вторичных аминов:

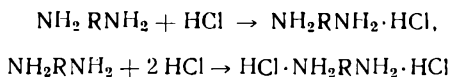


В процессе межфазной поликонденсации и низкотемпературной поликонденсации в растворителе, когда в качестве исходных веществ используют хлорангидриды дикарбоновых кислот, существенную роль играют и другие реакции, приводящие к дезактивации реакционноспособных групп исходных компонентов. В межфазной поликонденсации большое влияние на успешное протекание процесса оказывает гидролитическая устойчивость исходного хлорангидрида, так как превращение хлорангидридных групп в карбоксильные [113—116]:

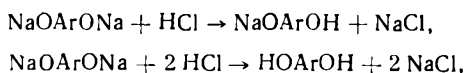


делает их уже не способными к реакции поликонденсации в этих условиях.

Выделяющийся в процессе межфазной поликонденсации или низкотемпературной поликонденсации в растворителе хлористый водород может вызывать дезактивацию исходного диаминa:

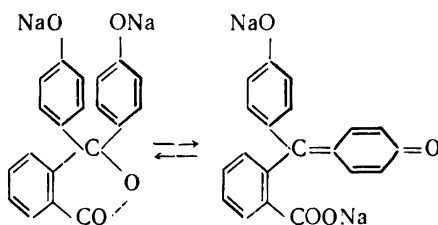


или фенолята двухатомного фенола:



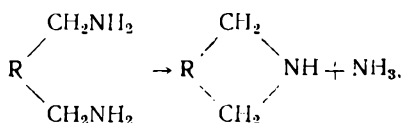
превращая их или в монофункциональные вещества, или же совсем в нереакционноспособные в данных условиях соединения [13, 16, 117].

Своеобразное поведение в щелочной среде фенолфталеина:

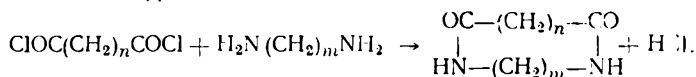


приводит к тому, что в межфазной поликонденсации он может присутствовать в реакционной среде в виде фенолята одноатомного фенола, являющегося монофункциональным соединением [118].

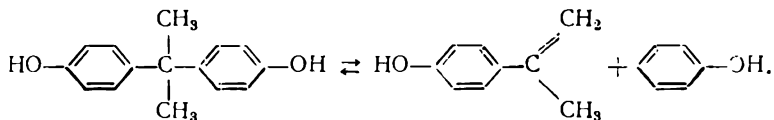
Химическое изменение функциональных групп мономеров в процессе поликонденсации может возникнуть и в результате циклизации (см. стр. 29 и сл.). Здесь мы укажем еще на реакцию выделения аммиака при взаимодействии концевых аминогрупп диамина, что может привести к образованию циклического амина [101]:



а также на возможность образования циклов при межфазной поликонденсации дикарбоновых кислот с диаминами:



В процессе синтеза поликарбоната реакцией переэтерификации из дифенилкарбоната и 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана при температурах выше 150°C в присутствии щелочей возможно расщепление исходного бис-фенола на изопропенилфенол и фенол [119]:



Безусловно, приведенные выше реакции могут затрагивать функциональные группы не только исходных веществ, превращая их в нереакционноспособные, но и функциональные группы растущих полимерных цепей, но на этом вопросе мы остановимся, когда будем рассматривать причины остановки роста полимерной цепи (см. стр. 114).

# ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. Введение к изучению высокомолекулярных соединений. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1946.
2. В. В. Коршак. Химия высокомолекулярных соединений. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1950.
3. В. В. Коршак. Методы высокомолекулярной органической химии. М., Изд-во АН СССР, 1953.
4. А. Я. Дринберг. Технология пленкообразующих веществ. М.—Л., Госхимиздат, 1948.
5. В. В. Коршак. Усп. хим., **21**, 121 (1952).
6. W. H. Carothers. J. Am. Chem. Soc., **51**, 2548 (1929).
- 6а. В. Керн. Цитировано по книге П. Карпер. Курс органической химии. Л., Госхимиздат, 1960, стр. 932. В. В. Коршак. Методы высокомолекулярной органической химии. М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 8, 11.
- 6б. Physik der Kunststoffe. Herausgegeben von Prof. Dr. W. Horzmueller und Dr. K. Hahl. Altenburg. Berlin Akademie-Verlag, 1961, S. 47.
- Ф. В. Бильмайер. Введение в химию и технологию полимеров. М., ИЛ, 1958, стр. 188. Л. Б. Соколов. Поликонденсационный метод синтеза полимеров. М., «Химия», 1966, стр. 19.
7. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Гетероцепные полиэфиры. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 67.
8. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Синтетические гетероцепные полиамиды. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 78.
9. P. W. Morgan, S. L. Kwolek. J. Polymer Science, **40**, 299 (1959).
10. P. W. Morgan, S. L. Kwolek. J. Chem. Educ., **36**, 182, 530 (1959).
11. P. W. Morgan, S. P. E. Journal, **15**, 485 (1959).
12. P. W. Morgan, S. L. Kwolek. J. Polymer Science, **62**, 33 (1962).
13. Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Л. В. Козлов. Усп. хим., **30**, 593 (1961).
14. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Полиарилаты. М., «Наука», 1964, стр. 14.
15. P. W. Morgan, S. L. Kwolek. J. Polymer Science, **A2**, 181 (1964).
16. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, В. И. Зайцев. Высокомол. соед., **9A**, 653 (1967).
17. К. А. Андрианов. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М., Изд-во АН СССР, 1962.
18. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова. Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 1271.
19. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова. ДАН СССР, **121**, 299 (1958).
20. В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, М. А. Школина. Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 925.
21. В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, М. А. Школина. Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 929.
22. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова. Изв. АН СССР, серия хим., **1963**, 1648.
23. В. В. Коршак, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев. Высокомол. соед., **2**, 1824 (1960).
24. В. В. Коршак, В. И. Касаточкин, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, К. Усенбаев. ДАН СССР, **136**, 1342 (1961). V. V. Korshak, S. L. Sosin, A. M. Sladkov. J. Polymer Science, **4C**, 1315 (1963).
25. G. F. Endres, A. S. Hay, J. W. Eustance. J. Org. Chem., **28**, 1300 (1963).
26. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Полиарилаты. М., «Наука», 1964, стр. 8.
27. V. V. Korshak, S. V. Vinogradova. Polyesters. London, Pergamon Press, 1965, p. 451.
28. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, А. В. Харчевникова. ЖОХ, **18**, 198 (1948).
29. В. В. Коршак. Прогресс полимерной химии. М., «Наука», 1965.
30. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, А. А. Изынеев. ДАН СССР, **149**, 104 (1963); Изв. АН СССР, серия хим., **1963**, 1828.
31. R. H. Kienle, P. A. Van der Meulen, F. E. Petke. J. Am. Chem. Soc., **61**, 2258, 2268 (1939).
32. R. H. Kienle, F. E. Petke. J. Am. Chem. Soc., **62**, 1053 (1940); **63**, 481 (1941).
33. P. J. Flory. Chem. Rev., **39**, 137 (1946).
34. W. H. Carothers. Trans. Faraday Soc., **32**, 39 (1936).
35. Chem. Week., **88**, 46 (1961).
36. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, П. Н. Грибкова, В. Е. Шеина. Изв. АН СССР, серия хим., **1964**, 1281.
37. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Сладков, В. Е. Шеина, Л. К. Лунева. Высокомол. соед., **1**, 1764 (1959).
38. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. С. Артемова. Высокомол. соед., **2**, 492 (1960).
39. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Бабчинер. Высокомол. соед., **2**, 498 (1960).
40. Chem. Engng. News, **42**, 55 (1964).
41. G. P. de Gaudemaris, B. J. Sillion. J. Polymer Science, **B2**, 203 (1964).

42. J. K. Stille, J. R. Williamson. *J. Polymer Science*, **B2**, 209 (1964).
43. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Ма Жуй-жань, Р. М. Оганесян. *Высокомолекуляр. соед.*, **4**, 188 (1962).
44. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Г. В. Котрелев. *Высокомолекуляр. соед.*, **5**, 979 (1963).
45. С. Н. Салазкин. Кандидатская диссертация. ИНЭОС АН СССР, М., 1965.
46. В. В. Коршак, К. К. Самплавская, М. А. Андреева. *ЖОХ*, **19**, 690 (1949).
47. А. Я. Дринберг. *Труды Ленинградского технологич. ин-та*, **14**, 7 (1947).
48. А. Я. Дринберг. *Технология пленкообразующих веществ*. М.—Л., Госхимиздат, 1948, стр. 418.
49. W. H. Carothers. *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 2548 (1929).
50. J. Gay-Lussak, J. Pelouze. *Ann.*, **7**, 40 (1833).
51. S. Gabriel, Th. A. Maass. *Ber.*, **32**, 1266 (1899).
52. Н. А. Домнин. *Строение циклических соединений в свете теории напряжений*. Л., ОНТИ, 1936, стр. 18.
53. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. *Синтетические гетероцепные полиамиды*. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 18.
54. W. H. Carothers, G. L. Dorough, F. J. van Natta. *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 761 (1932).
55. P. J. Flory. *Chem. Rev.*, **39**, 137 (1946).
56. E. W. Spanagel, W. H. Carothers. *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 929, 935 (1935).
57. В. В. Коршак, К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко. *Изв. АН СССР, ОХН*, **1954**, 663.
58. F. J. van Natta, J. W. Hill, W. H. Carothers. *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 545 (1934).
59. С. Танатара, Х. Челебеева. *ЖРФХО*, **22**, 107 (1890).
60. C. Harbordt. *Ann. Chem. Pharm.*, **1862**, 287.
61. P. Ruggli. *Ann.*, **392**, 92 (1912).
62. K. Ziegler. *Ann.*, **504**, 94 (1933).
63. M. Stoll, A. Rouve, G. Stoll-Comte. *Helv. Chim. Acta*, **17**, 1289 (1934).
64. К. Марвел. *Введение в органическую химию полимеров*. М., ИЛ, 1961, стр. 28.
65. В. В. Коршак, Г. С. Колесников. *ДАН СССР*, **76**, 69 (1951); *Изв. АН СССР, ОХН*, **1951**, 761.
66. К. А. Андрианов. *Пласт. массы*, № 7, 23 (1960).
67. I. Bonnet. *Rev. Inst. Franc. Pétrole*, **18**, 83, 284 (1963).
68. S. Brewer, C. Haber. *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3888 (1948).
69. М. Шмидт. В кн. «Неорганические полимеры». М., «Мир», 1965, стр. 113.
70. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Л. М. Чурсина, В. А. Замятина. *Изв. АН СССР, серия хим.*, **1963**, 1645.
71. M. Larpert. *Proc. Chem. Soc.*, N 2, 59 (1959).
72. S. C. Sheldon, B. C. Smith. *Quart. Rev.*, **14**, 200 (1960).
73. M. Mahler, A. B. Burg. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 251 (1957).
74. *Chem. Engng. News*, **35**, 28 (1957).
75. Е. Л. Гефтер. *Фосфорорганические мономеры и полимеры*. М., Изд-во АН СССР, 1960.
76. D. S. Ayres, H. N. Rydon. *J. Chem. Soc.*, **1957**, 1109.
77. В. В. Коршак, И. А. Грибова, В. К. Шитиков. *Изв. АН СССР, ОХН*, **1958**, 210.
78. *Chim. Ind.*, **83**, 257 (1960).
79. R. A. Shaw, B. W. Fitzsimmons, B. C. Smith. *Chem. Rev.*, **62**, 277 (1962).
80. R. A. Shaw. *Kurzmitteilungen, Symposium über Makromoleküle in Wiesbaden. Bundesrepublik, Deutschland, Oktober*, 1959.
81. Р. Ингэм, Г. Джилмен. В кн. «Неорганические полимеры». М., «Мир», 1965, стр. 284.
82. W. H. Carothers, F. J. van Natta. *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4714 (1933).
83. C. E. Berr. *J. Polymer Science*, **15**, 591 (1955).
84. S. D. Ross, E. R. Coburn, W. A. Leach, W. B. Robinson. *J. Polymer Science*, **13**, 406 (1954).
85. F. G. Lum, E. F. Carlston. *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1595 (1952).
86. R. H. Kienle, P. A. van der Meulen, F. E. Petke. *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2258 (1932).
87. M. Rothe. *Makromol. Chem.*, **35**, 183 (1960).
88. H. Zahn, P. Mirò, F. Schmidt. *Ber.*, **90**, 1411 (1957).
89. H. Zahn, H. Roedel, J. Kunde. *J. Polymer Science*, **36**, 539 (1959).
90. C. J. Brown, A. Hill, P. V. Youle. *Nature (London)*, **177**, 128 (1956).
91. M. Rothe. *Makromol. Chem.*, **35**, 193 (1960).
92. H. Zahn, F. Schmidt, H. Determann, M. Dominik, J. Kunde. *Kurzmitteilungen, Symposium über Makromoleküle in Wiesbaden, Bundesrepublik, Deutschland, Oktober*, 1959.
93. H. Zahn, P. Rathgeber, E. Rexroth, R. Krzikalla, W. Lauer, P. Mirò, H. Spoor, F. Schmidt, B. Seidel, D. Hildebrandt. *Angew. Jhem.*, **68**, 229 (1956).
94. J. Goodman, B. F. Nesbitt. *Polymer*, **1**, 384 (1960).

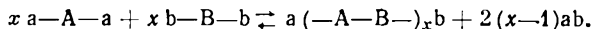


95. H. Zahn, G. Valk. *J. Polymer Science*, **1**, Part B, 105 (1963).
96. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Виноградов. *Высокомол. соед.*, **6**, 1987 (1964).
97. S. V. Vinogradova, V. V. Korshak, M. G. Vinogradov. *J. Polymer Science*, 1967-C, 2565.
98. V. Marfello, U. Giolitti. *Gazz. Chim. ital.*, **85**, 1224 (1955).
99. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Э. А. Краснянская. *Высокомол. соед.*, **4**, 1761 (1962).
100. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. *Синтетические гетероцепные полиамиды*. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 21.
101. Р. Рейнольдс. В кн. «Волокна из синтетических полимеров». М., ИЛ, 1957, стр. 98.
102. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. *ЖОХ*, **14**, 974 (1944).
103. С. Р. Рафиков, Б. А. Жубанов, Р. Н. Хасанова, К. З. Гумаргалиева, К. Д. Сагинтаева. *Высокомол. соед.*, **3**, 699 (1961).
104. Е. Клименко. *ЖРФХО*, **12**, 102 (1880); **22**, 100 (1890).
105. Б. А. Максоров. *Вопросы изоляции в электротехнике*. (Труды Конференции по электронизолирующим материалам). М.—Л., 1930, стр. 128.
106. А. Е. Фаворский. *ЖРФХО*, **38**, 741 (1909).
107. L. Levasseur. *Peintures, pigments, vernis*, **30**, 44 (1954).
108. R. Hauschild. *Peintures, pigments, vernis*, **33**, 1091 (1957); **34**, 10 (1957); *РЖХим*, 1959, 59231.
109. В. С. Киселев, А. М. Лубман. *ЖПХ*, **22**, 104, 115 (1949).
110. В. В. Коршак, С. В. Рогожин. *Сб. «Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений»*. М., Изд-во АН СССР, 1952, стр. 11.
111. В. В. Коршак, С. В. Рогожин. *ДАН СССР*, **76**, 539 (1951).
112. В. В. Коршак, С. В. Рогожин. *Изв. АН СССР, ОХН*, 1952, 531; 1954, 541.
113. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, С. В. Виноградова, В. В. Курашев, А. С. Лебедева. *Изв. АН СССР, ОХН*, 1962, 1807.
114. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, У. Бан-юань. *Высокомол. соед.*, **4**, 1320 (1962).
115. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Фрунзе, А. С. Лебедева, В. В. Курашев. *Высокомол. соед.*, **3**, 984 (1961).
116. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, С. В. Виноградова, В. В. Курашев, А. С. Лебедева. *Высокомол. соед.*, **3**, 371 (1961).
117. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева. *Высокомол. соед.*, **2**, 61 (1960).
118. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Т. А. Сидоров. *Изв. АН СССР, ОХН*, 1962, 1416.
119. H. Schnell. *Chemistry and Physics of Polycarbonates*. New York—London—Sydney, Interscience Publishers, 1964.

## ГЛАВА II

### МЕХАНИЗМ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАВНОВЕСНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Равновесная поликонденсация — это наиболее исследованный тип поликонденсационных процессов, общей особенностью которых является обратимый и равновесный характер тех элементарных реакций, которые лежат в основе всего процесса поликонденсации. Полиэтерификация, полиамидирование, поликоординация и т. п. реакции при определенных условиях их проведения имеют ту общую объединяющую их черту, что все они представляют собой обменное превращение функциональных групп, находящихся в одинаковых или разных молекулах. Эти превращения протекают с выделением низкомолекулярного продукта и образованием новых связей, приводящих к возникновению макромолекул по схеме



Обратимый и равновесный характер поликонденсации накладывает свой отпечаток на весь процесс, коренным образом отличая его от реакции полимеризации, являющейся, как правило, необратимым процессом, протекающим чаще всего по цепному механизму.

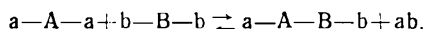
Образование макромолекулы в процессе формирования в реакции поликонденсации проходит через следующие три этапа [1,2]:

- 1) начало роста цепи макромолекулы;
- 2) процесс роста цепи макромолекулы;
- 3) остановка роста цепи макромолекулы.

Каждый из этих этапов протекает по-иному и подчиняется другим закономерностям, чем в реакции полимеризации, что находит свое выражение также и в ином названии отдельных этапов. Далее мы рассмотрим подробнее каждый из этих этапов формирования макромолекулы в процессе равновесной поликонденсации.

#### НАЧАЛО РОСТА ЦЕПИ МАКРОМОЛЕКУЛЫ

Начало образования материальной цепи в реакции поликонденсации представляет собой взаимодействие двух различных функциональных групп реагирующих молекул по схеме



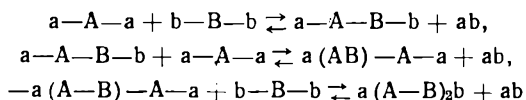
Указанный процесс аналогичен последующим элементарным актам, в результате которых происходит процесс роста макромолекулы, и, по-видимому, протекает с той же энергией активации. В этом заключается одно из существенных отличий процесса поликонденсации от процесса полимеризации, вызванного действием инициаторов типа перекисей.

Поскольку первый этап реакции поликонденсации, так же как и все последующие, обратимый, ясно, что не может происходить одновременная реакция всех исходных молекул друг с другом, в результате чего вся реакционная масса превратилась бы в димеры. Благодаря равновесному характеру взаимодействия почти на всех этапах реакции наряду с димером и полимером будет также иметься определенное количество молекул исходных веществ, что весьма важно для правильного понимания отдельных этапов и процесса поликонденсации в целом. Во многих случаях успешное протекание поликонденсации требует применения катализаторов, однако, поскольку их роль на первом этапе процесса такая же, как и на последующих, вопрос о роли и механизме действия катализаторов будет рассмотрен далее отдельно.

## ПРОЦЕСС РОСТА ЦЕПИ МАКРОМОЛЕКУЛЫ

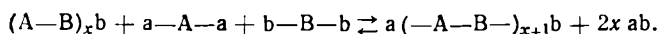
### Общие закономерности

Рост цепи макромолекулы в реакции поликонденсации представляет собой ступенчатую реакцию, т. е. каждый последующий реакционный акт приводит к образованию устойчивого, способного к самостоятельному существованию соединения. В начале реакции основным ее направлением является взаимодействие молекул исходных веществ друг с другом и с молекулами образовавшегося полимера по уравнениям:

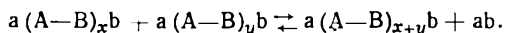


и т.д.

Следовательно, начальный период реакции можно выразить в общем виде следующим образом:



Однако по мере израсходования молекул исходных веществ этот тип реакции становится все менее существенным, и на первый план все более выступает реакция образовавшихся ранее димеров, тримеров и более высокомолекулярных молекул друг с другом по уравнению



Под конец реакции такое взаимодействие макромолекул полимера друг с другом становится основным способом роста макромолекулы.

Изложенное выше представление о механизме роста цепи макромолекулы в процессе поликонденсации было предложено авторами настоящей монографии на основе исследования закономерностей поликонденсации гексаметиленгликоля с себациновой кислотой [3, 4] и поликонденсации ди-(β-оксиэтил)-себацината [5].

Изучение поликонденсации себациновой кислоты с гексаметиленгликолем показало, что при проведении реакции при 200°С в атмосфере азота уже через час более двух третей исходных веществ вступают в реакцию друг с другом. Сначала образуется главным образом низкомолекулярный продукт, до тримера включительно, и лишь небольшое количество полиэфира более высокого молекулярного веса. Однако реакция быстро прогрессирует. Уже через 3 часа остается только около 2% исходных мономеров и ~10% низкомолекулярных продуктов, в то время как количество образовавшегося высокомолекулярного полиэфира превышает 80%. Несмотря на отсутствие мономеров, процесс поликонденсации продолжается далее, и к концу десятого часа молекулярный вес полиэфира возрастает в 3 раза, что может происходить лишь в результате взаимодействия молекул полиэфира друг с другом. В табл. 6 приведены результаты этих опытов.

Т а б л и ц а 6

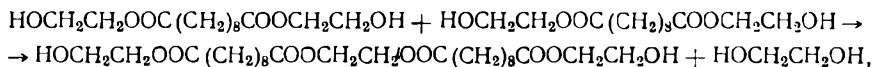
Результаты опытов поликонденсации гексаметиленгликоля с себаценовой кислотой [3,4]

Продолжитель- ность нагревания, часы	Выход полиэфира, вес. % от всей реакционной массы		Количество кислоты, не вступившей в реакцию, вес. % от всей реакционной массы	Молекулярный вес высокомоле- кулярного полиэфира
	высокомоле- кулярный	низкомолеку- лярный		
Температура 200° С, в токе азота				
0,5	6,1	60,9	20,8	880
1,5	46,8	37,1	10,1	1190
2,5	82,3	13,3	2,7	1270
3,5	85,6	11,9	1,5	2020
4,5	89,3	8,5	1,4	2350
5,5	91,3	6,7	1,2	2580
6,0	91,8	6,2	1,2	2620
7,0	93,0	5,8	0,72	2890
9,0	96,0	4,0	—	3500
10,0	95,1	3,9	—	3500
Температура 200° С, вакуум 2 мм рт. ст.				
1,5	96,1	3,9	—	3500
2,0	96,1	3,9	—	3570
4,0	97,3	2,7	—	3660
6,0	97,6	2,4	—	3710
8,0	98,6	1,4	—	3740
10,0	99,1	0,9	—	3950
Температура 260° С, вакуум 2 мм рт. ст.				
2,0	99,64	0	—	5450

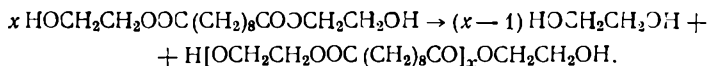
На рис. 6 изображены кривые, показывающие изменение содержания низкомолекулярных и высокомолекулярных полиэфиров, а также исходных веществ в процессе этой реакции. Из рисунка видно, как быстро падает количество низкомолекулярных исходных веществ и постепенно растет молекулярный вес даже тогда, когда мономер уже практически отсутствует в реакционной смеси (через 4 часа).

Интересно отметить, что перелом на кривой роста молекулярного веса полиэфиров совпадает с точкой почти полного израсходования исходных мономеров. Причина этого заключается в том, что мономеры — катализаторы этой реакции и в случае их отсутствия процесс прекращается [3]. Поэтому даже применение вакуума уже не дает почти никакого эффекта; только повышение температуры приводит к новому скачку молекулярного веса, что объясняется сдвигом равновесия реакции при повышенных температурах.

Аналогичная картина (рис. 7) наблюдается и при поликонденсации ди-(β-оксиэтил)себацината, протекающей по механизму алкоголиза:



а в общем виде:



В начале реакции, проводимой при 200° С в вакууме 1—2 мм рт. ст., наблюдается быстрое уменьшение содержания ОН-групп в реакционной смеси, а через 6 час. содержание низкомолекулярного полиэфира (мол. вес > 900) уменьша-

ется еще быстрее. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что вначале выделяется большое количество этиленгликоля, а на последних этапах реакции, когда реагируют более длинные молекулы, удельный вес этого процесса уменьшается. Содержание высокомолекулярного полиэфира быстро увеличивается в первые шесть часов и затем изменяется очень медленно, в то время как молекулярный вес полиэфира продолжает быстро расти. Отсюда следует, что дальнейший рост молекул происходит не за счет мономера, которого к этому времени осталось очень мало, а за счет взаимодействия между собой молекул высокомолекулярного полиэфира.

Подобный механизм роста полимерной цепи в процессе поликонденсации наблюдали Харитонов, Фрунзе и Коршак [6], исследовавшие кинетику поликонденсации гексаметилендиамина с адипиновой и азелаиновой кислотами. Если на первом этапе полиамидирования преобладающей реакцией роста цепи являлось взаимодействие мономерных молекул, то по мере их исчерпания начинала преобладать реакция поликонденсации образовавшихся макромолекул друг с другом. Этот период процесса характеризуется сокращением числа макромолекул и быстрым возрастанием молекулярного веса.

При поликонденсации, протекающей по механизму реакции перарилирования, рост цепи на последней стадии процесса также происходит в основном за счет взаимодействия уже образовавшихся полимерных молекул, а не за счет поликонденсации полиариленаккила с мономером [7].

Таким образом, реакционная способность полимеров по мере увеличения длины цепи изменяется незначительно, вследствие чего рост цепи на втором этапе поликонденсации происходит главным образом в результате взаимодействия полимерных молекул друг с другом.

Экспериментальное подтверждение этого вывода о значительной реакционной способности макромолекул было получено при исследова-

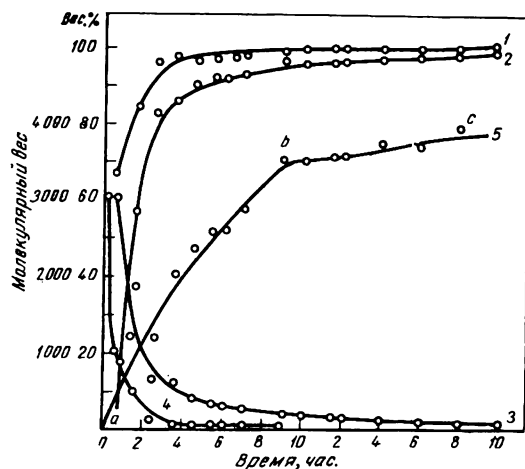


Рис. 6. Зависимость состава реакционной смеси и молекулярного веса полиэфира от времени при поликонденсации гексаметиленгликоля с себациновой кислотой

Состав: 1 — полиэфир, 2 — высокомолекулярный полиэфир, 3 — низкомолекулярный полиэфир, 4 — свободная кислота. 5 — Изменение молекулярного веса (по вязкости) при проведении реакции при 200° C; *ab* — в токе азота, *bc* — в вакууме

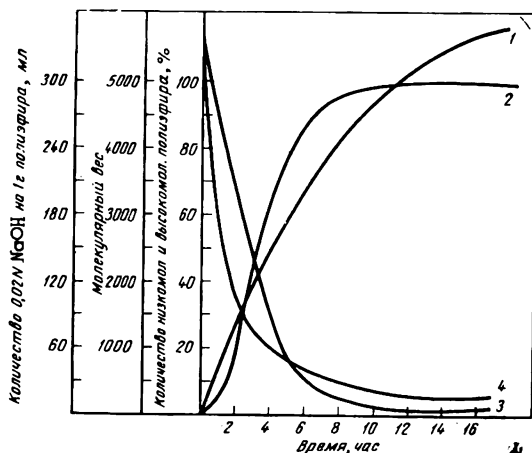
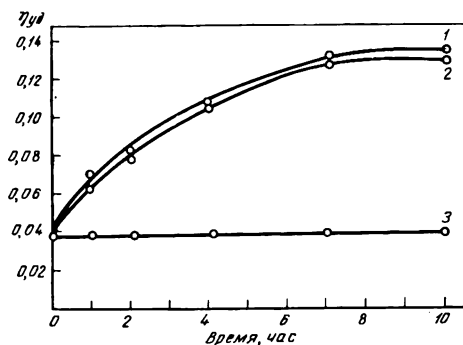


Рис. 7. Кинетика поликонденсации ди-(3-оксиэтил)себацината

1 — изменение молекулярного веса (по вязкости); 2 — изменение количества высокомолекулярного полиэфира; 3 — изменение количества низкомолекулярного полиэфира; 4 — изменение количества миллилитров 0,02 N NaOH, пошедшего на титрование OH-групп в 1 г полиэфира

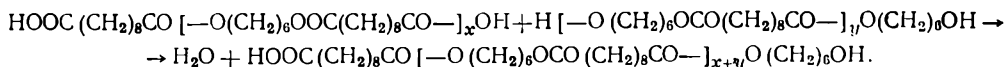
нии взаимодействия макромолекул трех полиэфиров, отличающихся друг от друга природой концевых групп [8]. Два полиэфира были приготовлены нами из себадиновой кислоты и гексаметиленгликоля при избытке кислоты или гликоля и имели на концах цепи карбоксильные (полиэфир I) или гидроксильные (полиэфир II) группы. Третий полиэфир был приготовлен из гексаметиленгликоля и диэтилсебадината и имел на концах макромолекул этоксильные группы (полиэфир III). Из этих полиэфиров, взятых попарно в равных количествах, были приготовлены смеси.



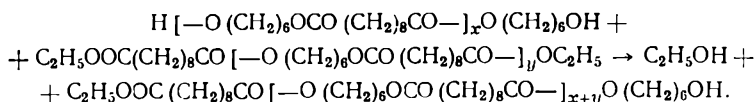
**Рис. 8.** Изменение молекулярного веса (по вязкости 0,5%-ного раствора в бензоле) при нагревании полиэфиров, имеющих различные концевые группы

Смеси двух полиэфиров: 1 — с карбоксильными и гидроксильными концевыми группами; 2 — с гидроксильными и этоксильными концевыми группами; 3 — с карбоксильными и этоксильными концевыми группами

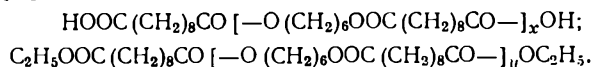
На рис. 8 показаны результаты нагревания этих смесей. Как видно, смесь полиэфиров I и II подвергается поликонденсации, что приводит к увеличению молекулярного веса:



Молекулярный вес смеси полиэфиров II и III также повышается при нагревании в результате реакции алколиза:



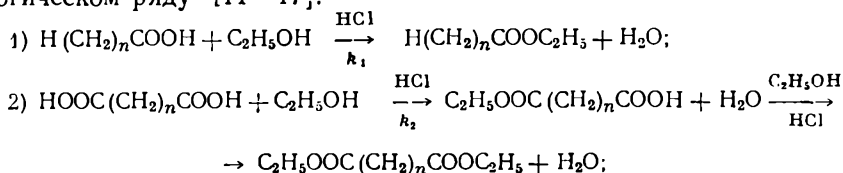
Напротив, молекулярный вес смеси полиэфиров I и III не изменяется, так как поликонденсация не может происходить, что видно из приведенных ниже формул полиэфиров:



Здесь не могут выделяться легко удаляемые вода, спирт и т. п. соединения; поэтому поликонденсация и не происходит.

Таким образом, можно считать, что реакционная способность концевых групп полимеров с увеличением их молекулы не снижается значительно и поэтому становится возможным рост цепи не только в результате взаимодействия с мономерными молекулами, но и в результате реакции полимеров друг с другом. Этот вывод находится в согласии со взглядами Флори [9] и некоторых других исследователей [10—16].

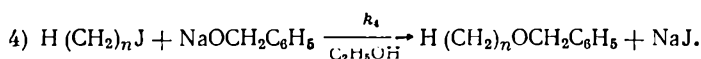
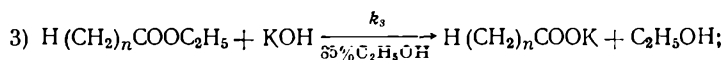
Для подтверждения своих взглядов Флори [17] приводит (табл. 7) данные по константам скоростей образования простых и сложных полиэфиров в гомологическом ряду [11—17].



Т а б л и ц а 7

Константы скоростей реакций 1—4 в гомологических рядах соединений ( $г/л^{-1} \cdot сек^{-1}$ ) [11]

Длина цепи ( $n$ )	$k_1 \cdot 10^4$ ( $25^\circ C$ )	$k_2 \cdot 10^4$ ( $25^\circ C$ )	$k_3 \cdot 10^4$ ( $50^\circ C$ )	$k_4 \cdot 10^4$ ( $30^\circ C$ )
1	22,1	—	38,7	2,66
2	15,3	6,0	24,7	2,37
3	7,5	8,7	12,2	0,923
4	7,4	8,4	13,3	0,669
5	7,4	7,8	14,5	—
6	—	7,3	12,7	—
7	—	—	13,3	0,668
8	7,5	—	—	0,667
9	7,4	—	—	—
$>9$	7,6 *	—	—	0,690 **

\*  $n = 11, 13, 15, 17$ .\*\*  $n = 16$ .

Из табл. 7 видно, что различие в константах скоростей реакций 1—4 наблюдается лишь при сравнительно небольшом числе членов в цепи. Начиная с какого-то значения  $n$  (весьма небольшого), скорость реакции остается практически неизменной, т. е. не зависит от общей величины молекулы.

Близкое соответствие было найдено между моно- и полиэтерификацией [13, 18]. Из анализа опубликованных данных по полиэтерификации 3,3'-метилбен-бис-(2-окси-5-метилбензилового) спирта [14], 3,5-диоксиметилгидрохинона и 1,2,5,6-тетраоксиметилхинона [15] также вытекает, что реакционная способность веществ в реакции полиэтерификации не зависит от их молекулярного веса [16].

В табл. 8 приведены значения констант скоростей ( $k$ ) полиэтерификации хлорангидрида тримезиновой кислоты с диэтиленгликолем, триэтиленгликолем и полиэтиленгликолем разного молекулярного веса [19].

Из таблицы видно, что константа скорости реакции остается практически неизменной для всех четырех случаев.

Т а б л и ц а 8

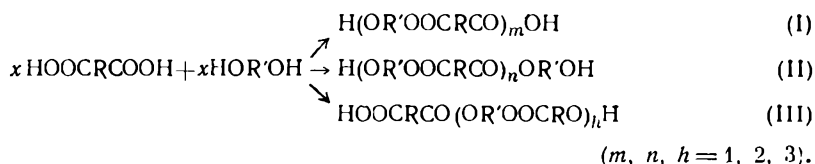
Константы скорости полиэтерификации хлорангидрида тримезиновой кислоты с гликолями при  $120^\circ C$  в среде дитоллилметана (Соотношение исходных веществ эквивалентное)

Гликоль	Формула гликоля	Мол. вес	$k \cdot 10^4$ , л/моль·сек
Диэтиленгликоль	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{H}$	106	10,89
Триэтиленгликоль	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}$	150	10,72
Полиэтиленгликоль	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{22}\text{H}$	1000	10,89
Полиэтиленгликоль	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{33}\text{H}$	1550	10,96

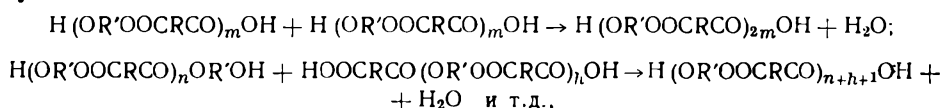
Таким образом, экспериментально накопленные факты позволяют считать неоправдавшимся мнение ряда ученых о том, что макромолекулы полимеров должны обладать ничтожной реакционной способностью вследствие их малой подвижности в вязкой среде полимера и ничтожной концентрации их концевых групп [20, 21]. По-видимому, это обусловлено тем, что несмотря на значительную подвижность макромолекулы в растворе, как единого целого, подвижность ее отдельных участков весьма велика, что и создает условия для протекания взаимодействия между макромолекулами по реакционноспособным функциональным группам и промежуточным связям.

В свете новых данных о взаимодействии макромолекул друг с другом при рассмотрении поликонденсационного процесса в целом нельзя упускать из виду всевозможные полиреакции, так как они иногда могут играть весьма существенную роль.

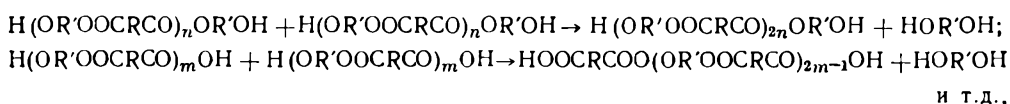
На основании данных исследования процесса полиэтерификации гексаметиленгликоля с себациновой кислотой [3,4] и отдельных синтетических элементарных реакций, которые могут иметь место в процессе полиэтерификации [5, 8, 22], можно составить следующую схему реакций, приводящих к росту полимерной цепи в процессе синтеза полиэфира. Первый этап реакции состоит во взаимодействии карбоксильных и гидроксильных групп исходных мономеров, приводящем к образованию в основном димеров и тримеров различного строения:



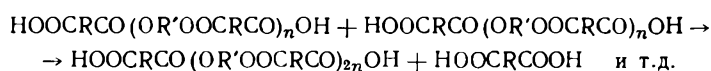
На втором этапе реакции взаимодействие исходного гликоля и кислоты начинает играть все меньшую роль, так как образовавшиеся продукты I—III являются веществами, по своей реакционной способности не уступающими исходным веществам. Поэтому на втором этапе реакции все большее и большее значение начинает приобретать взаимодействие продуктов, образовавшихся на первом этапе. Причем это взаимодействие осуществляется не только по механизму прямой этерификации в результате взаимодействия концевых гидроксильных и карбоксильных групп исходных веществ и растущих макромолекул:



но и за счет переэтерификации гликолевых эфиров, образовавшихся на различных стадиях процесса и реагирующих друг с другом по механизму алкоголиза:



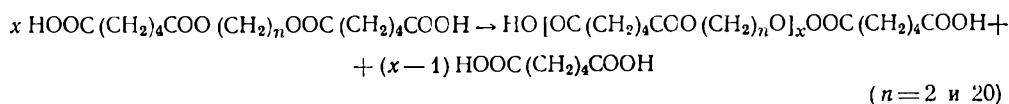
и за счет реакции переэтерификации кислых эфиров дикарбоновых кислот, взаимодействующих друг с другом по механизму реакции ацидолиза:



Правильность предложенной схемы подтверждается тем, что поликонденсация дигликолевых эфиров дикарбоновых кислот самих по себе приводит к образованию полиэфира [5, 23—25]; при поликонденсации диадипинатов



этиленгликоля и эйкозаметиленгликоля получаются соответствующие полиэфир по реакции [22]:



Возможность протекания рассмотренных выше синтетических реакций в процессе полиэтерификации и их удельная роль в процессе роста полимерной цепи в значительной степени будут определяться условиями проведения процесса, а именно: легкостью удаления из сферы реакции низкомолекулярного продукта, выделяющегося в результате элементарного реакционного акта. Учитывая это, по-видимому, можно считать, что роль элементарных реакций прямой этерификации и алкоголиза в процессе синтеза полиэфиров при поликонденсации низших гликолей с дикарбоновыми кислотами весьма существенна. Именно этим и можно объяснить тот давно известный факт, что при определенных условиях проведения процесса избыток гликоля весьма полезен в полиэтерификации [26]. Поскольку летучесть дикарбоновых кислот (а следовательно, и возможность их удаления из сферы реакции) намного меньше летучести низших гликолей, можно полагать, что ацидолиз как синтетической реакции следует отвести менее существенную роль по сравнению с этерификацией и алкоголизом. Однако совсем сбрасывать со счета эту реакцию нельзя, так как в определенных условиях ее значение может сильно возрасти.

К сожалению, в литературе отсутствуют подробные данные о механизме роста полимерной цепи других типов гетероцепных полимеров, получаемых равновесной поликонденсацией. Весьма вероятно, что и для них, в частности для полиамидов, схема синтетических реакций, приводящих к образованию полимера, будет аналогична схеме, рассмотренной нами применительно к процессу синтеза полиэфиров.

Вследствие того что между реакцией начала цепи и реакцией роста цепи в процессе поликонденсации нет принципиального отличия, энергия активации этих обоих этапов должна быть близкой. Рафиков и Коршак [27] определили энергию активации полиэтерификации и нашли, что для взаимодействия адипиновой кислоты с этиленгликолем или декаметиленгликолем она составляет 12 000 кал/моль. Энергия активации полиамидирования при взаимодействии себаценовой кислоты с гексаметилендиамином 24 000 кал/моль [28].

Обратимый, равновесный характер поликонденсационного процесса приводит к тому, что наряду с ростом цепи за счет взаимодействия концевых функциональных групп постоянно осуществляется обменное взаимодействие растущей цепи: во-первых, с низкомолекулярным продуктом реакции (водой, спиртом и т. п.) — неизменным спутником поликонденсационного процесса; во-вторых, с исходными веществами, так как продукты, получающиеся в результате поликонденсации, содержат в своей молекуле связи, способные разрываться в условиях реакции (при высокой температуре и в присутствии катализаторов) под действием исходных веществ или веществ аналогичной им химической природы; в-третьих, с другими полимерными цепями за счет концевых групп или за счет обменных реакций по промежуточным звеньям цепи (эфиролиз, амидолиз). Этот комплекс взаимодействий растущей полимерной цепи с низкомолекулярными и полимерными молекулами, который определяет обратимый характер всего процесса, по своей природе является деструктивным, т. е. уменьшающим молекулярный вес получаемого продукта [29—49]. Такие деструктивные реакции были обнаружены, например, при взаимодействии полиамидов с дикарбоновыми кислотами [42, 44, 50] и с диаминами [41, 44], полиэфиров — с кислотами и спиртами [30, 43], полиуретанов — с кислотами, спиртами, аминами, изоцианатами [51, 52].

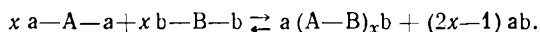
Важной особенностью химической деструкции является то, что глубина этой реакции оказывается пропорциональной количеству деструктирующего

агента, а также то, что ей особенно подвержены наиболее длинные молекулы. С понижением молекулярного веса полимера вероятность деструкции понижается. Эта особенность процесса деструкции приводит в результате к тому, что получающиеся полимеры имеют сравнительно узкое распределение по молекулярным весам [34, 37, 53—57].

В связи с тем большим значением, какое имеют деструктивные реакции в процессе поликонденсации, целесообразно подробнее остановиться на характеристике их особенностей и того влияния, какое они оказывают на этот процесс.

### Роль деструктивных обменных реакций в процессе поликонденсации

Процессы поликонденсации протекают обычно при повышенных температурах и часто в присутствии катализаторов, т. е. в таких условиях, когда как исходные вещества, так и продукты их превращения находятся в активном состоянии и весьма склонны к различным превращениям. Из возможных превращений до недавнего времени весьма существенной считалась лишь реакция деструкции образующегося высокомолекулярного соединения при действии низкомолекулярного продукта реакции, наличие которого обуславливает обратимый характер всего процесса поликонденсации:



Поэтому с целью получения наиболее высокомолекулярных продуктов старались проводить процесс в таких условиях, которые обеспечивали бы максимальное удаление низкомолекулярных продуктов из сферы реакции: пропускание тока инертного газа, применение мешалки, вакуума, проведение реакции в тонком слое.

На тесную зависимость молекулярного веса продуктов поликонденсации от полноты удаления из сферы реакции воды было указано Шульцем [58]. Авторы настоящей монографии при исследовании процесса поликонденсации как ди-(β-оксиэтил)себагината [5], так и таких кислых эфиров адипиновой кислоты, как диадипинат этиленгликоля и диадипинат эйкозаметиленгликоля, нашли, что в обоих случаях происходит образование полиэфира. Однако в первом случае получался полиэфир высокого молекулярного веса, во втором — значительно более низкомолекулярный, что обусловлено высокой летучестью этиленгликоля и малой летучестью адипиновой кислоты. Из результатов работы Рафикова, Коршака и Челноковой [59] вытекает, что при образовании в процессе синтеза полимера более легколетучей уксусной кислоты (например, при взаимодействии диацетата гексаметилендиамина с адипиновой кислотой) поликонденсация протекает значительно быстрее и приводит к образованию более высокомолекулярного полимера.

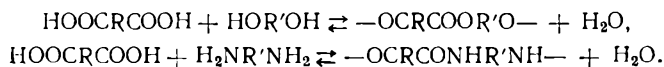
Однако в последнее время было найдено, что продукты, образующиеся в результате реакции поликонденсации, содержат в своей молекуле связи, достаточно чувствительные и способные разрываться не только низкомолекулярным продуктом реакции, но также и под действием других веществ, среди которых особенно важны исходные продукты или вещества аналогичной им химической природы [45, 57]. Например для полиамидов была установлена способность к деструктивной реакции ацидолиза при действии моно- и дикарбоновых кислот, а также к реакции аминолиза под влиянием аминов [41]. Для полиэфиров была найдена реакция ацидолиза их под влиянием моно- и дикарбоновых кислот [42, 43], а также реакция алкоголиза под влиянием спиртов и гликолей [30, 41, 42, 60, 61].

Фенол-формальдегидные полимеры оказались неустойчивыми к действию фенолов и при этом сравнительно легко ими деструктировались. Эту реакцию можно было бы назвать фенолизом [62]. У мочевино-формальдегидных полимеров была обнаружена реакция формолиза под действием формальдегида [63]. Все эти деструктивные реакции интересны не столько сами по себе, сколько

потому, что они, несомненно, возникают в ходе самого процесса поликонденсации и накладывают свой отпечаток на весь ход процесса и на свойства образующихся продуктов. Эти деструктивные реакции также представляют собой обратимые, равновесные процессы. Более подробно особенности этих деструктивных реакций изложены ниже.

### Гидролиз

Реакция гидролиза особенно большую роль может играть в тех равновесных поликонденсационных процессах, в которых низкомолекулярным продуктом поликонденсации является вода. Классическими примерами поликонденсации, сопровождающейся выделением воды, являются полиэтерификация и полиамидирование:



Так как равновесная поликонденсация — обратимый процесс, скорость и полнота удаления воды в этих случаях определяют скорость всего процесса и предельную величину молекулярного веса получаемого полимера. Если же низкомолекулярный продукт поликонденсации не удаляется из сферы реакции, то в системе устанавливается равновесие и прекращается дальнейший рост молекулярного веса полимера.

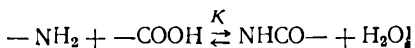
Шульц [58], подчеркивая обратимость процесса полиэтерификации, указал на решающую роль количества образовавшегося в процессе реакции и не удаленного из системы низкомолекулярного продукта, т. е. воды. Он установил зависимость коэффициента полимеризации от константы равновесия и количества содержащейся в системе воды:

$$P = \sqrt{\frac{K}{n_w}},$$

где  $P$  — коэффициент полимеризации;  $n_w$  — количество воды в системе;  $K$  — константа равновесия (рис. 9).

Шульц показал, что коэффициент полимеризации полиэфира резко увеличивается с уменьшением содержания в полиэфире воды (рис. 10). (Ниже мы еще вернемся к более подробному рассмотрению влияния полноты удаления воды из сферы реакции на молекулярный вес образующегося полимера; см. стр. 120.)

Аналогичные зависимости были установлены и для реакции полиамидирования. Так, Вилот [64] исследовал состояние равновесия в реакции



на примере образования полиамидов из  $\omega$ -аминогептановой кислоты и солей диамина с дикарбоновой кислотой. Константу равновесия  $K$  он рассчитал по формуле:

$$K = P(P-1) \left( n_w - \frac{1}{P} \right) = (P-1)(Pn_w - 1),$$

где  $P$  — коэффициент полимеризации, а  $n_w$  — общее количество свободной и связанной воды (в молях), приходящееся на звено полиамида.

На рис. 11 приведено изменение константы равновесия  $K$  в зависимости от содержания в системе воды при поликонденсации  $\omega$ -аминогептановой кислоты и гексаметилендиаммонийадипината [64]. Из рисунка ясно видно, какое большое влияние на константу равновесия оказывает количество воды, содержащееся в системе.

Изучение равновесия в системе полигексаметиленадипинамид — вода также показало большую зависимость молекулярного веса образуемого полиамида от содержания в системе воды [65, 66]. Для данного случая между коэффициентом полимеризации, температурой и давлением паров воды ( $p$ ) существует

следующая зависимость:

$$\lg P = 0,73 + 1375/T - \frac{1}{2} \lg p.$$

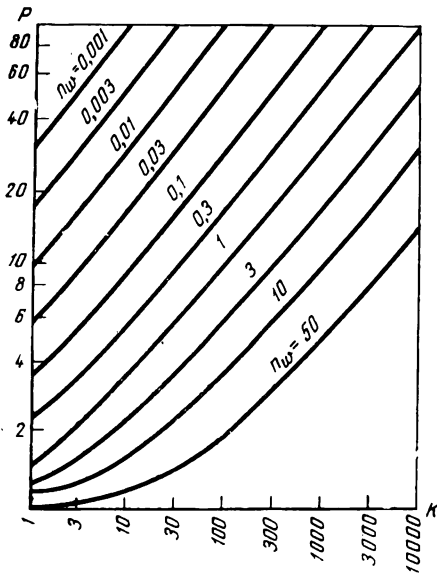


Рис. 9. Зависимость коэффициента полимеризации ( $P$ ) от константы равновесия ( $K$ ) при различном содержании воды  $n_w$  (шкала логарифмическая)

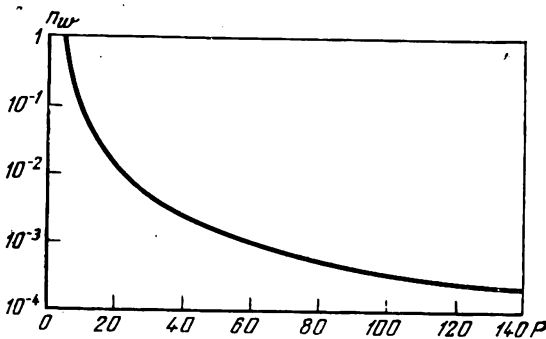


Рис. 10. Зависимость коэффициента полимеризации ( $P$ ) от содержания воды ( $n_w$ ) в полиэфире

Деструктивная реакция гидролиза в процессе поликонденсации может иметь место и тогда, когда исходные вещества просто недостаточно тщательно высушены, а образующийся в процессе поликонденсации полимер содержит в своей молекуле гидролизуемые связи, или при проведении реакции в водном растворе.

Стойкость к гидролизу различных классов высокомолекулярных веществ сильно зависит от их химического строения и условий воздействия воды на полимер. В ряду сложных полиэфиров наиболее легко гидролизуются алифатические полиэфиры борной, угольной и щавелевой кислот. Так, например, некоторые полиэфиры щавелевой кислоты способны гидролизоваться даже под действием влаги воздуха [67]. Полиэтиленоксалат при обработке его водным раствором бикарбоната натрия на холоду образует оксалат натрия [68], а при воздействии 0,25  $N$  спиртового раствора едкого натра при 20° С через несколько минут гидролизуеться на 50% [67]. Вообще, стойкость к гидролизу у полиэфиров возрастает при переходе к полиэфирам высших гликолей и дикарбоновых кислот. Например, полигексаметиленглутарат для омыления на 50% требует нагревания со щелочным раствором в течение 20 час. [67]. Полиэфиры оксикислот также легко омыляются. В частности, полиэфир 9-оксинанановой кислоты при нагревании с 60%-ным раствором едкого кали в течение часа полностью гидролизуеться [69].

Для полиэфиров адипиновой кислоты различных гликолей уменьшение склонности к гидролизу наблюдается в ряду [70]

Этиленгликоль > диэтиленгликоль > 1,2-пропиленгликоль > 1,3-пропиленгликоль > гексаметиленгликоль.

Особенно устойчив к гидролизу, по сравнению с алифатическими полиэфирами, полиэтилентерефталат

[71—73], который стоек в отношении разбавленных и умеренно концентрированных растворов кислот (даже горячих) и холодных растворов щелочей. Гидролизуетость полиэтилентерефталата увеличивается при нагревании его в присутствии щелочных агентов [74]. Полиэтилентерефталат полностью гидролизуется при четырехчасовом нагревании его с водой в автоклаве при 205°C [75]. При температурах выше 280°C вода гидролизует полиэтилентерефталат моментально [76].

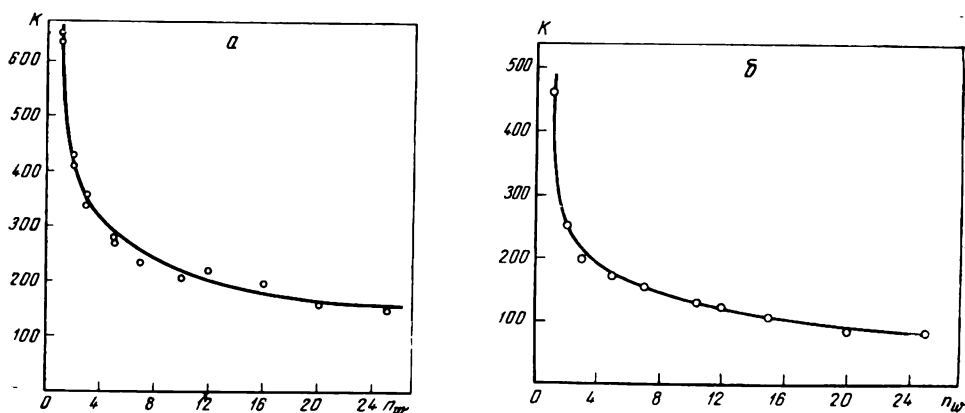


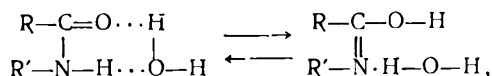
Рис. 11. Изменение константы равновесия ( $K$ ) с увеличением содержания воды ( $n_w$ ) в системе при поликонденсации  $\omega$ -аминогептановой кислоты (а) и гексаметилендиаммонийадипината (б) при 220°C

Изучение гидролиза пленок из полиэтилентерефталата в парах воды при 60—175°C показало, что ход гидролиза описывается уравнением кинетики второго порядка. Изменение константы скорости с температурой описывается уравнением:  $\lg K = 10,54 - 4936/T$ ; энергия активации 22,6 ккал/моль [77].

Скорость гидролиза полиэтилентерефталата и смешанных полиэфиров этиленгликоля с терефталевой и изофталевой кислотами линейно зависит от концентрации гидролизующего агента; значение энергии активации гидролиза 10%-ным раствором едкого натра составляет  $\sim 30$  ккал/моль [78]. На гидролизуетость полиэтилентерефталата оказывает влияние и его структура. Согласно данным, полученным Ревенсом [79], который исследовал гетерогенный гидролиз аморфного изотропного полиэтилентерефталата, ориентированного и неориентированного частично кристаллических образцов, при 70 С 1—7  $N$  раствором соляной кислоты, скорость гидролиза неориентированных образцов полиэтилентерефталата больше скорости гидролиза ориентированного полимера. Энергия активации гидролиза неориентированного полиэтилентерефталата равна 22 ккал/моль, а ориентированного — 18 ккал/моль [79]. Высокая гидролитическая стойкость свойственна поликарбонатам двухатомных фенолов [80, 81] и полиарилатам ароматических дикарбоновых кислот [82].

Полиамиды подвергаются гидролизу под влиянием таких гидролизующих агентов, как вода, водные растворы кислот или щелочей и т. д.

Карлени и Шуто [83] высказали предположение, что в водных кислотах и нейтральных растворах амиды находятся в виде гидратированных комплексов, при этом наблюдается таутомерия особого типа:



когда перенос протона происходит через водородные связи.

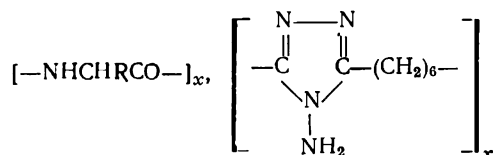
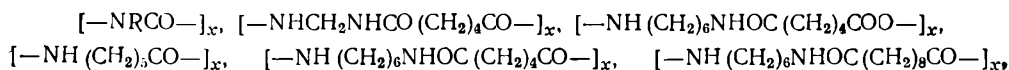
Скорость гидролиза полиамидов зависит как от природы гидролизующего агента и условий гидролиза, так и от строения полиамида. На холоду полиамиды

довольно устойчивы к действию гидролизующих агентов. Например, вода совсем не действует на них без нагревания. Они растворяются при комнатной температуре в серной, соляной, муравьиной, азотной и других крепких кислотах без заметной деструкции [84—86, 118]. При повышенных температурах скорость гидролиза резко возрастает. Например, полигексаметиленадипинамид при нагревании под давлением деструктируется водой [87].

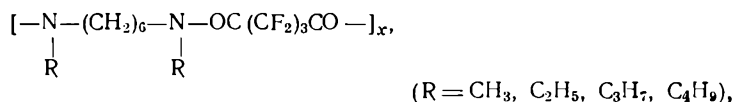
В присутствии кислоты гидролиз полиамидов протекает быстрее [88]. 5%-ный раствор водной серной кислоты при 180—190°C под давлением 10 атм в течение 30 мин. гидролизует полиамид на 98% [87]. Концентрированная соляная кислота при нагревании в течение 4 час. при 180°C полностью гидролизует полигексаметиленадипинамид [84], в то время как нагревание его в течение 6 час. при 100°C приводит к неполному гидролизу и часть полиамида остается негидролизованной.

Щелочи и аммиак при нагревании омыляют полиамиды, однако значительно медленнее, чем кислоты [84, 89, 90]. Большое влияние на гидролиземость полиамидов оказывает их химическое строение. Как показал Стёртевант [91], гидролиз амидных связей значительно экзотермичнее гидролиза пептидных. Соответственно наиболее устойчивы к гидролизу полиамиды из  $\alpha$ -аминокислот. Так, после полного омыления карбобензокси групп у поли-*n*-N-карбобензоксиаминофенилаланина действием концентрированной бромистоводородной кислоты Села и Качальский [85] нашли, что амидные связи в цепи макромолекулы еще не разрушены. При омылении этилового эфира полиаминомалоновой кислоты Френкель и другие исследователи [92] показали, что омыляются только боковые этоксильные группы, а амидные связи в цепи полимера не затрагиваются. Вайда и Брукнер [93] установили, что полиаспарагиновобензильный эфир может быть легко омылен по эфирной связи в свободную поликислоту, амидные группы которой при этом не омыляются.

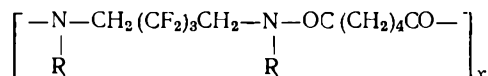
Если сравнить различные типы полиамидов по их устойчивости к гидролизу, то получится следующий ряд, в котором стойкость к гидролизу будет возрастать слева направо [86]:



Интересно отметить, что фторированные полиамиды сильно различаются по своей склонности к гидролизу в зависимости от того, где находится атом фтора [94]. Легко гидролизуются в воде полиамиды фторированных кислот типа:



причем склонность к гидролизу у них несколько уменьшается с увеличением размера радикала у азота. В противоположность этому полиамиды фторированных диаминов типа:



весьма устойчивы к гидролизу.

Многими авторами исследован гидролиз полипептидов под действием кислот и щелочей [95—99]. Хейнс, Вальтер и Грютцмахер [100] исследовали кинетику кислого гидролиза ряда полипептидов: полиглицина, поли-*d*,*l*-аланина,

поли-*d,l*- $\alpha$ -аминомасляной кислоты, поли-*d,l*-фенилаланина, поли-*d,l*-нор-лейцина, поли-*d,l*-лейцина и поли-*d,l*-изолейцина. Для кинетических расчетов они применяли формулу

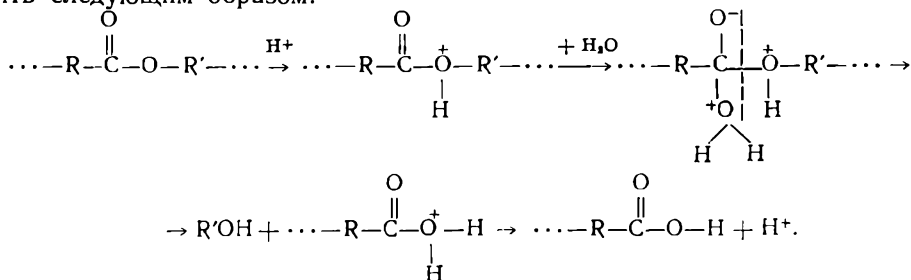
$$\frac{d[P]}{dt} = k_1 [H_3O^+] ([Ar] - 3[NH_2^-]_{t=0}),$$

где  $[Ar]$  — концентрация остатков аминокислот;  $[P]$  — концентрация полипептидов;  $k_1$  — константа скорости гидролиза внутренних пептидных связей, приводящего к образованию новых полипептидов. Было установлено различие в константах скорости гидролиза внутренних и внешних пептидных связей в случае, если они построены из одних и тех же аминокислот. Это можно объяснить, предположив, что омыление внешних пептидных связей зависит главным образом от индуктивных эффектов, а внутренних — от стерических.

В противоположность этому Хейкенс [101] на примере гидролиза полиамидов  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты установил, что амидные группы в макромолекуле этого типа полиамидов имеют одинаковую реакционную способность и константа скорости их гидролиза не зависит от длины цепи.

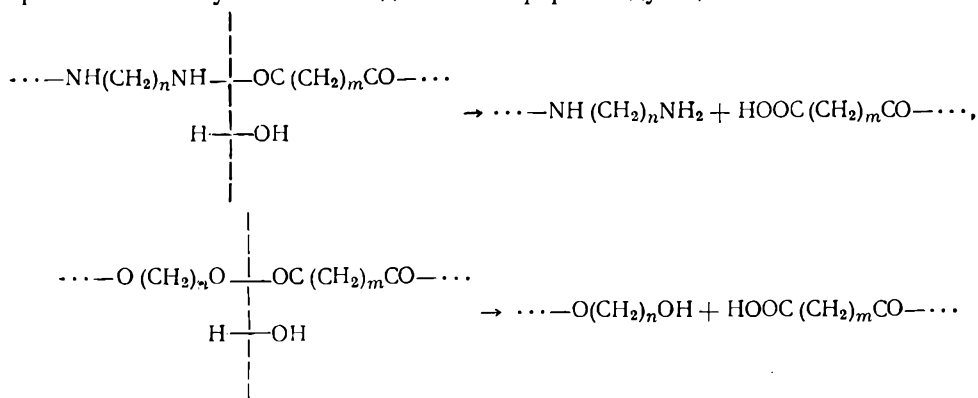
Конечно, большинство из приведенных выше данных по гидролизу полиамидов и полиэфиров не имеет непосредственного отношения к гидролизу, протекающему в самом процессе поликонденсации, так как в большинстве случаев он проводился в заведомо более жестких условиях (значительный избыток воды, присутствие кислотных или щелочных агентов и т. п.). Однако мы сочли целесообразным привести эти данные в этом разделе, поскольку они четко показывают подверженность гетероцепных полимеров этому типу деструкции и влияние строения полимеров на их склонность к гидролизу.

Реакция гидролиза представляет собой ионный процесс, сильно ускоряемый под каталитическим влиянием ионов водорода или гидроксила. Механизм каталитического действия ионов водорода в этой реакции можно изобразить следующим образом:



### Ацидолиз

Рассмотренная выше реакция гидролиза представляет собой процесс, изображаемый в случае полиамида и полиэфира следующей схемой:



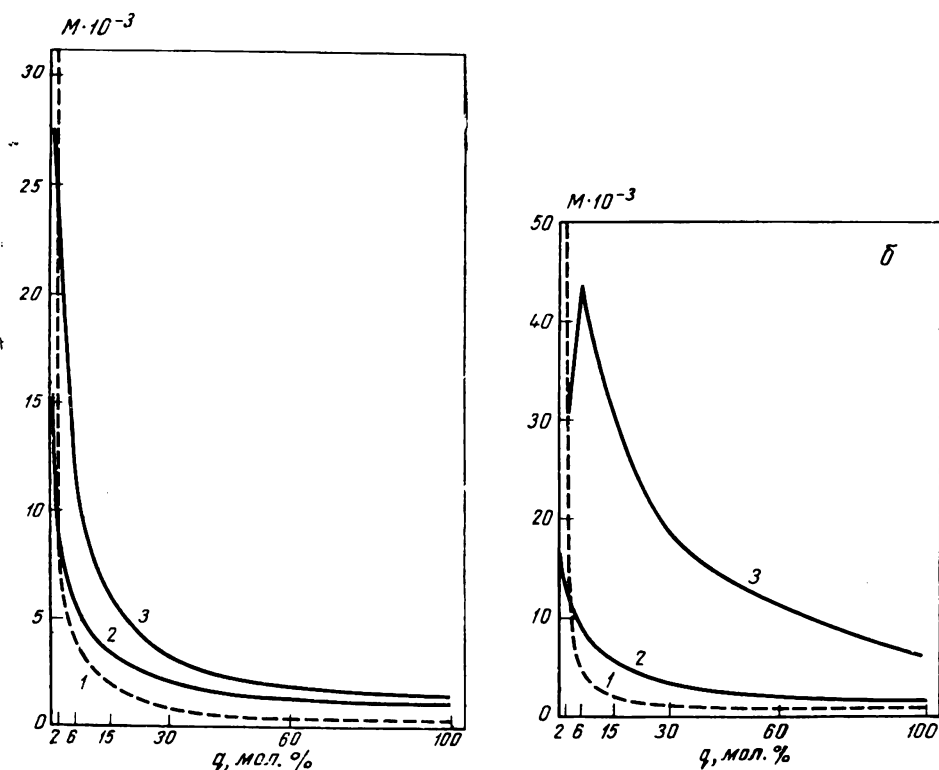
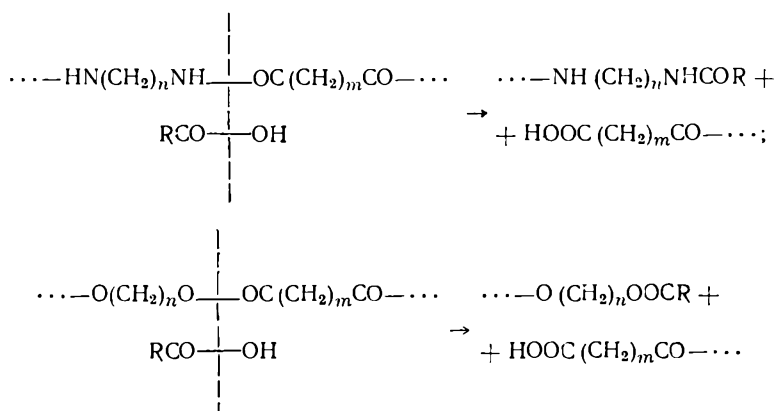


Рис. 12. Изменение молекулярного веса полигексаметиленадипинамида при нагревании его с адипиновой (а) или стеариновой (б) кислотой

1 — вычисленный молекулярный вес; 2 — молекулярный вес по вязкости; 3 — молекулярный вес по конечным группам;  $q$  — количество кислоты

Поскольку такие соединения, как карбоновые кислоты и спирты, можно рассматривать как продукты замещения водородного атома воды  $\text{H—OH}$  на алкильную или ацильную группу ( $\text{R—OH}$ ,  $\text{RCO—OH}$ ), приведенные выше реакции при замене воды карбоновой кислотой будут изображаться следующим образом:

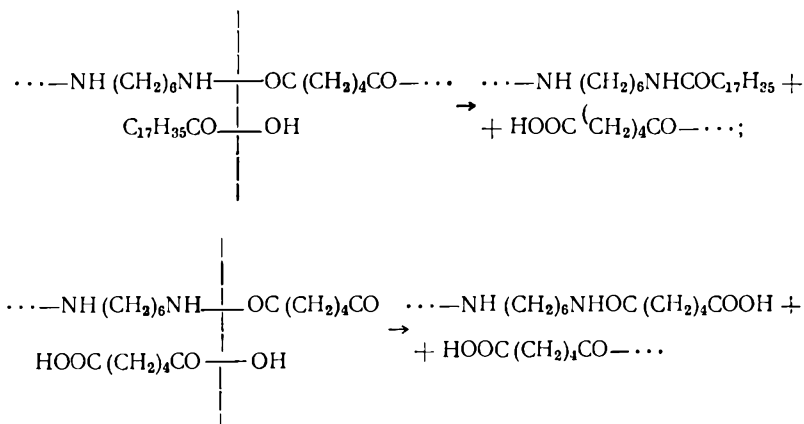


Это и будут реакции ацидолиза полиамида, впервые обнаруженные Коршаком совместно с Рафиковым и Пинкиной [35, 50], и реакция ацидолиза полиэфира, впервые найденная Коршаком и Голубевым [42, 43].

Реакция ацидолиза полиамида была изучена Коршаком и Замятиной [41]



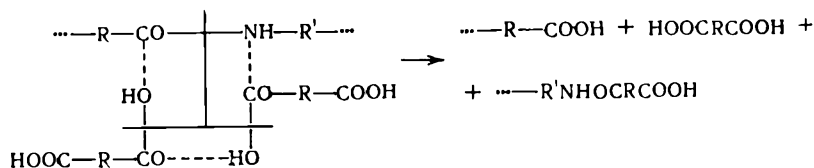
на примере действия стеариновой или адипиновой кислоты на полиамид. Она протекает по следующему уравнению:



| Следует отметить, что по своему механизму, связанному с переходом гидроксильной группы, эта реакция представляет пример реакции «переамидирования», наблюдавшейся ранее Коршаком и Пахомовым [102] при нагревании диамида адипиновой кислоты с уксусной кислотой.

На рис. 12 показано, как изменяется молекулярный вес полигексаметиленадипинамида (в результате реакции ацидолиза) при нагревании его с различными количествами адипиновой или стеариновой кислоты.

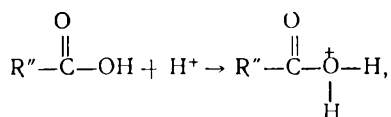
Коршак, Фрунзе и Лу И-нань [103] высказали предположение, что ацидолиз полиамида дикарбоновой кислотой под каталитическим влиянием дикарбоновой кислоты может протекать через промежуточную стадию образования шестизвенного реакционного комплекса по следующей схеме:



С целью выяснения количественного влияния обменной реакции ацидолиза в процессе полиэтерификации авторы изучили кинетику ацидолиза на примере модельной реакции взаимодействия этилстеарата с уксусной [32], янтарной и адипиновой [104] кислотами.

Как оказалось, скорость ацидолиза этилстеарата уксусной кислотой весьма сильно изменяется при повышении температуры. Так, если при 122°C в реакцию вступает лишь 25,7% исходных веществ, то при 250°C — уже 47,0%. Реакция ацидолиза протекает по первому порядку с константой скорости 0,33 час<sup>-1</sup> при 175°C и температурным коэффициентом 1,4. Как можно видеть из рис. 13, и 14, реакция сильно ускоряется при повышении температуры. Такое же ускорение реакции с ростом температуры, а также и в присутствии кислых катализаторов наблюдалось и при исследовании реакции ацидолиза этилстеарата под воздействием дикарбоновых кислот (рис. 15 и 16).

Каталитическое влияние кислот в реакции ацидолиза можно объяснить следующим образом:



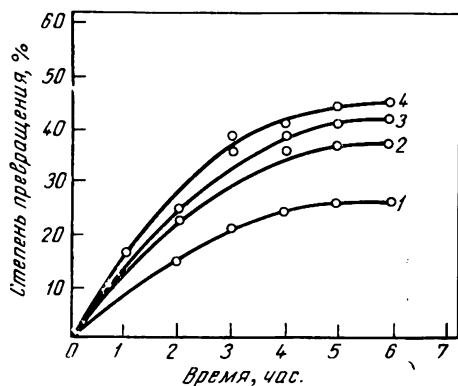


Рис. 13. Кинетика ацидолиза этил-стеарата уксусной кислотой

1—122°, 2—168°, 3—183°, 4—250° C

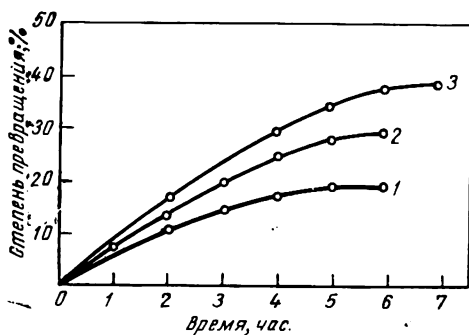


Рис. 14. Кинетика ацидолиза этил-стеарата уксусной кислотой в растворе триоксана

1—164° C, 0,477 N; 2—164° C, 0,448 N; 3—174° C, 0,448 N

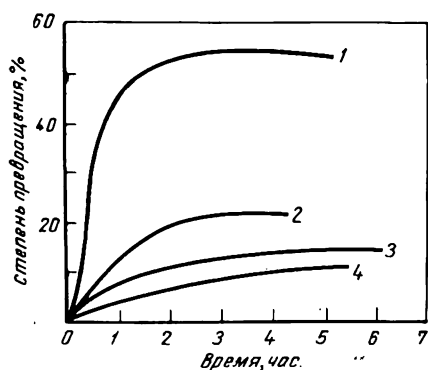


Рис. 15. Кинетика ацидолиза этил-стеарата янтарной кислотой

1—168—169° C, катализатор  $H_2SO_4$ ; 2—183—184° C; 3—168—169° C; 4—122—123° C

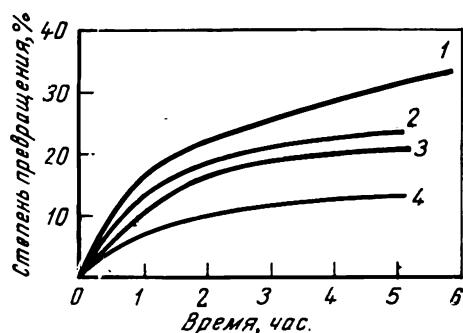


Рис. 16. Кинетика ацидолиза этил-стеарата адипиновой кислотой

1—250°, 2—183—184°, 3—178—179°, 4—122—123° C

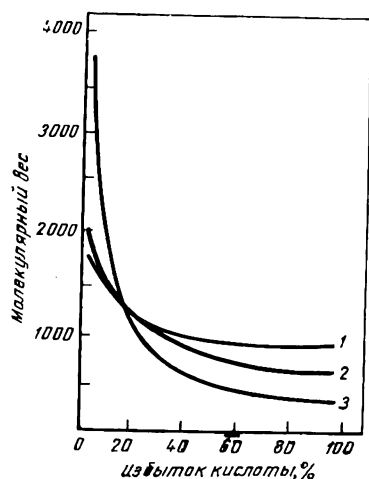


Рис. 17. Влияние избытка кислоты на молекулярный вес полиэфира, полученного поликонденсацией этиленгликоля с адипиновой кислотой

1 — молекулярный вес по вязкости; 2 — молекулярный вес по конечным группам; 3 — вычисленный молекулярный вес

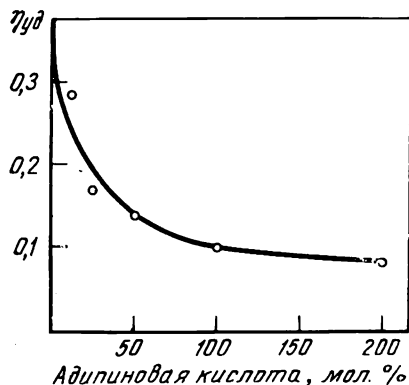


Рис. 18. Зависимость вязкости полиэтилтерeftалата при ацидолизе его адипиновой кислотой от количества де-структурирующего агента



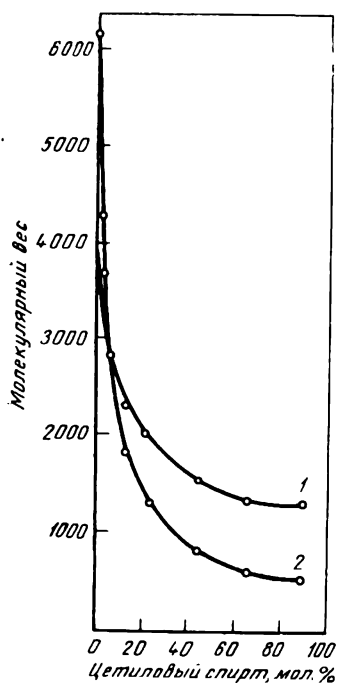
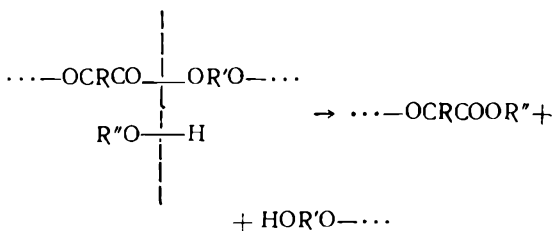


Рис. 19. Зависимость молекулярного веса полигексаметиленсебацата при алкоголизе его цетиловым спиртом от количества деструктирующего агента

1 — молекулярный вес по вязкости;  
2 — вычисленный молекулярный вес

Полиэфиры при нагревании со спиртами претерпевают деструктивную реакцию алкоголиза, протекающую по схеме

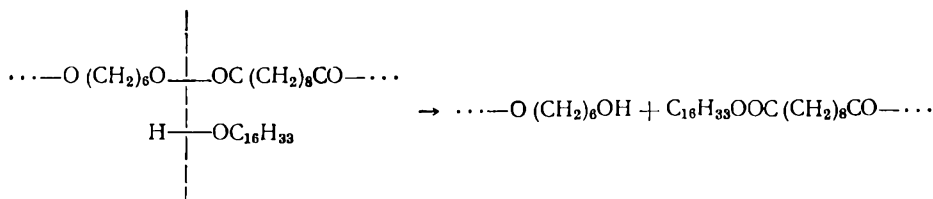


Кинетика алкоголиза полиэфира из декаметиленгликоля и адипиновой кислоты была исследована Флори [18, 61]. Он нашел, что алкоголиз этого полиэфира под действием небольших количеств спиртов или гликолей (декаметиленгликоля и лаурилового спирта) протекает, как реакция первого порядка. Скорость реакции пропорциональна концентрации кислого катализатора. Энергия активации реакции алкоголиза 11,2 ккал/моль; реакция протекает в 11 раз медленнее, чем полиэтерификация декаметиленгликоля с адипиновой кислотой [18]. Если же реакция алкоголиза проводится в присутствии кислого катализатора, то константы скорости алкоголиза и этерификации уравниваются.

Флори [60] указал на возможность обменной реакции этого же типа и между различными молекулами полиэфиров. Он обнаружил, что при нагревании двух образцов полидекаметиленадипината с различными молекулярными весами

происходит сначала быстрое, а под конец — медленное падение вязкости до некоторого постоянного значения, соответствующего равновесию.

Изучение алкоголиза полиэфира под действием различных количеств цетилового спирта было проведено Коршаком и Виноградовой [30]. Реакция, протекающая при этом, представляет собой переэтерификацию, описываемую уравнением:



На рис. 19 показана зависимость молекулярного веса полигексаметиленсебацата от количества введенного в реакцию цетилового спирта. Как видно из рисунка, особенно эффективными являются первые небольшие порции цетилового спирта, так как под их воздействием происходит резкое падение молекулярного веса, в то время как последующие, во много раз большие порции деструктирующего агента оказывают сравнительно небольшое деструктирующее действие.

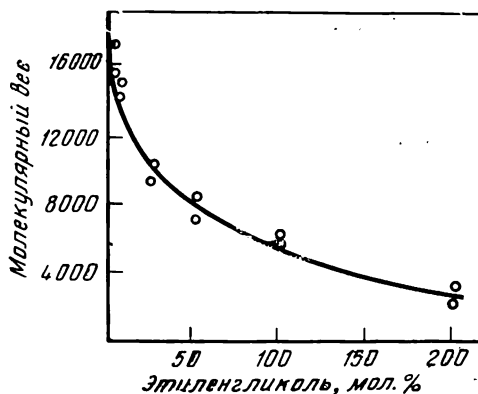


Рис. 20. Зависимость молекулярного веса полиэтилентерефталата при гликолизе его этиленгликолем от количества деструктирующего агента

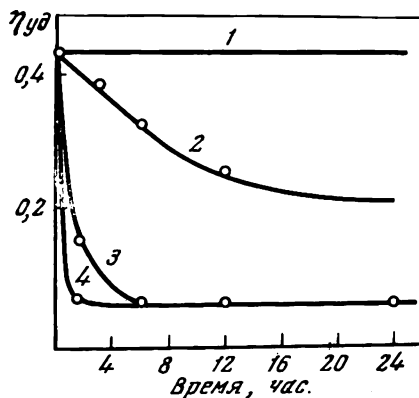
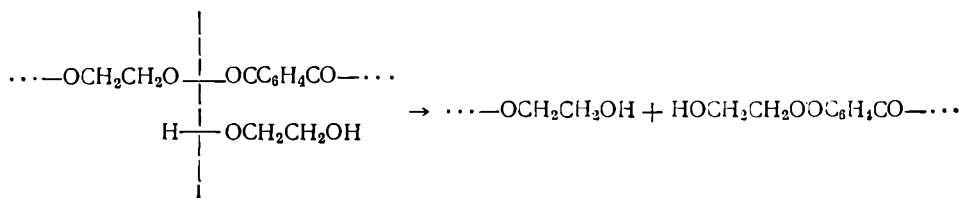


Рис. 21. Изменение вязкости раствора полиэтилентерефталата при нагревании его в крезоле

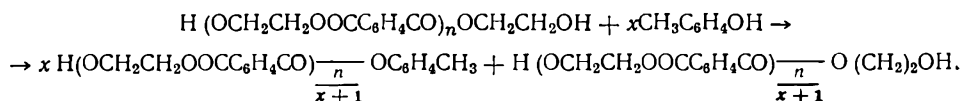
1 — 110°, 2 — 132°, 3 — 170°, 4 — 205° С

Гликолиз полиэфира из адипиновой кислоты и этиленгликоля был обнаружен Коршаком и Голубевым [42].

Коршак, Бекасова и Замятина [105] установили, что полиэтилентерефталат в растворе дифенила при 200° С под действием этиленгликоля также претерпевает реакцию гликолиза, которая может быть описана следующим уравнением:



Как видно из рис. 20, степень деструкции полиэфира возрастает с увеличением количества деструктирующего агента. Полиэтилентерефталат претерпевает реакцию алкоголиза, точнее фенолиза, и при действии на него крезола [105]: при нагревании полиэтилентерефталата в крезольном растворе при температурах выше 110° С (рис. 21) наблюдается уменьшение его молекулярного веса:



Изучение кинетики алкоголиза полиэтиленизофталата этиленгликолем [107] показало, что этот процесс протекает по бимолекулярному механизму. Причем константа скорости данной реакции линейно растет с увеличением концентрации в реакционной среде этиленгликоля, являющегося катализатором процесса. Энергия активации для некатализируемой реакции составляет 32 ккал/моль, а для каталитической 19 ккал/моль. Скорость реакции определяется стадией образования комплекса между эфирной связью и молекулой алкоголята.

Подверженность полиэфиров алкоголизу, как и другим обменным деструктивным превращениям, в значительной степени определяется и их строением. Так, при действии на полиэфир терефталевой кислоты и 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана (полиарилат Д-2) крезола или 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана при повышенной температуре происходит реакция алкоголиза, вызывающая

уменьшение молекулярного веса исходного полиэфира [106]. Однако этот полиэфир в значительно меньшей степени подвержен алкоголизу под действием крезолы или исходного диолового компонента, чем, например, полиэтилентерефталат. Если молекулярный вес полиэтилентерефталата под действием этиленгликоля, взятого в количестве 100 мол. %, уменьшается более чем в три раза (с  $\sim 17\,000$  до  $\sim 5000$ ), то молекулярный вес полиарилата Д-2 уменьшается примерно менее чем в два раза (с  $\sim 31\,000$  до  $\sim 18\,000$ ), хотя условия деструкции полиарилата были более жесткие.

Влияние на алкоголиз полиэфиров их строения наглядно видно и из данных табл. 9, где приведены результаты алкоголиза полиэфиров 4,4'-диоксифенил-2,2-пропана и дикарбоновых кислот различного строения под действием кипящего этилового спирта [108].

Т а б л и ц а   9  
Результаты алкоголиза трех полиэфиров 4,4'-диоксифенил-2,2-пропана  
кипящим этиловым спиртом  
(по изменению приведенной вязкости,  $\text{dl/g}$ )

Продолжитель- ность реакции, час.	Элементарное звено полиэфира		
	$-\text{OCC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{C}-$ $-(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	$-\text{OCC}(\text{H}=\text{CH})\text{COOC}_6\text{H}_4\text{C}-$ $-(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	$-\text{OCOOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$
0	0,82	1,3	1,0
3	0,72	0,80	0,75
66	0,60	Нерастворим	0,45

Из таблицы четко видно, что наибольшей стойкостью к алкоголизу из трех исследованных полиэфиров обладает полиарилат ароматической дикарбоновой кислоты.

Т а б л и ц а   10  
Изменение удельной вязкости растворов поликарбоната  
диана при комнатной температуре  
(в % от начального значения)

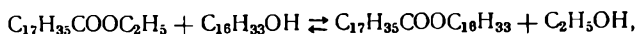
Продолжительность реакции, час.	Удельная вязкость раствора в	
	смеси хлороформа с метанолом	той же смеси в присутствии HCl *
0	100	100
24	98,2	48,4
48	94,6	33,3
72	94,2	25,5
96	90,0	—
120	88,1	14,6
168	81,9	4,2

Добавляли 0,12 г 16%-ной водной соляной кислоты на 100 мл раствора.

| Поликарбонат диана под действием метилового спирта в растворе хлороформа претерпевает алкоголиз и при комнатной температуре. В присутствии соляной кислоты, как можно видеть из данных, приведенных в табл. 10, скорость и глубина деструкции значительно увеличиваются [109].

С целью выявления значения реакции алкоголиза в процессе полиэтери-

фикации Коршак и Виноградова [31] исследовали алкоголиз этилстеарата цетиловым спиртом:

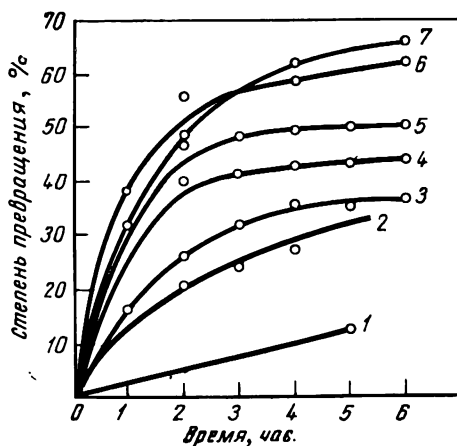


избрав эту реакцию в качестве модели деструктивной реакции алкоголиза.

На рис. 22 показано, как изменяется во времени количество выделяющегося этилового спирта (скорость алкоголиза) при различных температурах в присутствии кислотных и щелочных катализаторов. Как видно из рисунка, скорость реакции алкоголиза заметно возрастает с повышением температуры. Так,

**Рис. 22.** Кинетика алкоголиза этилстеарата цетиловым спиртом при различных температурах с различными катализаторами

1 — 184° С, без катализатора; 2 — 184° С, цетилят натрия; 3 — 250° С, без катализатора; 4 — 123° С, серная кислота; 5 — 169° С, серная кислота; 6 — 184° С, серная кислота; 7 — 250° С, цетилят натрия

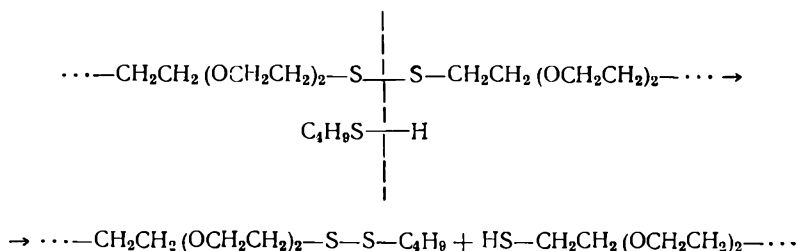


если при 183° С за 5 час. прореагировало лишь 12,2% исходных веществ, то при 250° С за это же время их вступило в реакцию уже 36%. Еще более значительное ускорение реакции происходит в присутствии щелочных и, особенно, кислотных катализаторов: при проведении реакции при 183° С в присутствии серной кислоты (в качестве катализатора) степень превращения за 5 час. составляет уже 58%. Эти данные наглядно показывают, что алкоголиз должен играть существенную роль в процессе поликонденсации гликолей с дикарбоновыми кислотами.

В литературе имеются указания и о возможности протекания «глицеролиза», как можно назвать процесс алкоголиза полиэфира под влиянием глицерина [110].

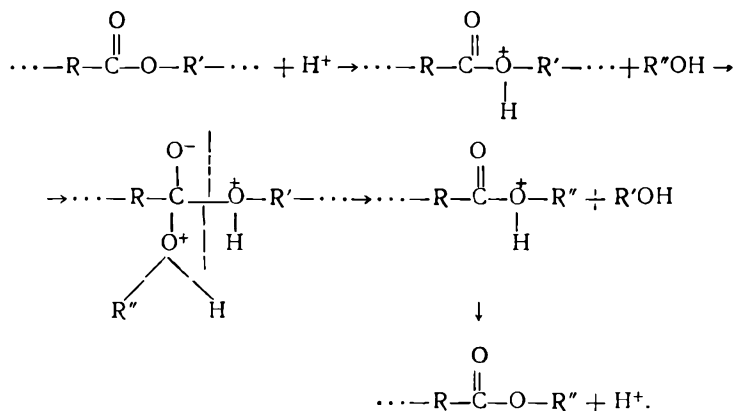
Вихтерле и Экснер [111] показали, что при взаимодействии ацетамида с этиловым спиртом амидная связь также способна к алкоголизу.

Интересно отметить, что реакции алкоголиза подвержены также и сульфидные связи [112]. Например, при действии бутилмеркаптана на политриэтиленгликольдисульфид происходит его деструкция по уравнению:

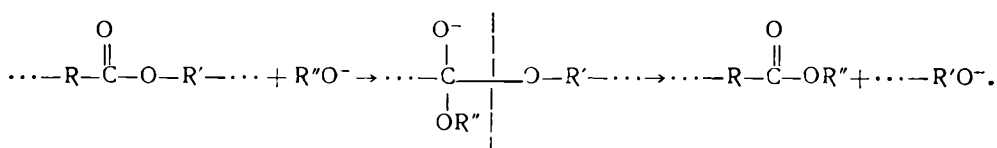


Реакция алкоголиза чувствительна к каталитическому воздействию ионов водорода или гидроксила. Механизм каталитического действия ионов водорода

можно изобразить следующей схемой:

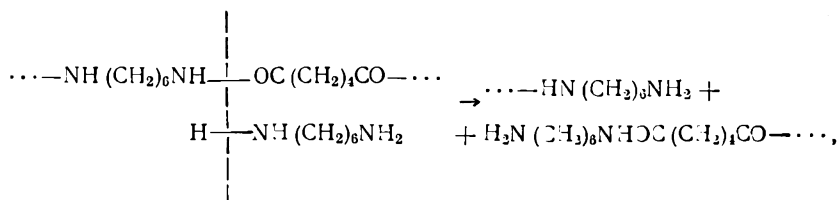


В случае щелочного катализа механизм реакции можно представить следующим образом:



#### Аминолиз

Полиамиды и полиэфиры способны претерпевать и реакцию аминолиза при действии на них соединений, содержащих аминогруппы. Впервые на полиаидах эта реакция была обнаружена Коршаком и Замятиной [41], которые исследовали ее на примере взаимодействия полигексаметиленадипинамида с гексаметилендиамином. Гексаметилендиамин брались в различных количествах. Реакция выражается следующим уравнением:

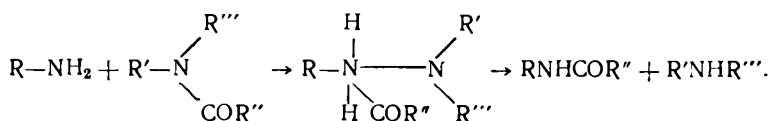


т. е. эта реакция представляет собой процесс переамидирования.

Как видно из рис. 23, на котором представлена зависимость молекулярного веса полиамида от количества гексаметилендиамина в реакционной среде, степень деструкции полиамида увеличивается с увеличением количества деструктирующего агента. Причем наиболее эффективными опять-таки оказываются небольшие количества гексаметилендиамина.

Можно полагать, что механизм переамидирования под действием на полиамид диамина аналогичен тому, который имеет место при взаимодействии амидов кислот с аминами.

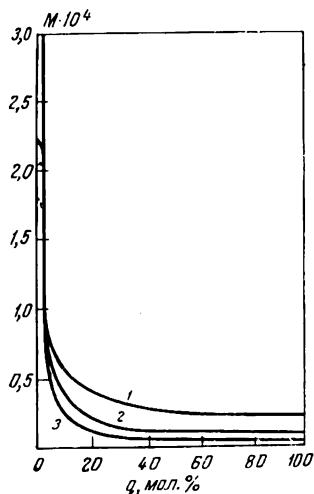
Порай-Кошиц [113] считает, что механизм этой реакции может быть изображен такой схемой:



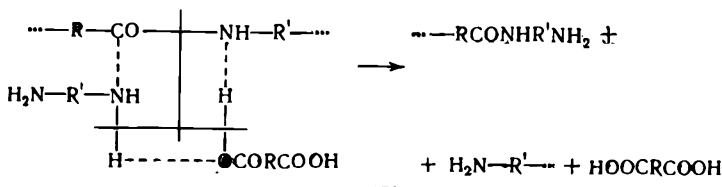


Коршак, Фрунзе и Лу И-нань [103] для объяснения механизма деструкции полиамида под действием диамина при каталитическом влиянии дикарбоновой кислоты (роль последней могут играть и концевые карбоксильные группы

**Рис. 23.** Изменение молекулярного веса полигексаметиленадипинамида при аминоллизе его гексаметилендиамином  
1 — молекулярный вес по вязкости; 2 — молекулярный вес по концевым группам; 3 — вычисленный молекулярный вес.  $q$  — количество гексаметилендиамина

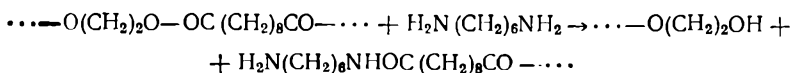


другой полиамидной цепи) предположили, что этот процесс протекает через промежуточную стадию образования лабильных циклов за счет водородных связей, как это выражено в следующем уравнении:

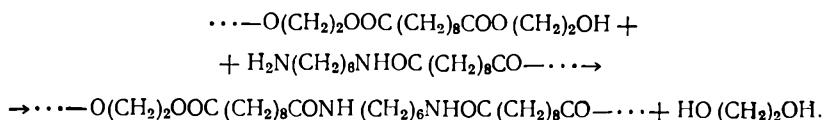


Своеобразно протекает аминолиз полиэфиров. При действии на полиэфиры диаминов в определенных условиях проведения процесса реакция аминоллиза играет не деструктивную, а синтетическую роль, приводя к образованию полиамидоэфира и даже полиамида. Коршак, Фрунзе и Петрова [114], исследовавшие взаимодействие полиэтиленсебацата с гексаметилендиамином, взятым в количестве 0,1—1 моля на моль полиэфира, показали, что глубина аминоллиза зависит от количества взятого в реакцию диамина. Согласно им, при действии на полиэфир диамина образование полиамидоэфира протекает в две стадии.

Вначале элементарной реакцией является разрыв сложноэфирной связи аминогруппой:

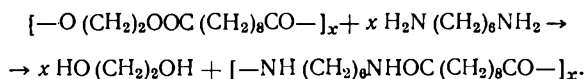


с образованием большего или меньшего (в зависимости от количества гексаметилендиамина) количества осколков, имеющих на концах цепи гидроксильные или аминные группы. Эти осколки затем уже реагируют друг с другом, образуя конечную макромолекулу:



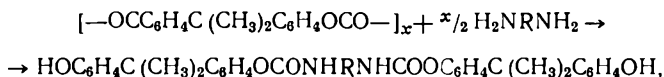
При больших количествах гексаметилендиамина (один моль на основное звено полиэфира) вытесняется весь этиленгликоль и образуется полигексаметилен-

себацинамид:



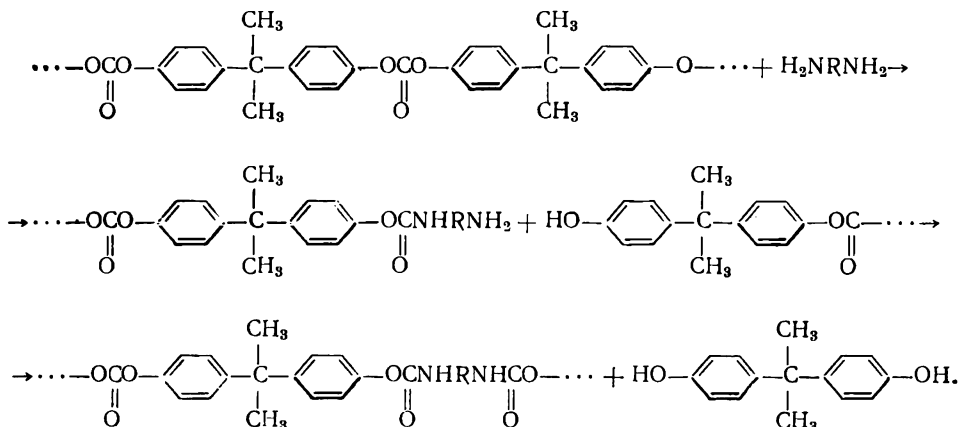
Конечно, успешное протекание такого процесса возможно лишь в определенных условиях. Проведение реакции при повышенной температуре с применением на последней стадии даже прогревания реакционной смеси в вакууме способствует удалению из реакционной среды этиленгликоля и смещению равновесия в сторону образования полиамида.

На аминолиз полиэфиров большое влияние оказывает и строение исходного полиэфира. Фолди и Кемпбелл [115] нашли, что аминолиз поликарбонатов при комнатной температуре в течение 10 мин. такими диаминами, как этилендиамин, гексаметилендиамин, гидразин, пиперазин, *п*-ксилилендиамин и т. д., сопровождается деструкцией поликарбоната:



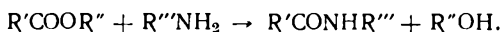
причем склонность к деструкции поликарбоната возрастает с увеличением количества взятого в реакцию диамина.

Основываясь на приведенных выше результатах аминолиза полиэтиленсебацината гексаметилендиамином, казалось, можно было все же ожидать, что деструктирующее действие диамина на поликарбонат будет подавлено проведением процесса при повышенной температуре и большей продолжительностью реакции, т. е. в результате аминолиза поликарбоната будет образовываться полиамидоэфир за счет вытеснения *бис*-фенола поликарбоната диамином:



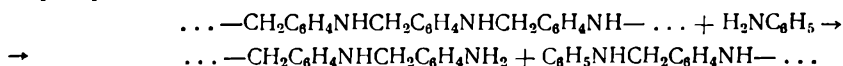
Однако успешно осуществить этот процесс не удалось: во всех случаях наблюдалось образование полимера лишь невысокого молекулярного веса, т. е. преобладающим оказывался процесс деструкции, а не синтеза [116].

Способность полиэфиров к деструктивной реакции аминолиза под действием аммиака и аминов [117—124] часто используется как метод анализа полиэфиров. Разрушение полиэфиров этим способом дает возможность выделить и количественно определить содержащиеся в их составе кислоты в форме амидов или их производных по реакции:



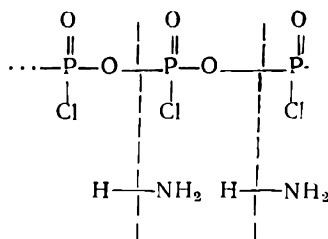
Полиэтилентерефталат, например, оказался очень чувствительным к действию гидразина [122]. Полная деструкция этого полиэфира в 2%-ном растворе гидразина в бутиловом спирте происходит при 100°С за 60 мин., а в 10%-ном растворе — за 5 мин.

Аминолизу подвержен также и анилино-формальдегидный полимер, например, при действии на него анилина [125]:



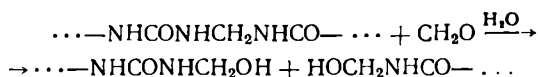
Особенно энергично эта деструкция происходит в присутствии кислот.

Имеются сведения и об аминолизе такого неорганического полимера, как полифосфорилхлорид [126], который под действием аммиака образует диамидофосфат. Образование диамидофосфата, выделенного в форме аммонийдиамидофосфата, можно объяснить только расщеплением связи  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ — полифосфонилхлоридной макромолекулы по схеме:



### Формолиз

Деструктирующим агентом может являться и формальдегид. Петров [127] нашел, что мочевино-формальдегидный полимер при нагревании до  $90-95^\circ\text{C}$  с формалином переходит в растворимое состояние. Вероятно, причина этого явления лежит в деструктивном процессе *формолиза*, протекающего по такой схеме:



Поскольку можно допустить, что активным является гидрат формальдегида, т. е. метиленгликоль  $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ , этот процесс можно рассматривать и как частный случай реакции алкоголиза.

### Сульфидолиз

Полисульфиды содержат в своей макромолекуле дисульфидные связи, и поэтому они способны под действием дисульфидов претерпевать деструктивные реакции, которые в общем виде можно представить следующим уравнением:



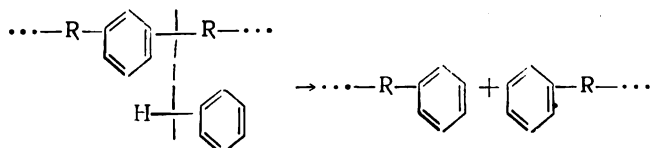
По аналогии с рассмотренными выше реакциями ацидолиза, алкоголиза, аминолиза и т. п. этот тип взаимодействия целесообразно назвать *сульфидолизом*.

Подобный тип взаимодействия был исследован Бертоцци с сотр. [112] на примере реакций политриэтиленгликольдисульфида с бутилдисульфидом, бутилсульфидом и бутилмеркаптаном в водной дисперсии при  $70^\circ\text{C}$  в присутствии дисульфида натрия. Оказалось, что в этих условиях все перечисленные низкомолекулярные агенты вызывают значительное уменьшение молекулярного веса исходного полисульфида, что несомненно указывает на то, что дисульфидные связи полимера весьма чувствительны к действию этих агентов в присутствии дисульфида натрия. Поскольку в присутствии дисульфида натрия все три деструктирующих агента существуют как бутилдисульфид или могут быть превращены в него, авторы полагают, что общей реакцией в рассматриваемых случаях по существу будет реакция бутилдисульфида с высокомолекулярным полисульфидом, протекающая с образованием низкомолекулярного полимера, содержащего концевые бутильные группы. Вместе с тем известно, что сульфид

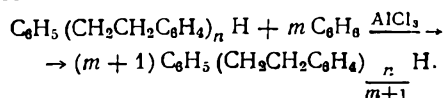
натрия может превращать дисульфиды в меркаптаны [112, 128], т. е. бутил-дисульфид может превратиться, хотя бы частично, в натриевую соль бутилмеркаптана. То обстоятельство, что Бертоцци с сотрудниками удалось установить, что бутилмеркаптан реагирует с полисульфидом даже в отсутствие дисульфида натрия, позволяет также считать, что, возможно, в этих реакциях для осуществления взаимодействия необходим именно меркаптан, а не дисульфид.

### Арилолиз

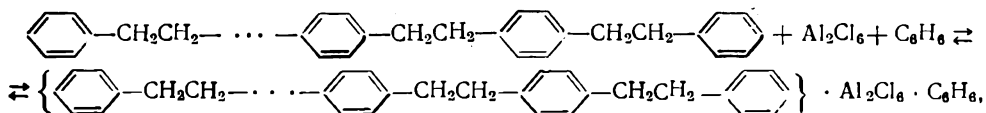
Под *арилолизом* мы будем понимать обменную деструктивную реакцию полиариленалкилов под действием ароматических углеводородов, протекающую иногда без катализаторов, а чаще в присутствии катализаторов Фриделя — Крафта. Схема этой реакции следующая:



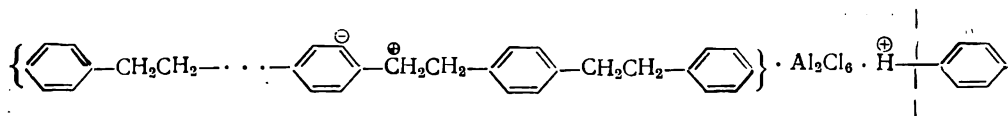
Данный тип деструкции карбоцепных высокомолекулярных соединений на ряде примеров был обнаружен и исследован Колесниковым и Коршаком с сотр. [129—133]. Так, полифениленэтил в присутствии хлористого алюминия деструктируется бензолом. В общем виде этот процесс можно изобразить следующим уравнением:



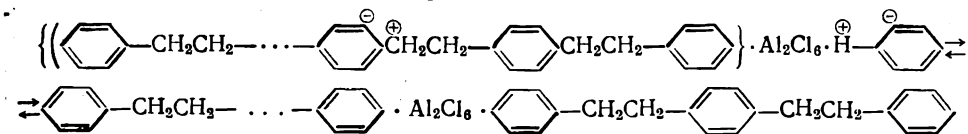
При действии бензола на полифениленэтил (в присутствии хлористого алюминия) вначале образуется комплекс полифениленэтила, бензола и хлористого алюминия:



в котором под влиянием хлористого алюминия происходит поляризация связей:



и затем уже взаимодействие поляризованных молекул [129]:



Изучение основных закономерностей этого процесса [131] показало, что глубина деструкции при постоянном соотношении реагирующих веществ и постоянном количестве хлористого алюминия зависит от продолжительности реакции. С увеличением продолжительности реакции, как можно видеть из данных табл. II, выход полифениленэтила и его молекулярный вес уменьшаются. Выход и молекулярный вес полифениленэтила, подвергнутого деструктирующей

шему действию бензола, также уменьшаются и при увеличении в реакционной среде количества деструктирующего агента (см. табл. 12). Причем наибольшее понижение молекулярного веса наблюдается уже при действии сравни-

**Т а б л и ц а 11**  
**Кинетика деструкции полифениленэтила бензолом**

Продолжительность реакции, час.	Выход полимера, % от исходного	Мол. вес
0	100	3860
1	91	3310
2	78	1820
3	50	1720
5	25	1650
7	28	1280

тельно небольших количеств бензола. Таким образом, общая картина реакции деструкции — арилолиза такая же, как и рассмотренная ранее для других видов химической деструкции.

**Т а б л и ц а 12**  
**Зависимость деструкции полифениленэтила от количества бензола**

Соотношение бензол : полимер (весовое)	Выход полимера, % от исходного	Мол. вес
0,00	100	3860
0,88	70	2420
2,2	40	2070
4,4	27	2140
8,8	25	1650

На глубину деструкции полифениленэтила бензолом оказывает влияние и количество взятого в реакцию катализатора. Как можно видеть из данных, приведенных в табл. 13, с увеличением в системе количества хлористого алюминия деструкция углубляется, что проявляется в понижении молекулярного веса полифениленэтила. Это объясняется тем, что при увеличении количества хлористого алюминия растет концентрация тройного комплекса и увеличивается число центров деструкции, что и приводит к образованию более низкомолекулярного полимера.

Аналогичная картина химической деструкции была обнаружена и для других видов полиариленалкилов. Например, полихлорфениленэтил деструкти-

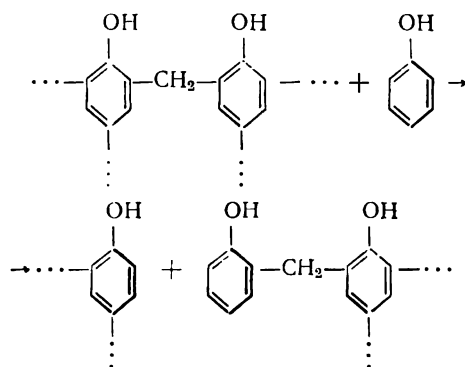
**Т а б л и ц а 13**  
**Зависимость деструкции полифениленэтила от количества хлористого алюминия**

Соотношение хлористый алюминий : полимер (весовое)	Выход полимера, % от исходного	Мол. вес
0,0	100	4070
0,1	73	3660
0,2	75	3190
0,4	50	1780
0,5	17,5	1420

руется в присутствии хлористого алюминия как хлорбензолом, так и бензолом [132], а полифторфениленэтил — фторбензолом [133]. Причем на глубину этих деструктивных процессов, как и в случае деструкции полифениленэтила бензолом, большое влияние оказывают соотношение исходных веществ, концентрация катализатора и продолжительность реакции.

Обобщая рассмотренные выше данные, следует подчеркнуть, что деструктивные реакции арилолиза играют большую роль в процессе синтеза полимеров реакцией полиарилирования, так как в этом процессе, как и в других разновидностях поликонденсации, образующийся полимер оказывается чувствительным к исходным веществам и веществам, близким к ним по химической природе.

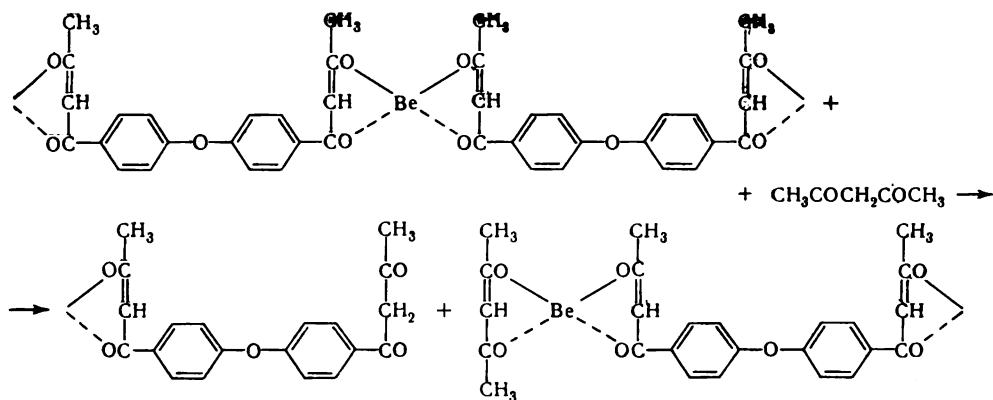
Одним из видов арилолиза является деструкция фенол-формальдегидных полимеров под действием фенола. При нагревании фенол-формальдегидных полимеров в стадии резолов (стадия С) с фенолами происходит их превращение в новолак [134] (плавкую и растворимую смолу). Вероятный механизм этого превращения состоит в расщеплении относительно лабильных связей в молекуле резола под влиянием подвижных атомов водорода молекулы фенола по схеме:



Здесь мы имеем сравнительно редкий случай реакции расщепления углерод-углеродной связи в отсутствие катализаторов. Необходимость в последних отпадает вследствие достаточной подвижности реагирующих связей в исходных молекулах.

### Кетолиз

Недавно на примере координационного полимера 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилового эфира и бериллия было установлено, что этот тип координационных полимеров способен подвергаться деструкции ацетилацетоном — низкомолекулярным продуктом поликоординации 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилового эфира и ацетилацетоната бериллия:



При нагревании координационного полимера 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилового эфира и бериллия с ацетилацетоном, взятым в количестве 10 молей на моль повторяющейся единицы полимера, координационный полимер был практически полностью разрушен, в результате чего приблизительно с 87% -ным выходом был выделен исходный лиганд—4,4'-бис-(ацетоацетил)дифениловый эфир [135, 136].

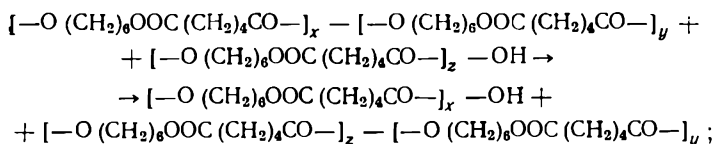
По аналогии с рассмотренными выше реакциями ацидолиза, алкоголиза, аминоллиза, формолиза и т. д. этот тип деструктивного взаимодействия, поскольку деструктирующим агентом в нем является кетон, целесообразно было бы называть *кетоллизом*. Этот процесс безусловно должен играть большую роль в поликоординации, которая, как будет показано ниже, является одним из примеров равновесной поликонденсации.

### Обменные реакции по промежуточным звеньям

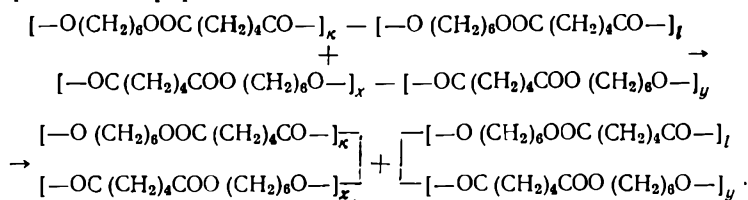
Приведенные примеры деструктивных реакций полимеров, в которых активным реагентом является исходное вещество, показывают, что подобные превращения возможны под влиянием любого химически идентичного им вещества, как мономерного, так и полимерного. Причем деструктивное превращение в последнем случае может происходить как за счет химически активных концевых групп полимерных цепей, так и за счет взаимодействия между полимерными цепями по промежуточным звеньям. Ниже мы остановимся на закономерностях этих процессов в некоторых классах высокомолекулярных соединений, синтезируемых поликонденсацией.

**Полиэфиры.** Деструкция полиэфиров может происходить при нагревании их с низкомолекулярными сложными эфирами, а также и с полиэфирами (аналогичного или другого химического строения), имеющими лишь более низкий молекулярный вес. Реакция обмена цепей в последнем случае протекает по одному из следующих уравнений:

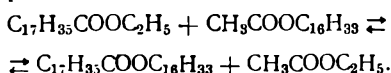
1) по концевым группам, тогда она аналогична гликолизу, ацидолизу и г. п.:



2) по средним звеньям цепей по типу реакции перезэтерификации, которую называют реакцией эфиrolиза:



Кинетику эфиrolиза весьма трудно исследовать непосредственно на полиэфирах. Однако, поскольку в элементарном акте реакции эфиrolиза полиэфиры участвуют лишь две сложноэфирные связи, известное представление о подверженности полиэфиров этому взаимодействию, по-видимому, можно получить из данных по кинетике эфиrolиза двух различных низкомолекулярных сложных эфиров. Такое исследование и было выполнено на примере модельного взаимодействия этилстеарата с цетилацетатом. Реакция протекает по уравнению:



Реакция изучалась при температурах 122, 168, 183 и 250°С в присутствии серной кислоты, щелочи, а также без катализатора [33].

Из рис. 24 видно, что даже в отсутствие катализатора при 250° С происходит обмен на 15,5%. В присутствии же щелочных и особенно кислых катализаторов процесс происходит значительно быстрее и глубже. При проведении реакции в присутствии серной кислоты, взятой в количестве 1% от веса этилстеарата, при 183° С реакция протекает на 54,5%. Значительному ускорению процесса

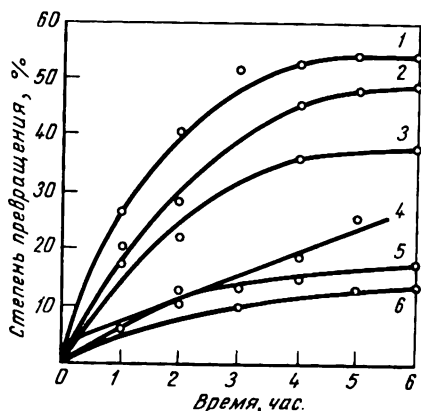
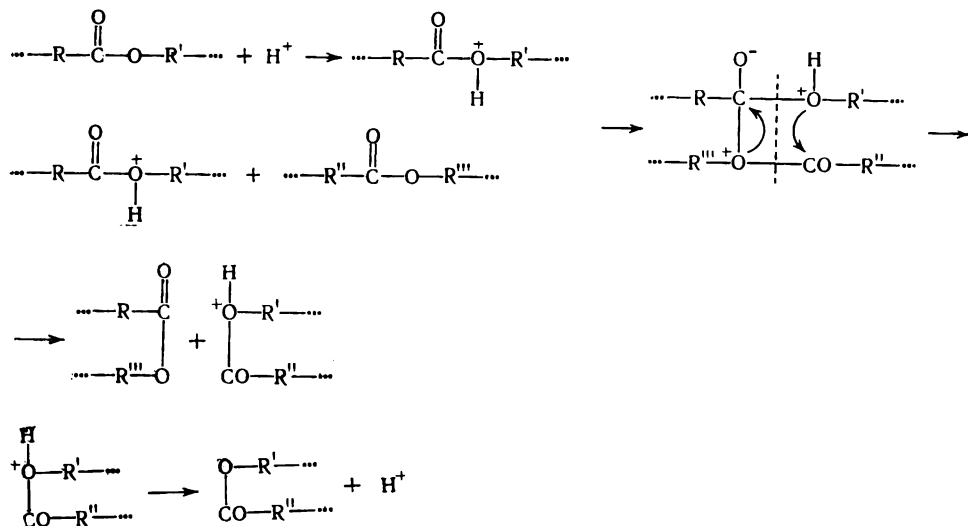


Рис. 24. Кинетика эфирилиза этилстеарата этилацетатом при различных температурах и различных катализаторах:

1 — 184° С,  $H_2SO_4$ ; 2 — 169° С,  $H_2SO_4$ ;  
3 — 123° С,  $H_2SO_4$ ; 4 — 184° С,  $KOH$ ;  
5 — 250°, без катализатора; 6 —  
184° С, без катализатора

способствует и повышение температуры реакции. Из этих данных можно заключить, что обменная реакция между эфирными связями должна играть большую роль и в процессе полиэстерификации, так как этот процесс проводится, как правило, при повышенной температуре и часто в присутствии катализатора.

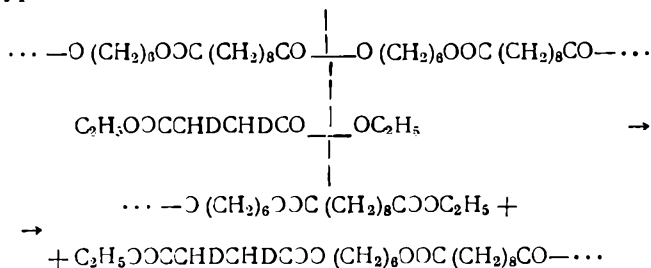
Механизм реакции обмена за счет концевых групп макромолекул аналогичен изложенному выше для ацидолиза и алкоголиза (см. стр. 59,64). Для реакции же эфирилиза, протекающей за счет сложноэфирных групп, механизм превращения в присутствии кислых катализаторов можно представить следующим образом:



Прямое экспериментальное доказательство наличия обменных реакций, протекающих в поликонденсационном процессе за счет реакции эфирилиза, было получено Курсановым, Коршаком и Виноградовой [137] при помощи специального метода, основанного на использовании соединений с меченым атомом — тяжелым изотопом водорода. В качестве такого соединения был использован диэтиловый эфир 2,3-дидейтероянтарной кислоты; изучалась реакция этого эфира с полигексаметиленсебагинатом. Присутствие в полиэфире дейтерия после взаимодействия его с диэтиловым эфиром 2,3-дидейтероянтарной кис-

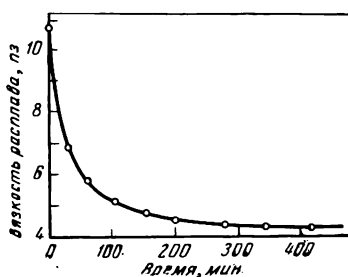


лоты однозначно доказало существование реакции эфироллиза, протекающей по следующему уравнению:



Как было отмечено выше, деструктивные реакции между полиэфирными молекулами могут происходить и при нагревании полиэфиров разного молекулярного веса. За протеканием такого процесса удобно следить по изменению вязкости расплава или вязкости раствора исходной смеси полиэфиров разного молекулярного веса.

**Рис. 25.** Изменение вязкости расплава смеси двух образцов полидекаметиленадипinata разного молекулярного веса в процессе нагревания ее при 109°С в присутствии *n*-толуол-сульфокислоты в качестве катализатора



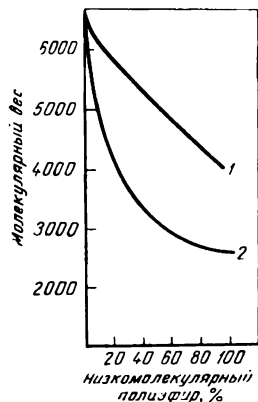
Флори [9,60] с целью экспериментального изучения обменного взаимодействия между полимерными молекулами исследовал изменение вязкости расплава смеси двух образцов полидекаметиленадипината разного молекулярного веса: 6200 (42,4%) и 1860 (57,6%), в процессе нагрева их при 109°С в присутствии *n*-толуолсульфокислоты в качестве катализатора. Как видно из рис. 25, в начале нагревания наблюдается быстрое уменьшение вязкости расплава, которая затем достигает постоянного значения и остается уже практически неизменной. Это несомненно доказывает, что при нагревании двух образцов полиэфира разного молекулярного веса происходит деструкция высокомолекулярного образца низкомолекулярным. В результате этой деструкции количество более длинных полимерных молекул резко уменьшается, вызывая тем самым значительное уменьшение вязкости. Этот процесс и наблюдается до тех пор, пока в системе не окончится «выравнивание» длины различных полимерных цепей и не установится равновесие.

Аналогичная картина выравнивания молекулярного веса полиэфира, как можно видеть ниже:

Продолжительность нагревания, часы	Мол. вес (по вязкости)	Продолжительность нагревания, часы	Мол. вес (по вязкости)
0	4050	14	2650
3	3750	20	2660
6	3480	35	2590
9	3300		

наблюдалась и при нагревании при 150°С двух образцов полигексаметиленсебадината разного молекулярного веса: 6600 и 1500, взятых в весовом отношении 1 : 1 [138]. Эти данные наглядно показывают, что между низкомолекулярным и высокомолекулярным полиэфирами существует обменное взаимодействие, причем равновесие при 150°С практически устанавливается за 14 час. После этого изменение молекулярного веса весьма невелико даже при дальнейшем нагревании реакционной смеси еще в течение 20 час. То, что этот процесс по

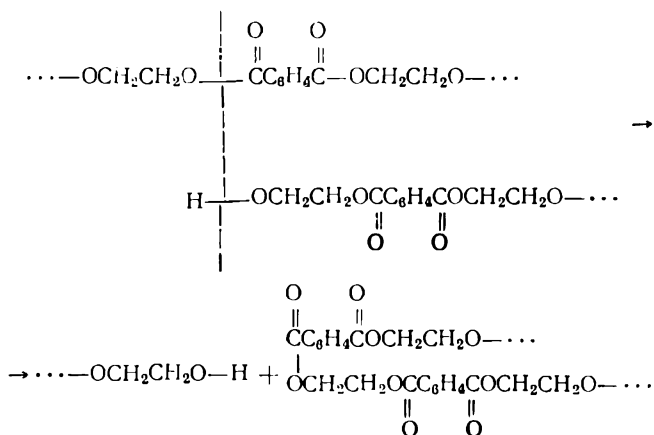
своему характеру является деструктивным, легко заметить из рис. 26, показывающего, что уменьшение молекулярного веса смеси двух полиэфиров после нагревания происходит в значительно большей степени, чем в результате простой добавки более низкомолекулярного полиэфира. Причем при деструктивном обменном взаимодействии двух полиэфиров также наиболее эффективным является первое сравнительно небольшое количество деструктирующего агента.



**Рис. 26.** Изменение молекулярного веса полигексаметиленсебацата под действием добавки различных количеств низкомолекулярного полиэфира  
1 — до нагревания; 2 — после нагревания

Деструктивное обменное взаимодействие между полиэфирными цепями будет протекать и при нагревании одного и того же образца полиэфира, если он достаточно полидисперсен, т. е. содержит в своем составе наряду с цепями более высокого молекулярного веса и какое-то количество более коротких полимерных цепей. В частности, нагревание при  $270^{\circ}\text{C}$  поликарбоната 4,4'-диоксифенил-2,2-пропана, полученного межфазной поликонденсацией и вследствие этого довольно полидисперсного, уже в первые десять минут приводит к уменьшению молекулярного веса с 61 700 до 58 900, а через час — до 28 200, т. е. более чем в два раза. Поскольку при этом термическая деструкция полимера отсутствовала, такое уменьшение молекулярного веса поликарбоната в процессе его прогревания объяснимо лишь процессами межмолекулярной перегэтерификации [109].

Безусловно, скорость обменных реакций будет в значительной мере определяться условиями их проведения и в первую очередь температурой реакции. Чэлла [139] исследовал кинетику обменного взаимодействия на примере полиэтилентерефталата:



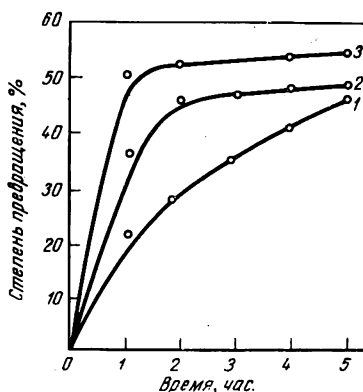
Он назвал этот тип перегэтерификации «реакция перераспределения» и нашел, что при  $223$  и  $254^{\circ}\text{C}$  константы скорости реакции перераспределения составляют  $1,9 \cdot 10^{-2}$  и  $12 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{час}^{-2}$ , соответственно, т. е. являются величинами того же порядка, что и константы скорости поликонденсации. Интересно, что благодаря более высокой энергии активации реакции перераспределения ( $31 \text{ ккал/моль}$  против  $23 \text{ ккал/моль}$  для поликонденсации) при высоких температурах (например, при  $280^{\circ}\text{C}$ ), характерных для синтеза полиэтилентерефталата на последних стадиях проведения процесса, константа скорости перераспределения превышает константу скорости поликонденсации. Это наглядно показывает, какую большую роль может играть обменное взаимодействие между полимерными цепями. Протекая при высоких температурах

со скоростью, соизмеримой со скоростью поликонденсационного процесса, обменное взаимодействие между полимерными цепями будет способствовать быстрейшему достижению равновесного состояния и усреднению молекулярного веса образуемого полимера.

Подверженность макромолекул полиэфиров реакциям межцепного обмена при нагревании в определенных условиях особенно четко проявляется при взаимодействии друг с другом нескольких полиэфиров различного химического строения и приводит к образованию химически новых смешанных полиэфиров.

**Рис. 27.** Кинетика модельных реакций (температура реакции 168° С, катализатор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

1 — эфироллиз; 2 — алкоголиз;  
3 — ацидолиз

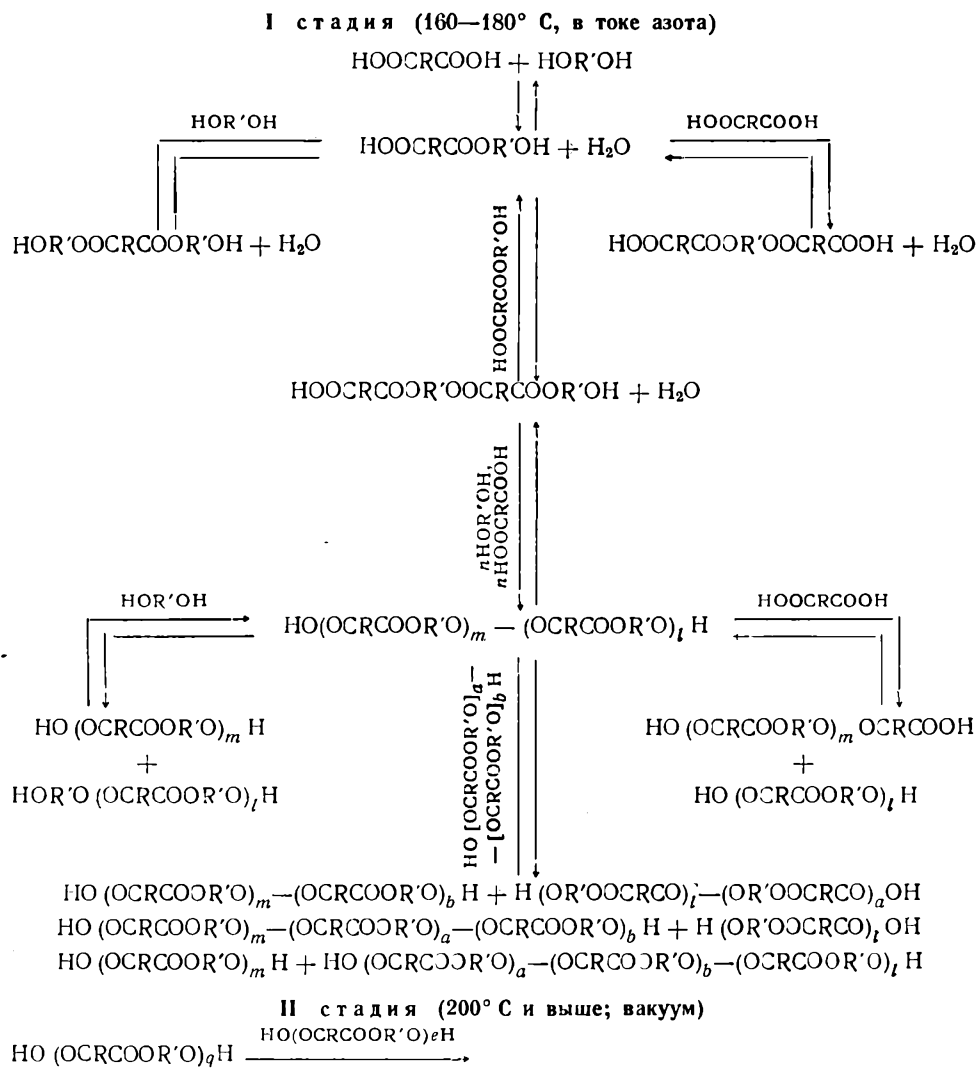


Однако, поскольку основные работы в этом направлении, как в области полиэфиров, так и других высокомолекулярных соединений, посвящены выявлению синтетических возможностей межцепного обмена, а не его деструктивной роли, мы остановимся на рассмотрении этого вопроса ниже, в специальном разделе.

Возвращаясь же к роли деструктивных реакций в процессе полиэтерификации, следует еще раз подчеркнуть, что сами продукты поликонденсации являются активными деструктирующими агентами по отношению друг к другу. При этом, очевидно, их активность будет мало уменьшаться с ростом молекулы, и нужно ожидать, что продукты всех ступеней поликонденсации будут активными веществами. Наличие деструктивных процессов заставляет теперь рассматривать процесс поликонденсации вообще и процесс полиэтерификации в частности как весьма сложную систему обменных равновесных синтетических и деструктивных реакций [46, 49, 140]. В качестве иллюстрации этого приводится общая схема поликонденсационного равновесия для поликонденсации этиленгликоля с адипиновой кислотой [29, 141] (см. стр. 80).

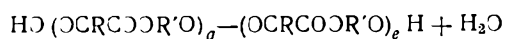
Используя данные, полученные при изучении кинетики модельных реакций ацидолиза, алкоголиза и эфироллиза, которые уже были нами рассмотрены выше, можно сделать сравнительное заключение о роли этих обменных реакций в процессе полиэтерификации на основании сравнения их относительных скоростей (см. рис. 27) [141].

В процессе полиэтерификации на первой стадии протекания процесса (час-два) преобладающей из деструктивных реакций будет реакция ацидолиза, так как она обладает наибольшей скоростью, с меньшей скоростью идет реакция алкоголиза и еще меньшей — реакция эфироллиза. Однако по мере протекания полиэтерификации, особенно в присутствии кислого катализатора, происходит уравнивание скоростей обменных реакций, а вместе с тем — и их роли в поликонденсационном процессе. На первой стадии процесса (см. общую схему) в токе азота при сравнительно невысоких температурах (160—180° С) обменные реакции играют деструктивную роль, приводя к разрыву полимерной молекулы на более короткие части. На второй стадии при нагревании реакционной смеси в вакууме при более высокой температуре (200° С и выше) наряду с деструктивной ролью реакции перезетерификации (алкоголиза и ацидолиза) будут играть

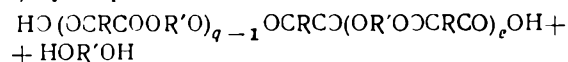


*Синтез*

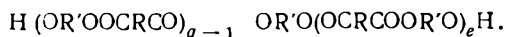
а) путем реакции полиэтерификации:



б) путем реакции алкоголиза:

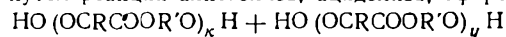


в) путем реакции ацидолиза:

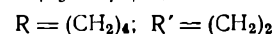


*Деструкция*

путем реакций алкоголиза, ацидолиза, эфиринолиза:



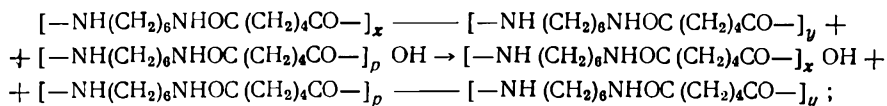
$$x + y = q + e;$$



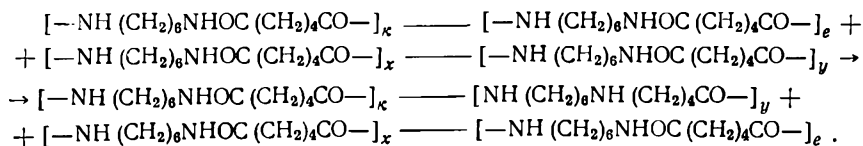
и синтетическую роль, так как при взаимодействии двух полимерных молекул выделяются молекулы гликоля или кислоты. Реакция же эфироллиза синтетической роли не играет, так как при поликонденсации дикарбоновых кислот и гликолей указанная реакция не приводит к выделению летучего сложного эфира, удаление которого обеспечило бы смещение равновесия в сторону полимерной молекулы. Поэтому реакции эфироллиза в таком поликонденсационном процессе принадлежит лишь деструктивная роль.

**Полиамиды.** Подобно полиэфирам, деструкция полиамидов может происходить при нагревании их с низкомолекулярными амидами, а также с полиамидами, имеющими более низкий молекулярный вес. В последнем случае реакция может протекать двояко:

1) по концевым группам, тогда она аналогична ацидолизу, аминолизу и т. п.



2) по средним звеньям цепей, по типу реакции переамидирования, которую называют амидолизом:



В литературе описаны как реакции обменного взаимодействия полиамидов с низкомолекулярными амидами, так и обменные превращения самих полиамидов [103, 142—154]. Так, действие на полиамиды различного строения при 250°C избытка ацетамида вызывает деструкцию полиамидов до олигомеров [142, 143]. В частности, полигексаметиленадипинамид деструктируется ацетамидом до смеси олигомеров состава:

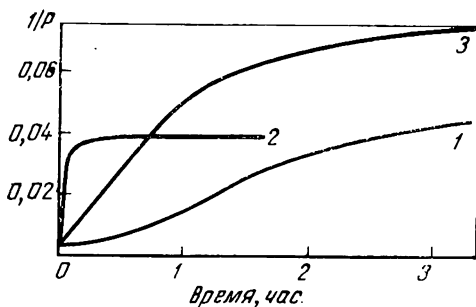


и



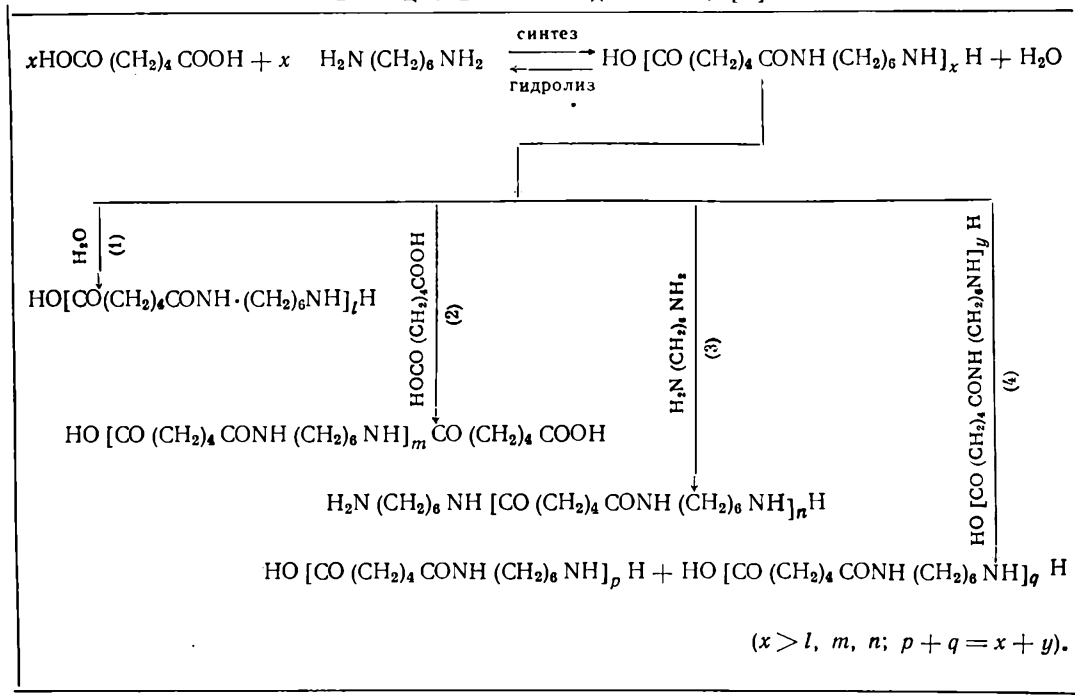
На рис. 28 представлены данные по деструкции поли-ε-капролактама под действием N, N'-диацетилгексаметилендиамина в присутствии каталитической системы из натрийкапролактама и тетраацетилгексаметилендиамина, исследованной Вихтерле с сотр. [153, 154].

**Рис. 28.** Изменение коэффициента полимеризации ( $P$ ) поли-ε-капролактама под действием N, N'-диацетилгексаметилендиамина в присутствии катализаторов натрийкапролактама (I) и тетраацетилгексаметилендиамина (II), взятых в количествах: 1—0,5 мол. % I; 2—0,5 мол. % I и 1,8 мол. % II; 3—0,5 мол. % I и 0,1 мол. % II



Надежным доказательством обменных реакций между макромолекулами полиамидов служит образование смешанных полиамидов при нагревании смеси различных гомополиамидов, наблюдавшееся и исследовавшееся на многих примерах. Например, образование смешанного полиамида при нагревании полигексаметиленсебацинамида с полигексаметиленазелаинамидом, идентичного по свойствам со смешанным полиамидом, синтезированным поликонденсацией гек-

**СХЕМА ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ  
В ПРОЦЕССЕ ПОЛИАМИДИРОВАНИЯ [48]**



саметилендиаммонийазеланната с гексаметилендиаммонийсебацинатом, несомненно доказывает, что при нагревании готовых полиамидов различного строения происходит межцепное взаимодействие этих полиамидов друг с другом, приводящее в конечном итоге к образованию смешанного полимера [144, 145]. Ниже в специальном разделе, посвященном закономерностям реакций межцепного обмена, приводящих к синтезу различных типов смешанных полимеров (см. стр. 97), мы еще вернемся к различным примерам такого типа межцепного взаимодействия у полиамидов. Здесь же подчеркнем, что из приведенных выше данных вытекает весьма важный вывод. Он заключается в том, что строение и состав макромолекул смешанных полимеров, синтезируемых равновесной поликонденсацией, на конечной стадии процесса определяются не кинетикой отдельных элементарных процессов, что характерно для совместной полимеризации винильных мономеров, а поликонденсационным равновесием и зависят от соотношения отдельных исходных компонентов.

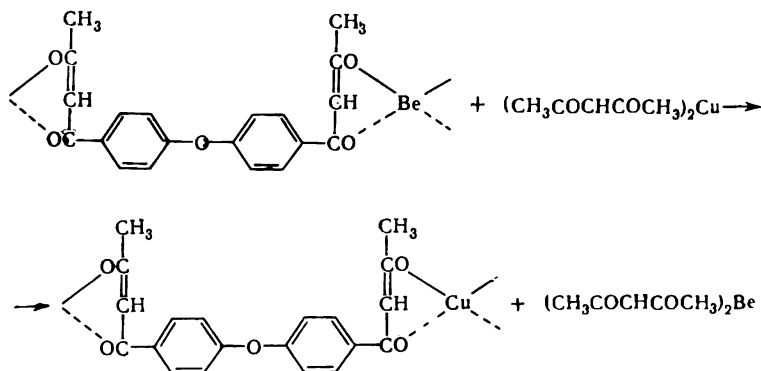
Только реакцией межцепного взаимодействия различных макромолекул полиамида между собой можно объяснить образование полиамида усредненного молекулярного веса, что наблюдали Бреслер, Коршак, Павлова и Финогенов [148] при нагревании двух фракций полиамида различного молекулярного веса.

Приведенные выше данные ясно показывают, что реакция межцепного взаимодействия, затрагивающая промежуточные звенья макромолекул, наряду с другими обменными процессами, должна играть большую роль и в процессе самой реакции полиамидирования, которая так же, как и полиэстерификация, представляет собой сложную систему различного рода равновесных реакций — «поликонденсационное равновесие». Выше приведена схема поликонденсационного равновесия реакции гексаметилендиамина с адипиновой кислотой [37, 44, 56, 86].

**Координационные полимеры.** Координационные полимеры также содержат в своей цепи связи, способные взаимодействовать не только с низкомолекуляр-

ным продуктом поликоординации и с исходными веществами, но и с веществами как низкомолекулярными, так и высокомолекулярными, близкими координационному полимеру по химической природе.

Взаимодействие координационного полимера 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида и бериллия с ацетилацетонатом меди приводит в результате обменной реакции между реагентами к образованию координационного полимера 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида и меди [135, 136]:

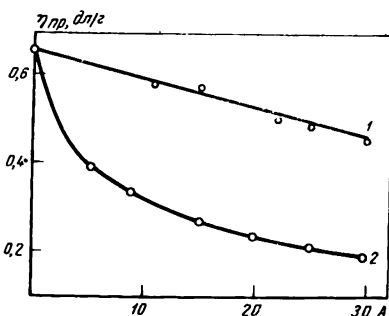


Такую реакцию, протекающую между координационными связями координационных (или хелатных) соединений, по аналогии с реакциями эфирилиза и амидолиза, мы предлагаем называть реакцией *хелатолиза*.

Обменное взаимодействие легко протекает и между различными полимерными цепями координационного полимера, причем по своему характеру оно является деструктивным. На рис. 29 представлено изменение приведенной вязкости смеси низкомолекулярного и высокомолекулярного координационного

**Рис. 29.** Зависимость приведенной вязкости смеси высокомолекулярного (ВМП) и низкомолекулярного (НМП) полимеров в диметилформамиде от их соотношения

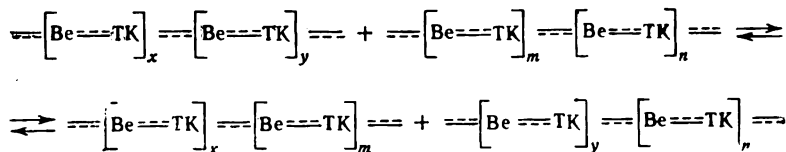
1 — до нагрева; 2 — после 6-часового нагрева в растворе при 100° С. А — содержание НМП в смеси ВМП и НМП, %



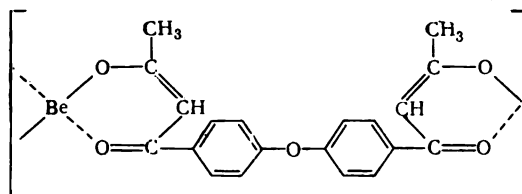
полимера 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида и бериллия ( $\eta_{\text{пр}}$  раствора низкомолекулярного полимера в диметилформамиде (ДМФА) составляло 0,08 дл/г, а высокомолекулярного 0,65 дл/г) до и после нагрева, в зависимости от содержания в смеси низкомолекулярного координационного полимера [155]. Из рисунка видно, что если уменьшение приведенной вязкости механической смеси полимеров, по мере увеличения в ней доли низкомолекулярного полимера, имеет аддитивный характер, то нагревание вызывает сильное уменьшение приведенной вязкости смеси при небольшом содержании в ней низкомолекулярного полимера.

Поскольку приведенная вязкость обоих компонентов смеси, взятых отдельно, не изменяется при нагревании в условиях опыта и учитывая то, что низкомолекулярный полимер не имел на концах цепи свободных енольных групп (был получен при избытке ацетилацетоната бериллия), можно считать, что причиной резкого уменьшения приведенной вязкости смеси полимеров после ее прогрева являются обменные реакции хелатолиза между молекулами низкомолекуляр-

ного и высокомолекулярного координационного полимера, протекающие по схеме:



где  $\cdots [\text{Be} \cdots \text{TK}] \cdots$  означает звено следующего строения:



Ниже приведены данные о глубине протекания обменных реакций между высокомолекулярным и низкомолекулярным координационными полимерами 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида и бериллия при различных температурах за одинаковый промежуток времени. Исходная приведенная вязкость смеси высокомолекулярного и низкомолекулярного полимеров в диметилформамиде (ДМФА) составляла 0,48 дЛ/г.

Температура, °С . . . . .	2,5	20	30	40	60	70	85	100
$\eta_{\text{пр}}$ в ДМФА, дЛ/г . . . . .	0,48	0,36	0,36	0,32	0,22	0,20	0,19	0,19

Приведенные данные показывают, что обменные реакции между макромолекулами внутрикомплексного полимера существуют уже при комнатной температуре, а в результате 6-часового нагревания смеси ВМП и НМП (3 : 1) при температуре выше 70°C ее приведенная вязкость становится постоянной, т. е. в смеси полимеров при этих условиях достигается равновесие.

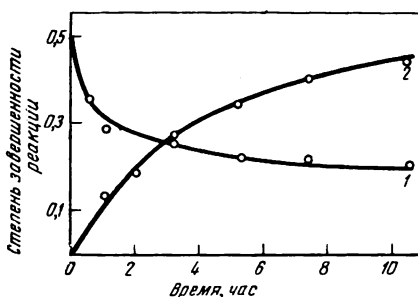


Рис. 30. Кинетика обменных реакций между высокомолекулярным и низкомолекулярным полимерами при 55°C (1) и поликоординации 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида и ацетилацетоната бериллия при 55°C (2)

Кинетика обменных реакций между высокомолекулярным и низкомолекулярным полимерами (по изменению приведенной вязкости смеси этих полимеров) при 55°C показана на рис. 30. На этом же рисунке для сравнения приведена кинетика поликоординации (в замкнутой системе) 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида и ацетилацетоната бериллия в тех же условиях. Как следует из сравнения кривых 1 и 2, молекулы исследуемого полимера взаимодействуют между собой со скоростью примерно того же порядка, что и скорость их роста в результате поликоординации исходных веществ. Это несомненно указывает на большую роль реакций обменного взаимодействия между самими полимерными цепями в процессе синтеза координационного полимера реакцией поликоординации.



Обменное взаимодействие между макромолекулами при нагревании характерно и для других классов высокомолекулярных соединений, содержащих в своих макромолекулах связи, способные к такого рода взаимодействиям. Например, Бертоцци, Давис и Фетез [112] наблюдали межцепной обмен при нагревании полисульфидов различного строения. Реакции межцепного обмена возможны и между полимерами различных классов, например между полиамидами и полиэфирами.

В частности, важное значение обменных реакций между различными типами химических групп в процессе поликонденсации было показано Коршаком, Челноковой и Дистлером [156], исследовавшими образование полиамидоэфира из разных исходных веществ. При поликонденсации моноэтаноламина с себациновой кислотой ими был получен полиамидоэфир следующего состава:



Поликонденсация же N,N'-ди-(β-оксиэтил)себацинамида с себациновой кислотой в отсутствие обменных реакций в процессе поликонденсации должна была бы привести к образованию полимера следующего строения:



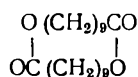
Однако исследование обоих полимеров электронографическим методом показало, что оба полимера имеют один и тот же период идентичности (17 Å), который соответствует формуле I. Превращение полимера II в I безусловно возможно лишь в результате обменных реакций, при которых отдельные звенья соединяются в том порядке, какой соответствует статистической вероятности распределения звеньев в данном случае.

Изучение закономерностей реакций межцепного обмена как в ряду одного, так и разных типов высокомолекулярных соединений представляет несомненный интерес не только потому, что позволяет полнее и глубже разобратся в сущности и своеобразии равновесных поликонденсационных процессов, но и потому, что открывает широкие синтетические возможности получения с помощью этих реакций полимеров самого разнообразного химического строения. (Ниже на этом вопросе мы еще остановимся несколько подробнее; см. стр. 97.)

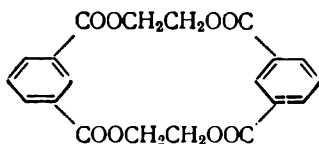
### Образование циклических макромолекул в процессе поликонденсации

Все перечисленные нами ранее типы обменных реакций помимо деструктивного влияния приводят к тому, что в продуктах равновесной поликонденсации наряду с линейными макромолекулами содержатся в большем или меньшем количестве циклические макромолекулы. Этот вопрос уже рассмотрен на стр. 29.

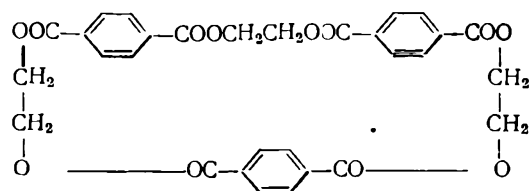
Еще Карозерс и Натта [157] в процессе получения полиэфира наблюдали образование 22-членного димерного лактона ω-оксидекановой кислоты:



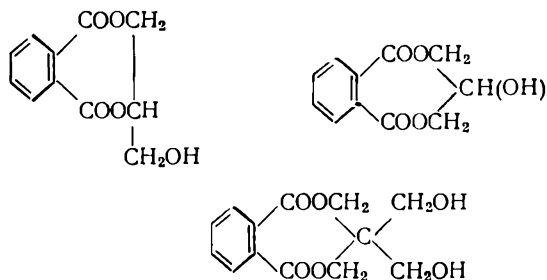
При поликонденсации этиленгликоля с изофталевой кислотой сублимируется в довольно большом количестве (10—15% от теорет.) циклический димер [158] строения



Из полиэтилентерефталата также были выделены небольшие количества циклического тримера [159]:

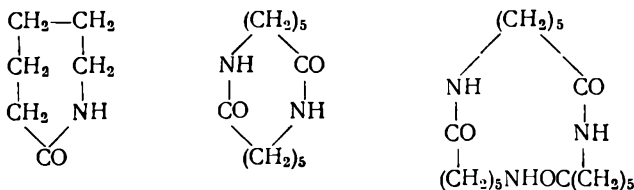


а также тетрамера и пентамера [160], а из поли-1, 4-циклогексилендиметилентерефталата — циклический тример [161]. При поликонденсации фталевого ангидрида с многоатомными спиртами возможно образование таких циклических эфиров [162, 163], как, например,

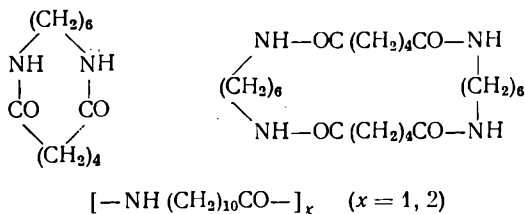


Существование циклических молекул в полиамидах было доказано в нескольких работах [164—180].

Из продуктов поликонденсации ε-аминокапроновой кислоты экстракцией были выделены продукты, содержащие в цикле 7, 14, 21 и более атомов [168]:



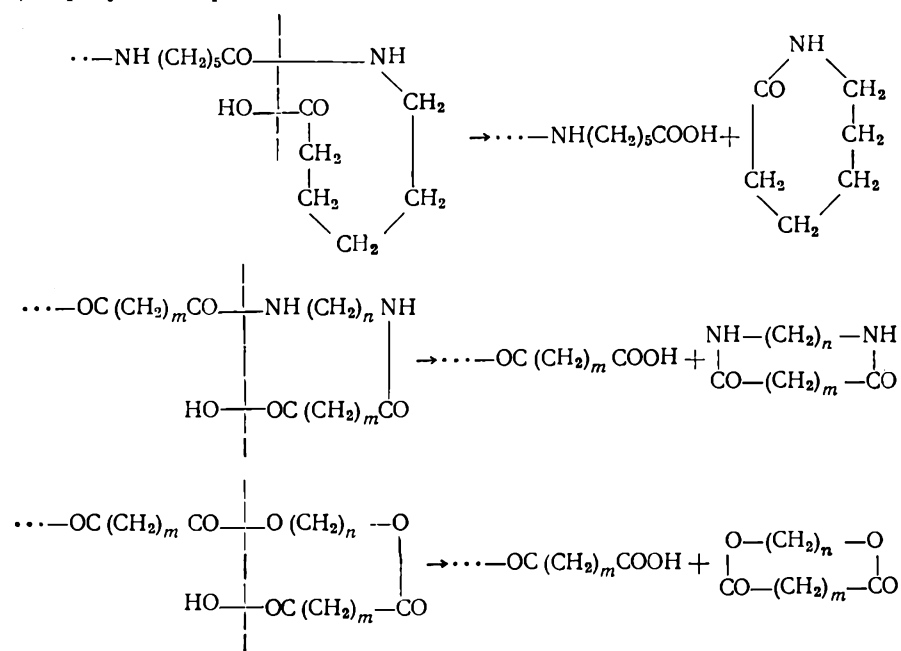
а из полигексаметиленадипинамида и полиаминоундекановой кислоты были изолированы циклические олигомеры, содержащие в цикле 14, 28 и более атомов [173—175]:



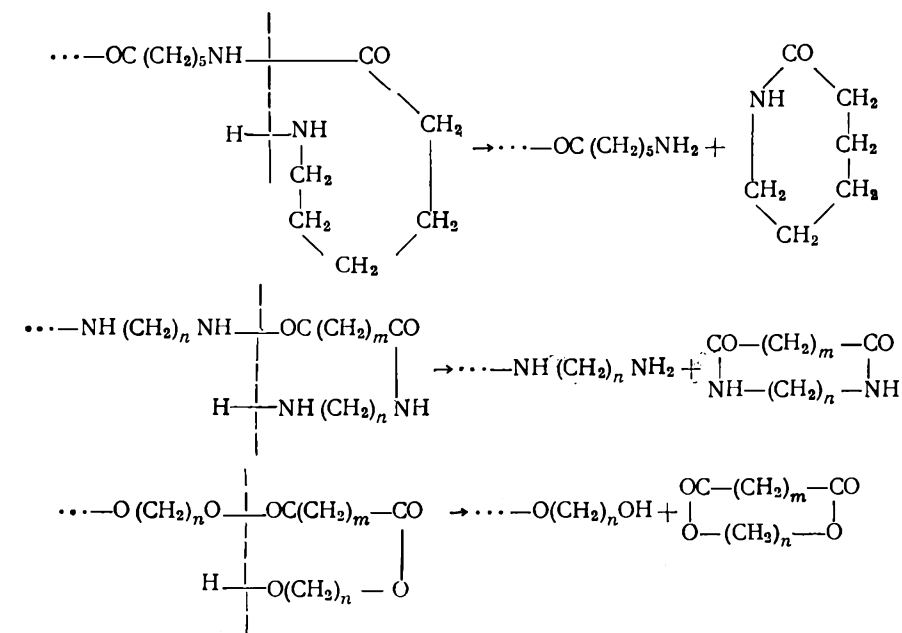
В настоящее время выделены циклы, содержащие до 63 атомов, что соответствует нонамеру [176]. Нет сомнения в том, что в полиамидах, да и других типах гетероцепных полимеров содержатся и настоящие высокомолекулярные циклические макромолекулы, однако их еще не удалось выделить лишь по чисто техническим причинам.

Образование циклов — одно из дополнительных доказательств существования обменных реакций между макромолекулами, протекающих в процессе равновесной поликонденсации. Циклы могут получаться:

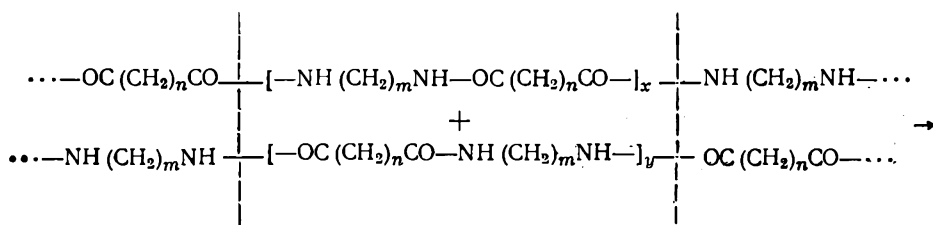
1) в результате реакции ацидолиза:

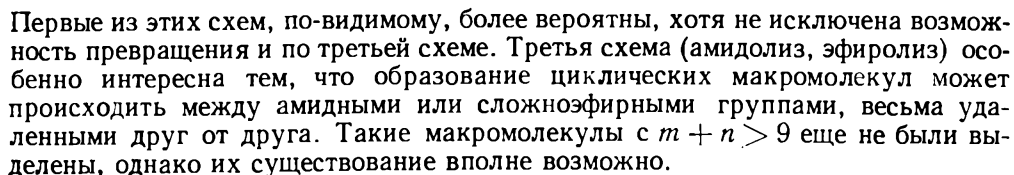


2) в результате реакции аминоллиза или алкоголиза:

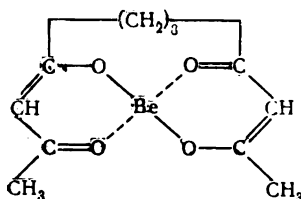


3) в результате обменной реакции амидолиза или эфиролиза:



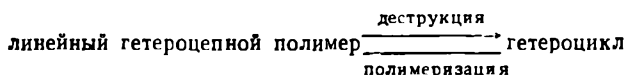


Интересный случай образования макроциклических соединений был недавно обнаружен для координационных полимеров *бис*- $\beta$ -дикетонов [4,4'-*бис*-(ацетоацетил)фениловый эфир, 4,4'-*бис*-(ацетоацетил)дифенилэтан, себацилацетон] с бериллием [181—183]. Оказалось, что эти полимеры в разбавленных растворах, благодаря необычайно легкому протеканию обменных реакций даже при невысоких температурах, способны легко деструктироваться с образованием циклических продуктов. Например, из разбавленных растворов полисебацилдиацетоната бериллия в органических растворителях с выходом до 50% был выделен макроциклический мономерный комплекс себацилдиацетона и бериллия:



Эти данные позволяют полагать, что при проведении поликоординации в растворе (а это довольно распространенный способ проведения данного процесса), если реакция проводится не в очень концентрированных растворах, наряду с ростом полимерной цепи за счет поликоординации осуществляется и деструктивный процесс превращения координационного полимера этого типа в циклические продукты (благодаря легкости протекания обменных реакций и, как следствие этого, и реакции циклизации).

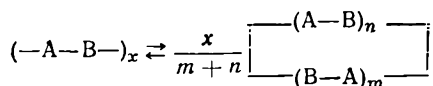
Вообще же, если рассматривать равновесие:



в растворе, то вероятность смещения равновесия в сторону образования цикла будет увеличиваться по мере разбавления системы, так как скорость бимолекулярной реакции полимеризации циклов при этом будет уменьшаться, в то время как скорость разрушения молекул полимера, являющейся чаще всего мономолекулярной реакцией, не зависит от концентрации полимера в растворе.

В настоящее время в литературе, за исключением приведенных выше данных по координационным полимерам, отсутствуют сведения о равновесии полимер — макроцикл в растворе для полимеров, полученных поликонденсацией.

Мы считаем, что есть все основания полагать, что любые гетероцепные полимеры в разбавленных растворах, в условиях, при которых возможно протекание обменных реакций между звеньями полимерных цепей, будут разрушаться с образованием макроциклических соединений:



Величина образующихся при этом циклов будет, по-видимому, определяться как термодинамическими, так и энергетическими факторами. С термодинамической точки зрения величина циклов должна быть наименьшей, так как энтропия системы при этом будет наибольшей. Энергетически же более выгодно образование наименее напряженных циклов, т. е. их величина будет зависеть от строения исходного полимера.

### Особенности деструктивных реакций

Важной особенностью рассмотренных выше деструктивных процессов является, как было отмечено Коршаком [45, 57, 184—186], то, что деструкции подвергаются в первую очередь наиболее длинные полимерные молекулы. Причем интересно, что эта особенность является общей для любого вида деструктивного процесса. Независимо от способа разрушения макромолекулы (химическая деструкция, термическая или даже механическая) большая склонность к разрыву наблюдается у наиболее длинных молекул. Общая зависимость молекулярного веса полимера от количества деструктирующего агента показана на рис. 31.

Приведем несколько примеров, подтверждающих эту закономерность. Лебедев и Коблянский [187, 188] — пионеры в области исследования закономерностей процесса деструкции — показали, что устойчивость полимеров изобутилена к нагреванию быстро падает с увеличением молекулярного веса.

Вотинов, Кобеко и Марей [189] изучили термическую деструкцию (деполимеризацию) полистирола и полиметилметакрилата при 250—450°C. Рассмотрев количественную сторону этого процесса, они пришли к выводу, что вначале происходит быстрое уменьшение степени полимеризации, так как при этом разрушаются наиболее длинные молекулы.

Голова и Иванов [190] изучили окисление целлюлозы в медноаммиачном растворе под действием кислорода воздуха и обнаружили, что степень деструкции зависит от количества кислорода в реакционном пространстве и что особенно значительное падение молекулярного веса вызывают первые небольшие порции кислорода. Такое же явление наблюдал Штаудингер [191] при ацетоллизе целлюлозы под действием уксусного ангидрида.

Коршак и Замятина [41], как уже было отмечено выше, при изучении ацидолиза и аминолиза полиамидов под действием дикарбоновых кислот или диаминов обратили внимание на то, что падение молекулярного веса полиамидов происходит непропорционально количеству деструктирующего вещества. Первые незначительные порции деструктирующего агента вызывают очень большое уменьшение молекулярного веса, а последующие, во много раз большие порции дают намного меньший эффект понижения молекулярного веса.

Подобная картина наблюдалась и при деструктивных процессах ацидолиза [43] и алкоголиза [30] полиэфиров; при деструктивном обменном взаимодей-

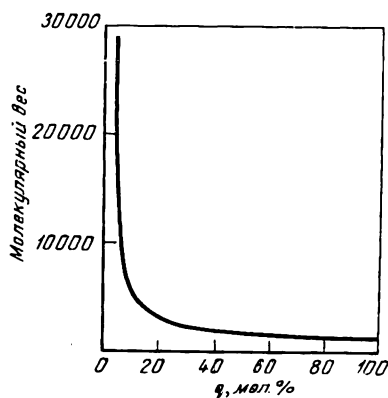


Рис. 31. Зависимость молекулярного веса полимера от количества деструктирующего агента (q)

ствии низкомолекулярных и высокомолекулярных полиэфиров [138], координационных полимеров [155]. Принципиально аналогичными были и закономерности, установленные Кнунянцем, Роговиным, Рымашевской и Хайт [192] при гидролизе поликапролактама. Однако долгое время не было объяснения этому факту. В теории деструкции, предложенной ранее Фрейденбергом [193, 194], а затем Куном [195], рассматривался лишь процесс глубокой деструкции; авторы исходили из предпосылки существования бесконечно длинных исходных молекул и неограниченного количества деструктирующего агента. Так как эта теория не учитывала молекулярного веса исходного вещества и влияния количества деструктирующего агента, она оказалась непригодной для описания деструкции на первых ее этапах.

Коршак [45, 57, 184—186] рассмотрел химическую деструкцию по достижении равновесного состояния и объяснил, почему длинные цепи в первую очередь подвержены деструкции. Если принять, что имеются условия, когда обеспечения достижение полного равновесия в процессе деструкции, то тогда степень деструкции  $C_d$  будет пропорциональна количеству деструктирующего агента. В этом случае коэффициент полимеризации  $P$  после деструкции будет функцией, зависящей от исходного коэффициента полимеризации  $\bar{f}_0$  и от количества деструктирующего агента (в молярных процентах), т. е.

$$P = f(P_0, q); \quad C_d = \frac{q}{100}.$$

Если учесть, что число связей, способных разрушаться, равно  $(P_0 - 1)$ , то число разрываемых связей составит:

$$(P_0 - 1)C_d = (P_0 - 1)\frac{q}{100}.$$

Тогда число вновь образующихся молекул будет равно:

$$\frac{(P_0 - 1)q}{100} + 1 = \frac{(P_0 - 1)q + 100}{100},$$

а коэффициент полимеризации этих молекул

$$P = P_0 \frac{100}{(P_0 - 1)q + 100} \quad (1)$$

или

$$P = \frac{P_0}{(P_0 - 1)C_d + 1}. \quad (2)$$

Отметим, что формулы (1) и (2) пригодны лишь для малых значений  $q$ .

Воспользовавшись этими формулами, можно подсчитать, как изменится коэффициент полимеризации для трех полимеров, имевших вначале коэффициенты полимеризации 100, 200 и 500. Полученные данные приведены в табл. 14 и на рис. 32.

Как следует из данных табл. 14 и рис. 32, в процессе деструкции наибольшие изменения претерпевают более высокомолекулярные соединения. Это особенно ясно видно, если сравнить величины отношений коэффициентов полимеризации на различных стадиях (см. табл. 14). Если эти отношения вначале равны соответственно 2 и 5, то затем они быстро уменьшаются и, наконец, становятся равными единице. Еще яснее это видно, если изобразить изменение отношений коэффициентов полимеризации графически (рис. 33).

На рис. 34 показаны изменения количества деструктирующего агента  $q$  (в мол. %), необходимого для уменьшения макромолекулы вдвое.

Для деструкции полимера таким количеством деструктирующего агента, при котором на каждое звено приходится одна молекула, вероятность разрыва каждой связи равна единице. Если же деструктирующего агента будет меньше, то вероятность деструкции каждой связи будет равна  $q/100$ . Для молекулы, имеющей коэффициент полимеризации, равный  $P$ , общая вероятность деструкции будет равна сумме вероятностей, приходящихся на каждую связь,

$qP/100$ . Ниже приведены вероятности деструкции молекул различной длины [184] (см. также рис. 35):

Коэффициент полимеризации . . .	10	50	100	200	500	1000	2000
Вероятность деструкции . . . . .	0,1	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	20,0

Теперь в свете этого рассмотрим, как будет изменяться фракционный состав полимера в процессе ацидолиза. Для простоты представим себе, что ацидолизу подвергается смесь двух (I и II) монодисперсных фракций полиамидов со следующими молекулярными весами:  $M_I = 30000$  и  $M_{II} = 100000$ . Для характеристики степени полидисперсности воспользуемся коэффициентом полидисперсности [36], который представляет собой отношение весового молекулярного

Таблица 14  
Изменение коэффициента полимеризации при деструкции [57, 185]

$q$	$P_1$	$P_2$	$P_3$	$P_2/P_1$	$P_3/P_1$
0,0	100	200	500	2,00	5,00
0,1	91	167	374	1,83	3,81
0,5	67	100	139	1,49	2,07
1,0	50	67	83	1,34	1,66
2,0	34	40	45	1,16	1,29
5,0	17	18	19	1,05	1,11

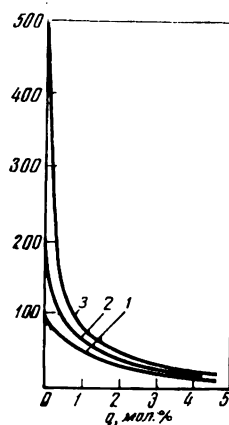


Рис. 32. Изменение коэффициента полимеризации ( $P$ ) трех различных полимеров в процессе химической деструкции  
1 —  $P_0 = 100$ ; 2 —  $P_0 = 200$ ; 3 —  $P_0 = 500$ .  $q$  — количество деструктирующего агента

веса к числовому, т. е.  $M_w/M_n$ , и равен единице для монодисперсного продукта [34, 36, 45, 57, 185, 196]. Чем больше полидисперсность вещества, тем коэффициент полидисперсности больше единицы. В табл. 15 приведены вычисленные значения молекулярных весов для каждой фракции, а также значения числового ( $M_n$ ) и весового ( $M_w$ ) молекулярных весов для смеси фракций I и II.

Как видно из данных табл. 15, в процессе деструкции происходит уменьшение молекулярного веса обеих фракций, причем у более высокомолекулярной фракции наблюдается более быстрое падение молекулярного веса, что отчетливо видно на рис. 36.

Для ясности необходимо подчеркнуть, что, отмечая большую подверженность деструкции более длинных полимерных цепей, мы совершенно не связываем ее с большей или меньшей реакционной способностью связей полимерных молекул разного размера (вопреки тому, как это изложено в некоторых литературных источниках [13]). Наоборот, мы исходим из принципа равной реакционной способности полимерных молекул разного молекулярного веса, считая, что большая подверженность деструкции более длинных полимерных цепей обусловлена тем, что в их составе имеется большее число подверженных деструкции связей и поэтому вероятность их деструкции больше, чем у более низкомолекулярного полимера.

Из данных табл. 15 можно также видеть, как изменяются  $M_w$  и  $M_n$  смеси двух фракций полиамидов. С увеличением деструкции происходит более быстрое падение весового молекулярного веса. В результате и коэффициент поли-

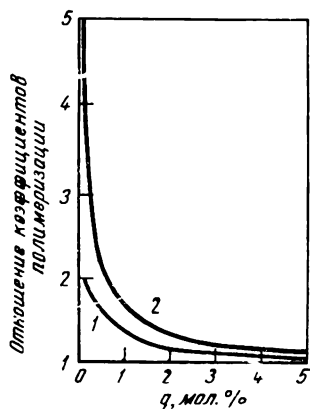


Рис. 33. Изменение отношения коэффициентов полимеризации трех различных полимеров в процессе химической деструкции

1 — отношение  $P_2/P_1$ ; 2 — отношение  $P_3/P_1$ .  $q$  — количество деструктирующего агента

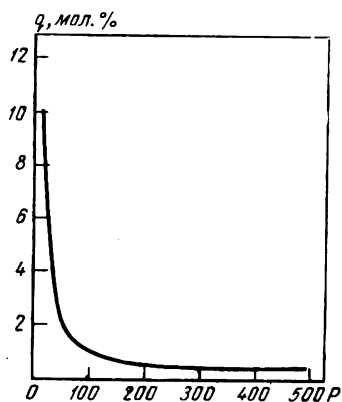


Рис. 34. Зависимость количества деструктирующего агента ( $q$ ) от коэффициента полимеризации полимера ( $P$ ), необходимого для уменьшения  $P$  вдвое

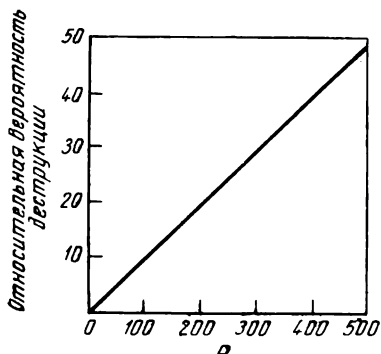


Рис. 35. Вероятность деструкции полимера (в условных единицах) в зависимости от коэффициента полимеризации ( $P$ )

дисперсности (табл. 15) изменяется, стремясь к единице (рис. 37), что свидетельствует об уменьшении полидисперсности полимера. Следует отметить, что этот вывод был подтвержден при исследовании полиэфиров [34] и полиамидов [37, 44, 53—55].

В процессе деструкции происходит непрерывное нивелирование длины цепей, поэтому исследование состава полиамидов и полиэфиров показывает, что они весьма однородны и содержат сравнительно немного низкомолекулярных фракций, представляющих собой остаток еще не законченного процесса. Вместе с тем отсутствуют и более высокомолекулярные фракции. Для иллюстрации приведем кривые распределения полиамида [37, 44] и полиэфира [34, 197] (рис. 38 и 39). Эта сравнительно большая однородность распределения по молекулярным весам у продуктов поликонденсации весьма резко отличает их от веществ, получаемых полимеризацией и имеющих совершенно иную, обычно сильно размытую кривую распределения.

Зависимость среднечислового ( $M_n$ ) и средневесового ( $M_w$ ) молекулярных весов от фракционного состава выражается следующими формулами:

$$M_n = \frac{1}{\sum f_x / M_x},$$

$$M_w = \sum f_x M_x,$$

где  $f_x$  — доля фракции с коэффициентом полимеризации  $x$ .

Пригодность этих формул для вычисления значений среднечислового и средневесового молекулярных весов была показана Рафиковым, Коршаком и Челноковой [198], которые определили средние молекулярные веса по концевым группам и по вязкости растворов для смесей полиэфиров различного молекулярного веса. Соответствующие данные приведены на рис. 40. Из рисунка видно, что различие между весовым и числовым молекулярными весами смеси тем больше, чем более разнородны смеси [198]. Если такие смеси двух полиэфиров различного молекулярного веса нагревать, то в результате обменных реакций происходит усреднение составов, которое сопровождается соответствующим уменьшением коэффициента полидисперсности [138]. В табл. 16 показано, как изменяется после нагревания молекулярный вес смеси двух образцов полигексаметиленсебагината ( $M_I = 6610$  и  $M_{II} = 1530$ ) в зависимости от содержания в смеси каждого из них [138].



Таблица 15

Изменение коэффициента полидисперсности и средних значений молекулярных весов в результате деструкции полиамидов [57, 185]

q, мол. %	Молекулярный вес		Молекулярный вес смеси фракций		$M_w/M_n$
	фракции I ( $M_I$ )	фракции II ( $M_{II}$ )	$M_n$	$M_w$	
0,0	30 000	100 000	46 000	65 000	1,41
0,1	25 200	71 400	37 200	48 300	1,29
0,5	18 800	33 400	24 000	25 100	1,09
1,0	12 900	20 000	16 200	16 850	1,04
2,0	8 870	11 100	9 860	9 980	1,01

Таблица 16

Изменение молекулярного веса и коэффициента полидисперсности смесей полиэфиров после нагревания [138]

Количество низкомолекулярного полиэфира в смеси, вес. %	Молекулярный вес смеси				Коэффициент полидисперсности смеси	
	по вязкости		по концевым группам		до нагревания	после нагревания
	до нагревания	после нагревания	до нагревания	после нагревания		
0,0	6610	6610	6580	6580	1,00	1,00
0,5	6570	5650	6290	6290	1,04	0,90
3,0	6470	5450	5880	5880	1,10	0,92
7,5	6230	4910	5080	5080	1,22	0,96
15,0	5980	4360	4220	4220	1,42	1,03
25,0	5590	3920	3560	3560	1,57	1,10
50,0	4940	3100	2580	2580	1,66	1,20
75,0	4490	2930	2400	2400	1,84	1,21
100,0	4090	2590	2100	2100	1,95	1,23

Таблица 17

Значения найденных и вычисленных коэффициентов полидисперсности полиэфиров [34]

Найдено				Вычислено по уравнению Флори	
$p$	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$
0,78	420	700	1,66	710	1,780
0,84	560	930	1,63	1000	1,840
0,93	1250	1550	1,25	2400	1,930
0,962	2250	2250	1,00	4400	1,962
0,965	4080	4300	1,05	8000	1,965

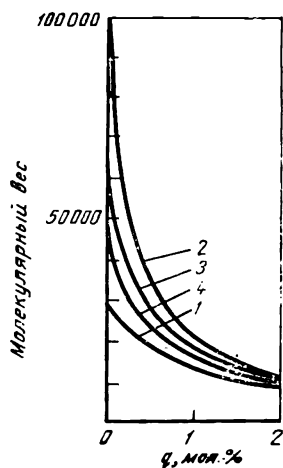


Рис. 36. Изменение молекулярного веса смеси полимеров в процессе химической деструкции

1 — первая фракция; 2 — вторая фракция; 3 и 4 — смесь двух фракций ( $M_w$  и  $M_n$  соответственно).  $q$  — количество деструктирующего агента

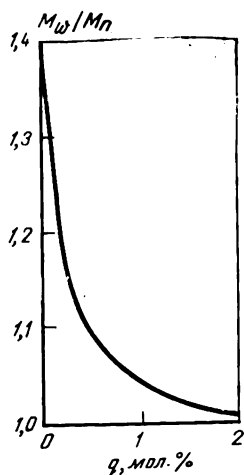


Рис. 37. Изменение коэффициента полидисперсности полиамидов в процессе ацидолиза

$q$  — количество деструктирующего агента

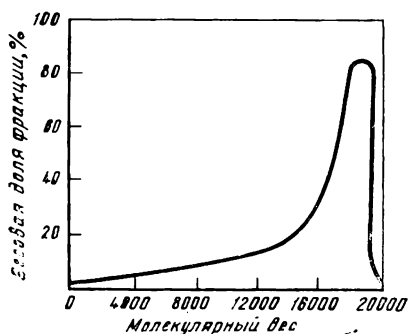


Рис. 38. Дифференциальная кривая распределения полиамида по молекулярным весам

На рис. 26 (см. стр. 78) изображен характер изменения молекулярного веса смеси полиэфиров до и после нагревания. В соответствии с этим изменяется и коэффициент полидисперсности (рис. 41). Для иллюстрации того, что при нагревании смеси двух полиэфиров значение коэффициента полидисперсности стремится к единице, может служить рис. 42 [138].

Рафиков, Коршак и Челнокова [34] определили величину коэффициентов полидисперсности для некоторых образцов полиэфиров различного молекулярного веса; эти значения приведены в табл. 17. Как видно, в процессе поликонденсации коэффициент полидисперсности уменьшается, приближаясь к единице, что свидетельствует об образовании в конечном итоге сравнительно однородного продукта.

Результаты исследования фракционного состава полиэфиров и полиамидов расходятся с выводами теории Флори [9], согласно которой функция распределения фракций в относительных долях описывается уравнением

$$P_x = xp^{x-1}(1-p)^2,$$

где  $x$  — коэффициент полимеризации;  $p$  — степень завершенности реакции, т. е. отношение числа прореагировавших функциональных групп к общему числу реакционноспособных групп:

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0},$$

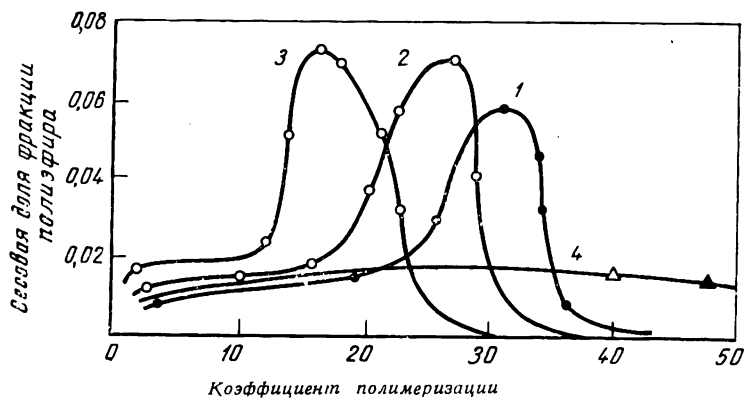
где  $N_0$  — число исходных функциональных групп;  $N$  — число функциональных групп, не вступивших в реакцию в данный момент.

На рис. 43 и 44 представлены весовые и числовые кривые распределения полимера по молекулярным весам соответственно.

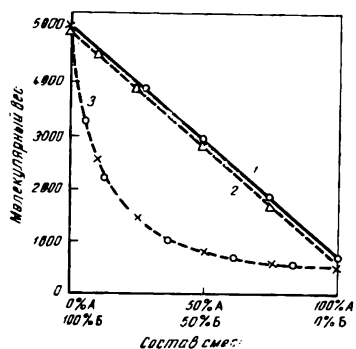
Из этих данных следует, что продукт поликонденсации на любой стадии реакции представляет собой весьма полидисперсную смесь макромолекул различной длины, причем по мере углубления реакции степень полидисперсности не уменьшается, а все более возрастает (см. рис. 43).

Согласно теории Флори, продукты поликонденсации должны быть весьма неоднородными по фракционному составу. Так, на рис. 39 кривая 4 изображает функцию распределения, вычисленную по уравнению Флори и, как видно, не соответствующую найденному распределению.

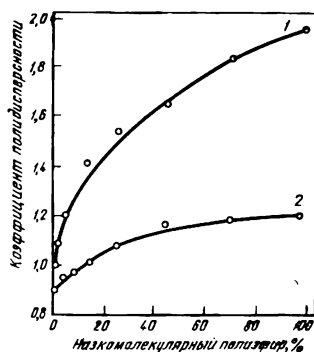
В табл. 17 приведены вычисленные по формуле Флори [9] величины коэффициентов полидисперсности. Как видно, с углубле-



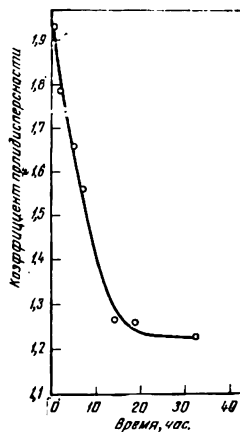
**Рис. 39.** Дифференциальные кривые распределения полимеров с различной степенью завершенности реакции ( $p$ ) по молекулярным весам  
 1 — полимер с  $p = 0,965$ ; 2 — полимер с  $p = 0,962$ ; 3 — полимер с  $p = 0,930$ ;  
 4 — кривая распределения полимера с  $p = 0,962$  (по Флори)



**Рис. 40.** Изменение весового ( $M_w$ ) и числового ( $M_n$ ) молекулярных весов двух полимеров в зависимости от их состава  
 1 — вычисленный  $M_w$ ; 2 — найденный  $M_w$ ; 3 — вычисленный  $M_n$ ; 4 — найденный  $M_n$ . А и Б — компоненты исходной смеси



**Рис. 41.** Зависимость коэффициента полидисперсности смеси двух полимеров от их состава  
 1 — до нагревания; 2 — после нагревания



**Рис. 42.** Зависимость коэффициента полидисперсности смеси двух полимеров от продолжительности нагревания

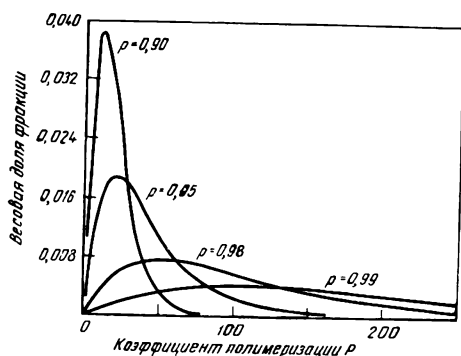


Рис. 43. Изменение весового распределения полимеров по молекулярным весам для различных степеней завершенности реакции  $p$  (по Флори)

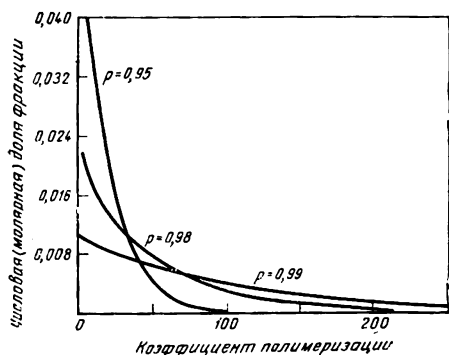


Рис. 44. Изменение молярного распределения полимеров по молекулярным весам для разных степеней завершенности реакции

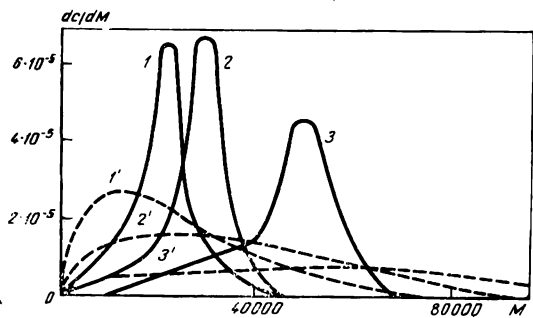


Рис. 45. Экспериментальные кривые распределения по молекулярным весам трех полиамидов (1—3) по сравнению с соответствующими кривыми, рассчитанными на основе уравнения Флори (1'—3')

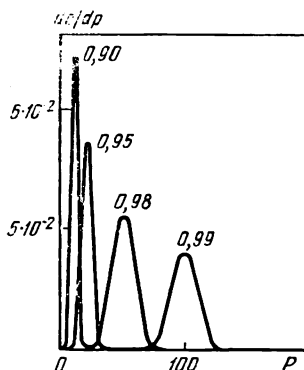
1, 1' —  $p = 0,9938$ ; 2, 2' —  $p = 0,9954$ ; 3, 3' —  $p = 0,9969$  ( $p$  — степень завершенности реакции)

нием процесса по Флори должно происходить увеличение коэффициента полидисперсности. На самом же деле продукт становится более однородным (на рис. 39 показано, что с углублением реакции степень полидисперсности не увеличивается). Еще более ясно это видно на рис. 45, на котором изображено распределение полиамидов, определенное Бреслером, Коршаком, Павловой и Финогоновым [53] при помощи ультрацентрифуги. С углублением реакции степень полидисперсности, выражаемая полушириной диаграммы распределения по фракциям, возрастает незначительно. Можно полагать, что распределение продуктов поликонденсации приближается к такому, какое следует из теории Флори, только на начальной стадии процесса, когда роль деструктивных реакций еще невелика и имеется много молекул исходного мономера. По мере углубления реакции роль деструктивных процессов возрастает и распределение становится более однородным.

Из рис. 46 видно, как изменяется распределение полиамидов по молекулярным весам для разных степеней завершенности реакции. Кривые рассчитаны на основании предложенной теории [53].

Слонимский [199] рассмотрел математическое уравнение реакции поликонденсации, данное Флори, и показал его неполноту. Им предложено следующее соотношение, описывающее распределение по молекулярным весам в поликонденсации, сопровождающейся обменными реакциями:  $\frac{N_x}{N} = \frac{e^{-x} x^x}{x!}$ , где  $\frac{N_x}{N}$  — числовая доля макромалекул со степенью полимеризации  $x$ , а  $\bar{x}$  — константа. Это соотношение есть распределение Пуассона, что и наблюдалось многими авторами при исследовании фракционного состава полиамидов [44, 53, 200]. Вопросами распределения по молекулярным весам линейных полимеров, получаемых поликонденсацией, занимались многие исследователи [13, 58, 201—211]. Однако еще и до сих пор нет полной ясности в этом вопросе [13].

**Рис. 46.** Рассчитанные кривые распределения по молекулярным весам для различных степеней завершенности реакции  $P$  — коэффициент полимеризации; цифры у кривых — степень завершенности реакции ( $p$ )



### Обменное взаимодействие макромолекул как метод синтеза полимеров

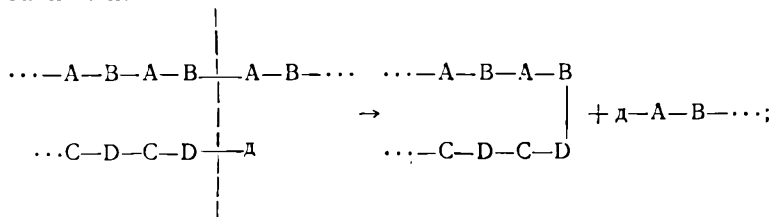
Обменное взаимодействие макромолекул интересно не только с деструктивной точки зрения, но и тем, что открывает широкие возможности получения этим способом различных полимеров.

Впервые возможность межцепного обмена между различными полимерами пытались доказать Карозерс и Дороу [212], сплавляя полиэтиленсебацат и полиэтилсукцинат. Однако этот опыт не увенчался успехом. Пользуясь различной растворимостью исходных полиэфиров в органических растворителях, авторы после сплавления количественно выделили исходные полиэфиры в неизменном виде и сделали заключение об отсутствии обменных реакций между полиэфирными молекулами. В действительности же причиной отрицательного результата являлось недостаточное время нагревания взятых компонентов.

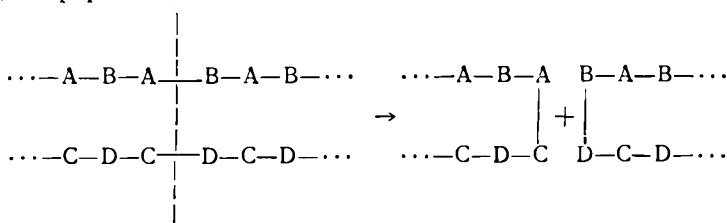
Как метод синтеза смешанных полимеров межцепной обмен впервые был успешно использован Брюбекером, Кофманом и Мак-Грю [213], которые получили смешанные полиамиды путем смешения расплавов различных полиамидов (например, полигексаметиленадипинамида и политриглицольадипинамида, N-метилполитриглицольадипинамида и полигексаметиленадипинамида и др.) при 285°C.

Выше уже было отмечено, что процесс межцепного обмена может быть осуществлен посредством двух типов взаимодействий, которые в общем виде можно изобразить следующими уравнениями:

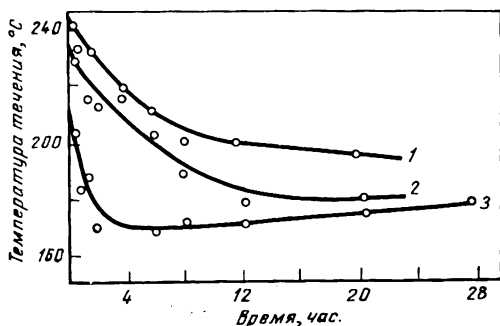
1) взаимодействие активных концевых групп одной макромолекулы с реакционноспособными связями другой по типу реакций ацидолиза, алкоголиза, аминолиза и т. п.



2) взаимодействие по реакционноспособным связям полимерных цепей по типу реакций эфириза, амидолиза и т. п.



Факт существования обмена между макромолекулами различных полимеров к настоящему времени нашел экспериментальное подтверждение в ряде работ по различным типам полимеров. Действительно, то обстоятельство, что при совместном нагревании различных полиамидов [103, 116, 144—147, 149—151, 213—223], полиэфиров [109, 116, 224—232], полисульфидов [112], а также полиамидов с полиэфирами [116, 214—216, 233—238] происходит образование нового смешанного полимера, по свойствам отличного от исходных полимеров и от их механической смеси, является несомненным доказательством межцепного обмена между различными макромолекулами. Этот метод может быть успешно использован для синтеза сополимеров. Мы еще остановимся подробнее:



**Рис. 47.** Влияние продолжительности нагревания на температуру течения системы:

1 — поли-АГ + поли-Кл; 2 — поли-АГ + поли-Кл + 2% соли АГ; 3 — поли-Кл + соль АГ

на закономерностях межцепного обмена, обнаруженных в различных классах высокомолекулярных соединений. Сейчас же вернемся к вопросу о том, какая из двух приведенных выше схем более характерна для процесса обменного взаимодействия.

К сожалению, имеющиеся в литературе сведения по этому вопросу весьма немногочисленны. Коршак, Фрунзе и Лу И-нань [103, 149—151] при исследовании процессов образования смешанных полиамидов при совместном нагревании гомополиамидов с мономерными солями, а также двух гомополиамидов в присутствии каталитических количеств мономерной соли показали, что присутствие мономеров ускоряет процесс образования смешанных полиамидов. Это наглядно видно из рис. 47, где приведены сравнительные данные о скорости изменения температур течения (что по существу эквивалентно скорости обменного взаимодействия) аналогичных систем полиамидов, получаемых различным образом: при нагревании смеси полигексаметиленадипинамида (поли-АГ) с поликапролактамом (поли-Кл) (кривая 1), при нагревании смеси гомополимеров с добавкой 2% соли адипиновой кислоты и гексаметилендиамина (соль АГ) (кривая 2) и при нагревании поликапролактама с солью АГ (кривая 3). Действительно, присутствие небольшого количества соли АГ значительно ускоряет обмен. В этом случае после 12-часового нагревания получают полиамиды с такой температурой течения, какой они не достигают в отсутствие соли АГ даже после 20-часового нагревания, что несомненно указывает на то, что соль АГ ускоряет обменные реакции и катализирует их.

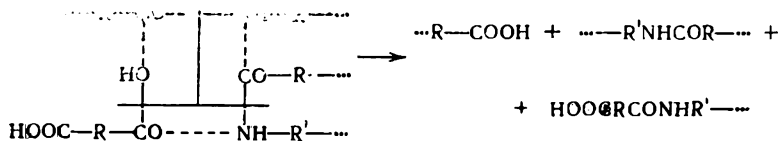
То обстоятельство, что скорость обмена была наибольшей в случае применения в качестве второго компонента мономерной соли (см. кривую 3, рис. 47), несомненно дает основание полагать, что скорость обменного взаимодействия в большой степени зависит от наличия концевых групп (количество концевых групп возрастает с уменьшением длины макромолекул и должно быть предельно большим при применении мономерной соли).

Дальнейшие работы, проведенные в этом направлении, полностью подтвердили это предположение [150, 151, 214]. Сопоставление скоростей обмена двух полиамидов с разной природой концевых групп: свободными карбоксильными группами и аминогруппами, с закрытыми карбоксильными и аминогруппами показало следующее: полиамиды с закрытыми карбоксильными группами или аминогруппами реагируют медленнее, чем такие же полиамиды со свободными:

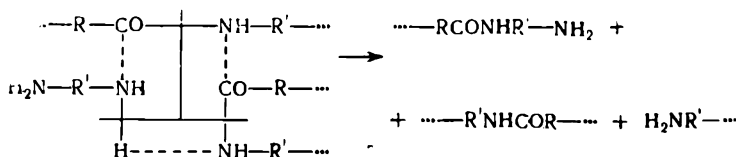
концевыми группами. Полиамиды с закрытыми концевыми карбоксильными группами и аминогруппами вообще менее активны. Однако обменные реакции наблюдаются и в этом случае, что указывает на возможность их протекания и без участия концевых групп, лишь за счет реакции амидолиза, т. е. за счет обмена по амидным связям макромолекул (уравнение 2, стр. 97). Таким образом, в процессе взаимодействия полиамидов межцепной обмен протекает как по схеме 1, так и по схеме 2 (см. стр. 97), правда с большей скоростью по схеме 1.

Для объяснения механизма обменного взаимодействия полиамидов и ускоряющего действия на него мономеров Коршаком, Фрунзе и Лу И-нань [103] была предложена следующая схема реакций, протекающих через образование (за счет водородных связей) шестизвенного лабильного реакционного комплекса.

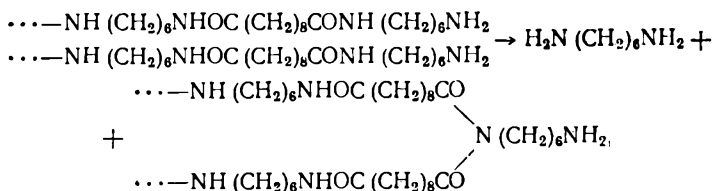
1. Механизм обменной реакции между макромолекулами полиамида при каталитическом влиянии дикарбоновой кислоты:



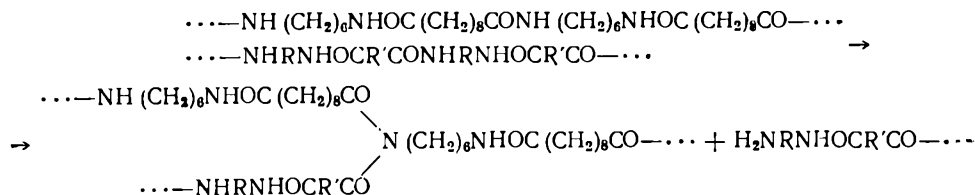
2. Механизм обменной реакции между макромолекулами полиамида при каталитическом влиянии диамина:



Другого взгляда на механизм обмена полиамидов придерживается Шампетье [222]. На основании изучения обмена двух полиамидов с небольшой степенью полимеризации и с различным сочетанием концевых групп им совместно с Ламблингом был предложен механизм обмена через промежуточное образование N-замещенных вторичных амидных функций. Схематически это можно изобразить следующим образом:

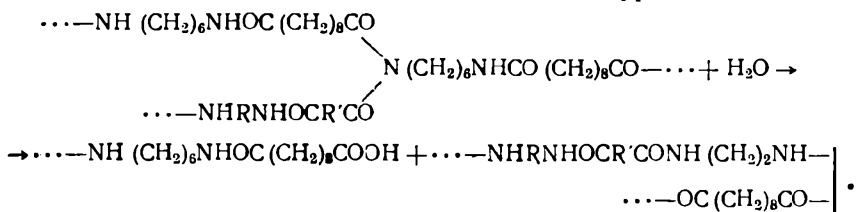


или в более общем виде такой процесс можно представить следующим уравнением:

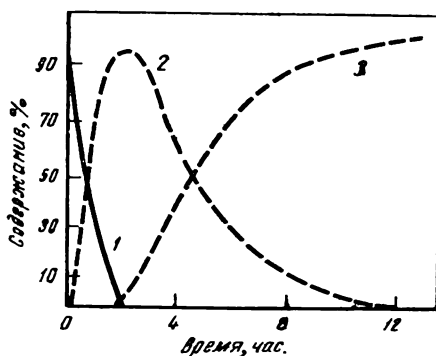


В результате этой реакции может произойти разветвление полиамидных цепей. Последующий же гидролиз таких разветвленных полиамидов может привести

к образованию линейных смешанных полиамидов по уравнению:



Подтверждением такого механизма, по мнению Шампетье, является то, что молекулярные веса смешанного полиамида, полученного обменным взаимодействием, сильно отличаются при определении их методом осмометрии или по концевым группам, в то время как молекулярные веса смешанного полиамида, синтезированного из низкомолекулярных исходных веществ, определенные этими методами, близки между собой. Такое различие в значениях молекулярных весов превышает 50% и в первом случае может быть объяснено, как считает Шампетье, присутствием в полимере разветвлений.



**Рис. 48.** Схема изменения состава смеси двух гомополимеров в процессе нагревания  
1 — гомополимер; 2 — блоксополимер; 3 — смешанный полимер (статистический сополимер).

Однако независимо от того, какой из этих предложенных механизмов является более достоверным, при взаимодействии двух различных полимеров в результате обмена между звеньями образуется смешанный полимер. Образованию смешанного полимера со статистическим распределением звеньев по полимерной цепи (в дальнейшем мы такой смешанный полимер будем называть просто статистический сополимер) предшествуют две стадии: образование механической смеси гомополимеров и образование блоксополимера. По мере протекания обменных процессов между различными макромолекулами величина первоначально образованных блоков будет уменьшаться, пока не достигнет тех размеров, какие имеются в сополимерах, полученных непосредственно из смеси мономеров, что и приведет к превращению первоначально образованного блоксополимера в статистический сополимер. Подобное «усреднение» состава весьма вероятно с термодинамической точки зрения, так как равномерное рассеяние различных звеньев должно приводить к росту энтропии [145, 146].

Изменение состава реакционной массы в процессе взаимодействия двух гомополимеров изображено графически на рис.48 для обменного взаимодействия полигексаметиленадипинамида с полигексаметиленизофталамидом [149, 150]. Этот график является условным, так как не может быть механически перенесен на другие системы, однако он имеет принципиальное значение, показывая изменение состава реакционной массы во времени. Из рисунка наглядно видно, что на первом этапе реакции, который при взаимодействии полигексаметиленадипинамида с полигексаметиленизофталамидом при 270°C продолжается около 2 час., реакционная масса состоит из гомополимеров и блоксополимеров. Количество первых к концу этого времени падает до нуля, а количество вторых достигает максимального значения. Смешанный полиамид составляет в этот период лишь небольшую часть реакционной массы. По мере дальнейшего протекания реакции содержание в реакционной массе блоксополимера уменьшается, коли-



чество же смешанного полиамида, наоборот, возрастает. По истечении 10—12 час. вся реакционная смесь превращается в статистический сополимер.

В связи с тем, что для некоторых систем в процессе осуществления обменного взаимодействия в течение довольно длительного промежутка времени (иногда он исчисляется несколькими часами) [103] имеет место существование блоксополимера, создается возможность, останавливая процесс на определенном этапе, получать не статистические сополимеры, а блоксополимеры.

Вообще же на скорость обменного взаимодействия оказывает влияние ряд факторов: химическое строение исходных полимеров, природа их концевых групп, температура реакции, присутствие в системе катализатора и т. п.

На рис. 49—51 приведены данные по изменению температур течения реакционной смеси в процессе обменного взаимодействия при 270°C нескольких систем полиамидов различного строения: а) полигексаметиленадипинамида, полигексаметиленазеланиамида и поликапролактама; б) полигексаметиленадипинамида и полигексаметиленизофталатамида; в) полигексаметиленадипинамида и поликапролактама; г) полигексаметиленадипинамида и полигексаметиленазеланиамида; д) полигексаметиленадипинамида и полигексаметиленсебацинамида [146, 149]; изменение температур течения реакционной смеси по существу эквивалентно (конечно, с известной степенью приближения) скорости обменного взаимодействия. В данных системах скорость обменных реакций существенным образом не меняется при переходе от алифатического компонента к ароматическому. Из сравнения трех последних систем (в—д) вытекает, что равновесное состояние при обмене несколько быстрее достигается при взаимодействии полигексаметиленадипинамида с поликапролактамом, чем с полигексаметиленазеланиамидом и полигексаметиленсебацинамидом.

Чэлла [139], основываясь на полученных им кинетических данных изучения реакции «перераспределения» в полиэтилентерефталате, высказал предположение, что сравнительно

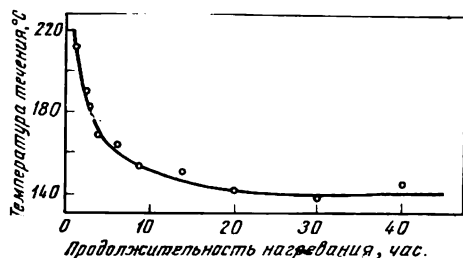


Рис. 49. Зависимость температуры течения (размягчения) от продолжительности нагревания смеси полигексаметиленадипинамида, полигексаметиленазеланиамида и поликапролактама

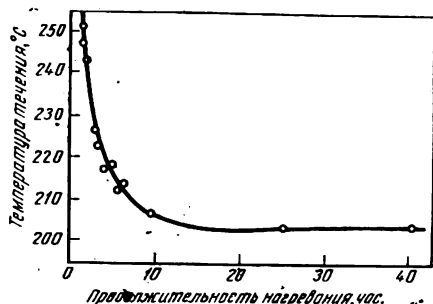


Рис. 50. Зависимость температуры течения (размягчения) от продолжительности нагревания смеси полигексаметиленадипинамида и полигексаметиленизофталатамида

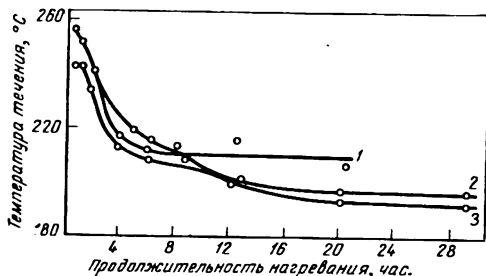
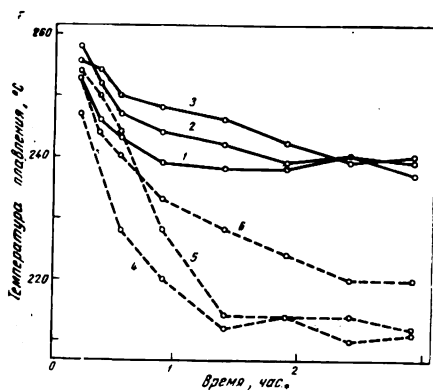
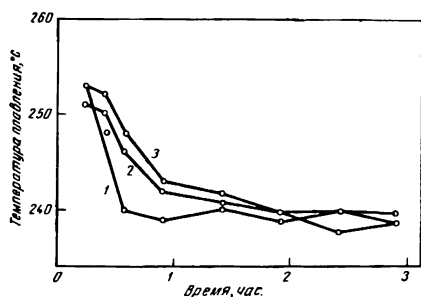


Рис. 51. Зависимость температуры течения (размягчения) от продолжительности нагревания смеси полиамидов

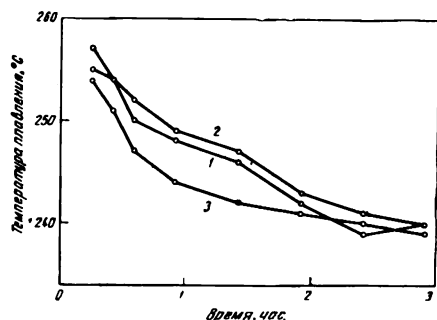
1 — полигексаметиленадипинамида и поликапролактама; 2 — полигексаметиленадипинамида и полигексаметиленазеланиамида; 3 — полигексаметиленадипинамида и полигексаметиленсебацинамида



**Рис. 52.** Изменение температуры плавления смеси полиэтилентерефталата с 10% (1) и 20% (2) полиэтиленизофталата; 10% (3) и 20% (4) полиэтилентерфталата; 10% (5) и 20% (6) полиэтилентерфталата в процессе обменного взаимодействия



**Рис. 53.** Изменение температуры плавления смеси полиэтилентерефталата с 10 мол. % полиэтиленизофталата (1), 10 мол. % полиэтиленизофталата (2) и 10 мол. % полиэтиленизофталата (3) в процессе обменного взаимодействия



**Рис. 54.** Зависимость температуры плавления смеси полиэтилентерефталата (I) с полиэтилентерфталатом (II) от молекулярного веса

1 —  $\eta_{\text{отн}} = 1,418$ ; 2 —  $\eta_{\text{отн}} = 1,348$ ;  
3 —  $\eta_{\text{отн}} = 1,245$

высокая скорость такой реакции переопределения может препятствовать образованию блоксополимеров полиэтилентерефталата с другими полиэфирами, так как эта реакция будет довольно быстро превращать такой блоксополимер в статистический сополимер.

Однако работа Крессе [226] не подтверждает этого. Обменное взаимодействие полиэтилентерефталата с полиэфирами различного строения, за которым он наблюдал по изменению температуры плавления реакционной смеси в процессе нагревания, приводит к образованию статистического сополимера за какое-то вполне измеримое время. Как можно видеть из рис. 52—54, где приведены результаты этих опытов, продолжительность превращения исходной механической смеси полиэфиров в статистический сополимер зависит от строения второго полиэфирного компонента, соотношения полиэфиров, их молекулярного веса. Если при соотношении полиэтилентерефталат : другой полиэфир, равном 1 : 0,1 (моли), в случае полиэтиленизофталата смешанный полиэфир образуется через час, то у полиэтилентерфталата — через два часа, а у полиэтилентерфталата через 2,5 часа. Реакционная же смесь, содержащая 20 мол. % полиэтиленизофталата, превращается в смешанный полимер уже не через час, а через полтора часа (см. рис. 52).

Для более быстрого протекания обменного взаимодействия необходимо хорошее приближение реагирующих молекул, по крайней мере на определенных участках цепи. Поэтому сильно свернутые молекулы должны реагировать с меньшей скоростью, как и менее симметрично построенные. Макромолекулы полиэтиленизофталата имеют элементы симметрии, в большей степени облегчающие обмен с цепями полиэтилентерефталата, чем полиэтилентерфталата. Полиэтилентерфталат в расплаве находится в сильно скрученной форме, поэтому по сравнению с полиэтиленизофталатом реакции перегруппировки у этого полимера более затруднены. Еще более нерегулярной структурой цепей обладает полиэтилентерфталат, в котором наряду с *цис*-формой гексидротере-

фталевой кислоты в строении цепей принимает участие *транс*-форма. Это и приводит к замедлению межцепного обмена данного полиэфира с полиэтилен-терефталатом по сравнению с двумя первыми полиэфирами. Особенно быстро, как можно видеть из рис. 53, протекает обменное взаимодействие полиэтилен-терефталата с полиэтиленсукцинатом.

Результаты обменного взаимодействия полиэтилентерефталата с полиэтиленгексагидротерефталатом разного молекулярного веса, представленные на рис. 54, показывают, что процессы обмена у полиэтиленгексагидротерефталатов с  $\eta_{\text{отн}}$ , равным 1,35 и 1,42, практически не отличаются друг от друга. Обменное взаимодействие полиэтилентерефталата с полиэтиленгексагидротерефталатом меньшего молекулярного веса ( $\eta_{\text{отн}} = 1,25$ ) на первом этапе протекает быстрее, однако равновесное состояние, характеризующее образование статистического сополимера, достигается в этом случае за то же время, что и у двух первых систем. Это ускорение обмена на первом этапе, по-видимому, обусловлено наличием у менее высокомолекулярного образца большего числа концевых групп, которые активизируют межцепной обмен, протекающий по схеме 1 (см. стр. 97), за счет взаимодействия концевых групп полимерных цепей сложнотерминальными связями соседних цепей. Наоборот, у более длинных молекул реакция уже в большей степени проходит через обмен между цепями по промежуточным звеньям.

Поскольку образование смешанного полиэфира из механической смеси гомополиэфиров происходит за довольно значительный промежуток времени, создается возможность останавливать этот процесс на определенном этапе и получать не статистический сополимер, а блоксополимеры. Так, Крессе, останавливая обменное взаимодействие полиэтилентерефталата с полиэтиленизофталатом или полиэтиленгексагидротерефталатом (соотношение исходных гомополиэфиров 1 : 0,05, 1 : 0,1 и 1 : 0,2 (моли) соответственно), проводимое в вакууме при  $\sim 270^\circ\text{C}$ , через 10 мин. получал соответствующие блоксополимеры, которые можно было в дальнейшем даже прядь и подвергать вытяжке. Правда, при прядении таких блоксополимеров наблюдалось некоторое уменьшение их температур плавления, вызываемое более глубоким протеканием обменного взаимодействия в сторону образования статистического сополимера. Особенно стабильными в этом отношении были конденсаты, модифицированные 10 мол. % полиэтиленгексагидротерефталата, в соответствии с их большей стойкостью к перегруппировке.

Изучением обменного взаимодействия различных полиэфиров занимались многие исследователи [109, 225, 227—232]. Манцо [225] осуществил взаимодействие различных полиметилтерефталатов с полиэтиленизофталатом, указав, что в качестве промежуточного продукта обмена образуются блоксополимеры.

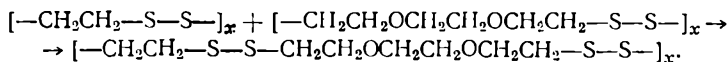
Чарг и Шивлес [227] получили блоксополимеры при взаимодействии полиэтилентерефталата с полиэтиленсебацинатом и отметили, что величина блоков с увеличением продолжительности обмена уменьшается. Получены смешанные полиэфиры из поликарбонатов и полиэтилентерефталата [228, 230] или полиэтиленизофталата [228, 230], из полиэтилентерефталата и полидиметил-2,5-терефталатдиэтиленгликоля, из полиэтилентерефталата и полиорганозтоксисилоксанов [232].

Якубович, Гордон и др. [109] исследовали процесс межцепного обмена между поликарбонатом 4,4'-диоксифенил-2,2-пропана и полиарилатом этого же *бис*-фенола и терефталевой кислоты при  $340^\circ\text{C}$  и получили соответствующий смешанный полиэфир.

Таким образом, приведенные выше данные позволяют заключить, что межцепное взаимодействие возможно между полиэфирами довольно разнообразного строения и что этот способ может быть с успехом использован как для синтеза блоксополимеров, так и для синтеза статистических сополимеров в этом классе соединений.

Межцепному обмену подвержены и полисульфиды, процесс обмена которых в общем виде был изображен на стр. 71. Благодаря этому открывается возможность получения смешанных полисульфидов из смеси однородных полимеров. Бертоцци с сотр. [112], нагревая водные дисперсии полиэтилендисульфида и

политриглицольдисульфида в течение часа при 90°С в присутствии дисульфида натрия, получили смешанный полисульфид, образование которого можно изобразить следующим уравнением:



Недавно было установлено, что обменные превращения могут протекать не только между макромолекулами одготипных полимеров, но также и между макромолекулами различных полимеров, в частности полиамидов и полиэфиров [116, 214—216, 233—238]. Принципиальная возможность обменного взаимодействия между амидной и сложноэфирной связями была вначале показана на примере модельной реакции ацетанилида с бензилбензоатом [234]. Оказалось,

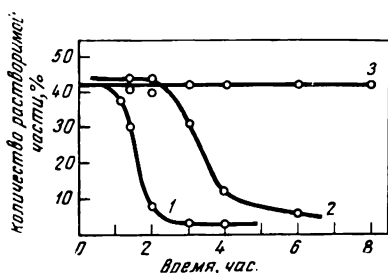
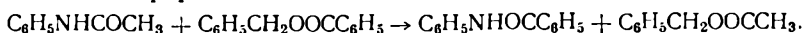


Рис. 55. Зависимость содержания экстрагируемого бензолом вещества в продуктах реакции полигексаметиленсебацинамида с полиэтиленсебацинатом от продолжительности нагревания при температуре:

1—290°, 2—280°, 3—260°С



что при продолжительном нагревании этих веществ при 290°С происходит образование бензилацетата, что возможно лишь за счет обменного взаимодействия амидной и сложноэфирной связей исходных веществ:



При более низких температурах бензилбензоат выделить не удалось, что говорит о том, что обмен между амидной и сложноэфирной связями происходит в сравнительно жестких условиях.

Вообще же нижний температурный предел протекания обменного взаимодействия полиамидов с полиэфирами в значительной степени определяется химическим строением исходных полимеров, наличием или отсутствием в системе катализатора. На рис. 55 приведены данные о влиянии температуры реакции на обменное взаимодействие полигексаметиленсебацинамида и полиэтиленсебацината (в отсутствие катализатора). Обменный процесс контролировался по изменению растворимости реакционной смеси в горячем бензоле в зависимости от продолжительности реакции, поскольку из всех компонентов, содержащихся в реакционной смеси, только полиэфир полностью растворим в горячем бензоле, полиамидоэфир растворим в нем незначительно, а полиамид совсем не растворим. Поэтому по уменьшению содержания в реакционной смеси растворимой в горячем бензоле части и можно успешно судить о скорости образования полиамидоэфира.

Из рис. 55 видно, что при 280°С обмен протекает сравнительно медленно, а при 260°С за 8 час. вообще не происходит. Однако скорость обмена значительно увеличивается в присутствии некоторых катализаторов. Как можно видеть из данных, приведенных ниже [234]:

	Степень превращения в сополимер, %		Степень превращения в сополимер, %
Исходная смесь . . . . .	0	CH <sub>3</sub> COONa . . . . .	37
Без катализатора . . . . .	10	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Cu . . . . .	18
CH <sub>3</sub> —  —SO <sub>3</sub> H . . . . .	5	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Co . . . . .	45
LiOH . . . . .	40	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Zn . . . . .	73
 . . . . .	16	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Pb . . . . .	71
		PbO . . . . .	97

обменное взаимодействие полигексаметиленсебацинамида с полиэтиленсебацинатом при 260°C в течение 8 час. в присутствии приведенных выше катализаторов (в количестве 1% от веса исходной смеси полимеров) наиболее полно протекает в присутствии окиси свинца и ацетатов цинка и свинца. Наилучшие результаты получаются при использовании окиси свинца в количестве 1—2 вес. %, однако введение в реакцию уже 0,5% этого катализатора значительно ускоряет реакцию обмена (рис. 56). На рис. 57 приведены данные о протекании обменного взаимодействия полигексаметиленсебацинамида с полиэтиленсебацинатом при 260°C в присутствии 2% окиси свинца. Процесс обмена в этих условиях практически заканчивается через 6—8 час., при этом образуется уже статистический сополимер. Если же реакцию прекратить примерно через 3 часа, то можно получить главным образом блокполиамидоэфир (об этом свидетельствует резкое изменение температуры размягчения реакционной смеси).

Ускоряющее действие на обменное взаимодействие полиамида с полиэфиром окиси свинца отчетливо видно и из рис. 58, где приведено изменение содержания растворимых продуктов реакции полиэтилентерфталата с полигексаметиленадипинамидом и полигексаметиленсебацинамидом в зависимости от продолжительности нагревания при 270°C. В данных системах в качестве растворителя применялась смесь тетрахлорэтана с этанолом, в которой исходные полиамиды нерастворимы, полиэтилентерфталат растворим незначительно, а статистический полиамидоэфир растворим полностью. Из рисунка видно, что при 270°C обменный процесс идет как с катализатором, так и без него. Однако присутствие 1% окиси свинца значительно ускоряет реакцию обмена.

Как уже было отмечено, на скорость обменного взаимодействия полиамидов с полиэфирами оказывает влияние и химическое строение исходных полимеров. Так, взаимодействие полидиансебацина с полигексаметиленсебацинамидом протекает достаточно быстро при температуре выше 240°C (рис. 59)<sup>1</sup>. При 280°C

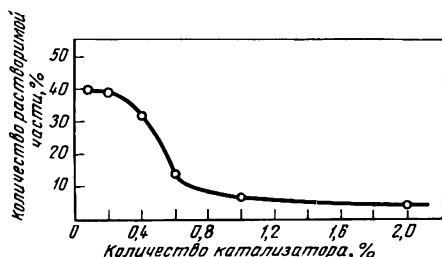


Рис. 56. Зависимость содержания экстрагируемого бензолом вещества в продуктах реакции полигексаметиленсебацинамида с полиэтиленсебацинатом от количества катализатора (окиси свинца)

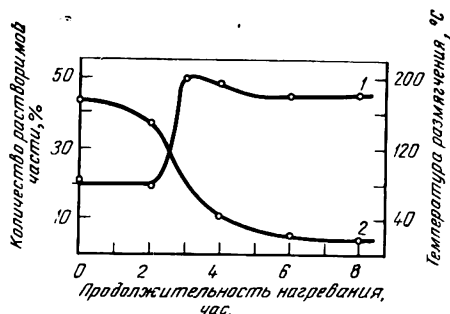


Рис. 57. Зависимость температуры размягчения реакционной смеси (1) и содержания экстрагируемого бензолом вещества в продуктах реакции полигексаметиленсебацинамида и полиэтилентерфталата (2) от продолжительности реакции

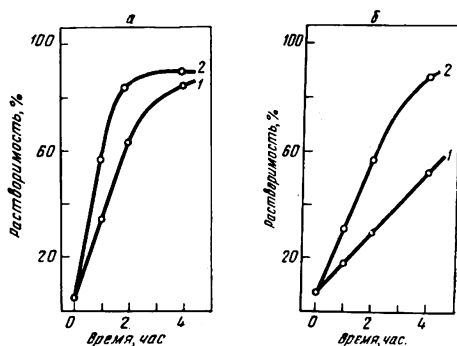
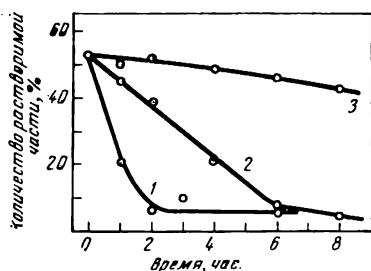


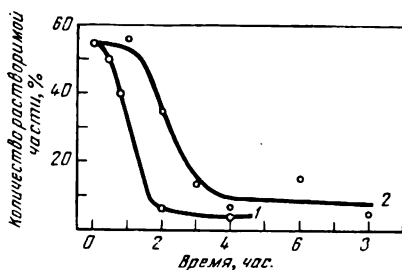
Рис. 58. Зависимость содержания растворимых продуктов реакции полиэтилентерфталата с полигексаметиленадипинамидом (а) и с полигексаметиленсебацинамидом (б) от продолжительности процесса при 270°C

1 — без катализатора; 2 — в присутствии 1% окиси свинца

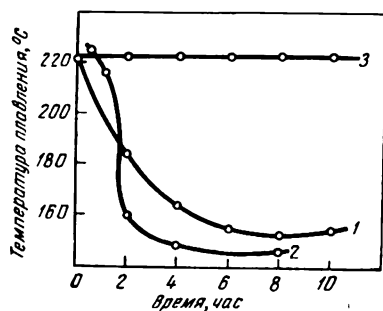
<sup>1</sup> Степень превращения в сополимер оценивалась по изменению растворимости реакционной смеси в горячем *n*-килоле, в котором полиамид и статистический полиамидоарилат не растворимы, а полиарилат растворим полностью.



**Рис. 59.** Зависимость содержания экстрагируемого горячим *n*-ксиолом вещества из продуктов реакции полидиансебацината с полигексаметиленсебацинамидом от продолжительности и температуры реакции: 1—280°, 2—260°, 3—240° С.)



**Рис. 60.** Зависимость содержания экстрагируемого горячим *n*-ксиолом вещества из продуктов реакции полидиансебацината с полигексаметиленсебацинамидом от продолжительности и температуры нагревания в присутствии 1% окиси свинца 1—260°, 2—240° С



**Рис. 61.** Зависимость температуры плавления полимеров от продолжительности нагревания при 260° С 1 — смесь I (с катализатором); 2 — смесь II (с катализатором); 3 — смесь I (без катализатора)

процесс образования статистического полиамидоарилата заканчивается уже за 2 часа, при 260°С — за 8 час., в то время как при 260°С обменное взаимодействие полигексаметиленсебацинамида с полиэтилентерефталатом (см. рис. 55) за это время практически не происходило.

Еще быстрее (в течение 4 час.) обменное взаимодействие полидиансебацината с полигексаметиленсебацинамидом протекает в присутствии приведенных ниже катализаторов:

	Степень превращения в сополимер, %
Исходная смесь . . . . .	0
Без катализатора . . . . .	10
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ . . . . .	92
$\text{LiOH}$ . . . . .	78
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ . . . . .	78
$\text{ZnO}$ . . . . .	54
$\text{PbO}$ . . . . .	90
$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ . . . . .	84
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 \cdot \text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	22

что позволяет успешно проводить процесс и при 240°С (рис. 60). Таким образом, полиэфиры бис-фенолов и алифатических дикарбоновых кислот легче вступают в обменное взаимодействие с полиамидами, чем полиэфиры алифатических диолов. Не так обстоит дело у полиарилатов ароматических дикарбоновых кислот. Например, полиарилат изофталевой кислоты с 2,2-бис-(4-окси-3-метилфенил)пропаном и полигексаметиленсебацинамид (исходная смесь I) при 260°С (рис. 61) не вступают в обменное взаимодействие в отсутствие катализатора. В присутствии же 1% окиси свинца этот обмен протекает успешно. Интересно, что обменное взаимодействие полигексаметиленсебацинамида с полиарилатом изофталевой кислоты и 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана (исходная смесь II) протекает с несколько большей скоростью, чем для первого полиарилата.

Из рис. 61 видно, что стабилизация температуры плавления реакционной смеси в процессе обмена, которая указывает на образование статистического полиамидоэфира, происходит быстрее для исходной смеси II, чем для исходной смеси I. По-видимому, в полиарилате дополнительные метильные заместители в остатках двухатомных фенолов затрудняют сближение реагирующих полиамидных и



Следовательно, блокполиамидоэфир можно получать не только варьируя продолжительность реакции, но также и изменяя соотношение активных и неактивных к обмену участков в исходном полиэфирном компоненте при условии доведения обмена до равновесного состояния.

### ОСТАНОВКА РОСТА ЦЕПИ МАКРОМОЛЕКУЛЫ

В принципе процесс поликонденсации мог бы продолжаться до полного исчерпания всех реакционноспособных групп и привести к образованию сколь угодно больших макромолекул. Однако обычно образуются сравнительно небольшие цепи. Лишь в специальных условиях получают макромолекулы, имеющие мол. вес выше 100 000 [239]. Такое сравнительно раннее прекращение реакции поликонденсации зависит от многих причин как физического, так и химического характера, которые детально будут рассмотрены ниже. Здесь же отметим, что прекращение роста цепи будет обозначаться термином «остановка роста», причем следует помнить, что смысл, вкладываемый в этот термин, существенно отличается от смысла термина «обрыв цепи», употребляемого при реакциях полимеризации, вследствие принципиальной разницы механизма процессов полимеризации и поликонденсации.

Остановка роста цепи в реакции равновесной поликонденсации может происходить в результате влияния как физических, так и химических факторов. Причинами чисто физического характера могут быть следующие: 1) понижение концентрации реагирующих групп; 2) увеличение вязкости среды; 3) высокая температура плавления образующихся продуктов.

Понижение концентрации реагирующих групп и увеличение вязкости среды приводят к тому, что вероятность встречи функциональных групп, находящихся как в исходных веществах, так и на концах макромолекул образовавшегося соединения, уменьшается и эти встречи, приводящие к росту цепи, становятся более редкими.

Высокая температура плавления образующихся продуктов реакции оказывает существенное влияние на ход процесса тогда, когда у получаемого полимера температура плавления выше температуры разложения. В этом случае процесс поликонденсации протекает в твердой фазе, что почти не позволяет получить достаточно высокомолекулярный продукт. Нередко при этом наблюдается разложение как исходных веществ, так и образующихся полимеров, как это имеет место, например, при поликонденсации *транс*-гексагидротерефталевой кислоты с *транс*-хинитом [240], при поликонденсации *транс*- $\beta$ -оксициклогексанкарбоновой кислоты [240], *транс*-хинита со щавелевой кислотой [240], 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты с этиленгликолем [241] и т. д.

Одним из путей устранения этого недостатка является проведение реакции в гомогенном растворе или в условиях межфазной поликонденсации, что избавляет от необходимости слишком высоко поднимать температуру реакции. Однако, как показали Волохина и Кудрявцев [242 — 246], поликонденсация может иногда успешно протекать и в твердой фазе. Так, при нагревании аминоксантоновой, аминопеларгоновой и аминондекановой кислот, а также гексаметилендиаммонийадипината до температуры на 5 — 20° С ниже температуры плавления соответствующих исходных соединений образуются полиамиды.

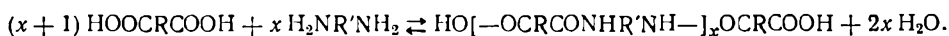
К причинам химического характера, вызывающим остановку роста цепи, следует отнести потерю концевыми функциональными группами растущей молекулы способности к дальнейшей реакции. Это может происходить вследствие: 1) неэквивалентного соотношения исходных веществ, что приводит к остановке процесса; 2) химического изменения концевых групп, делающего их не способными к дальнейшей реакции; 3) влияния монофункциональных соединений; 4) исчерпания исходных мономеров или специально добавленных катализаторов; 5) достижения равновесия с выделяющимся низкомолекулярным продуктом.

Рассмотрим каждый из этих случаев в отдельности.



## Правило неэквивалентности функциональных групп

Соотношение исходных веществ, или (в более общем случае) соотношение исходных функциональных групп,— весьма важный фактор, определяющий предельную величину молекулы, которая может образоваться в данных условиях [247]. Действительно, при избытке одного из исходных веществ процесс равновесной поликонденсации может протекать лишь до тех пор, пока компонент, присутствующий в меньшем количестве, не будет исчерпан. В этот момент все образовавшиеся макромолекулы будут иметь на обоих концах цепи одинаковые функциональные группы, такие же, как у избыточного компонента, поэтому они в большинстве случаев не могут реагировать друг с другом, что приводит к остановке процесса поликонденсации.

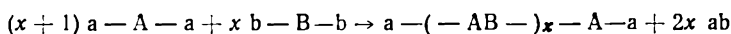


Значение этого фактора было показано Ваншейдтом с сотр. [248, 249] при исследовании реакции фенола или крезола с формальдегидом или ацетальдегидом.

Особенно важную роль играет соотношение исходных веществ в линейной поликонденсации, что впервые было отмечено Рафиковым, Коршаком и Пинкиной [35] при изучении поликонденсации гексаметилендиамина с адипиновой кислотой.

Систематическое исследование влияния соотношения исходных веществ в линейной поликонденсации было проведено Коршаком совместно с Голубевым [42, 43, 250], Колесниковым [38, 131, 251—262], Лебедевым [39], Пожилыцовой [263], Виноградовой [135, 136, 264, 265] и др.

Для рассмотрения вопроса о влиянии соотношения исходных веществ целесообразно воспользоваться понятием о коэффициенте эквивалентности, понимая под этим молярные отношения исходных веществ или (в более общем случае) функциональных групп [38, 251]. Тогда для реакции



коэффициент эквивалентности  $\mathcal{E}$  определяется из соотношения

$$\mathcal{E} = \frac{P}{P + 1}, \quad (1)$$

где  $P$  — коэффициент полимеризации.

Если коэффициент полимеризации  $P$ , то молекулярный вес образовавшегося продукта будет:

$$M = M_A (P + 1) + M_B P - 2Pab. \quad (2)$$

По найденным отношениям легко вычислить предельно достижимую величину коэффициента полимеризации в зависимости от коэффициента эквивалентности [30, 145, 215].

Ниже приводится ряд данных, характеризующих эту зависимость.

$\mathcal{E}$	$P$	$\mathcal{E}$	$P$
0,00	0	0,95	20
0,50	1	0,98	50
0,66	2	0,99	200
0,75	3	0,995	200
0,80	4	0,999	1000
0,83	5	0,9999	10 000
0,91	10	0,99999	1 000 000

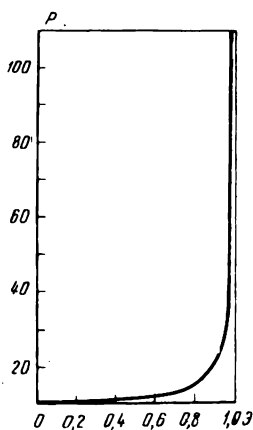


Рис. 62. Зависимость коэффициента полимеризации ( $P$ ) от коэффициента эквивалентности ( $\mathcal{E}$ )

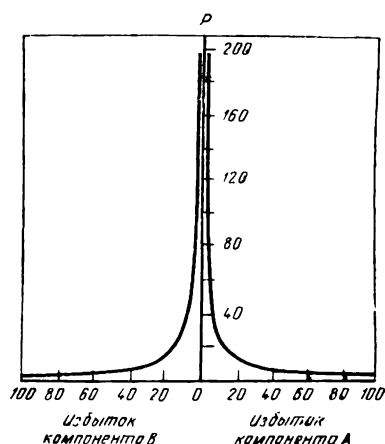


Рис. 63. Вычисленная предельная величина коэффициента полимеризации для полимеров, образующихся путем поликонденсации, в зависимости от избытка исходных веществ (в мол. %)

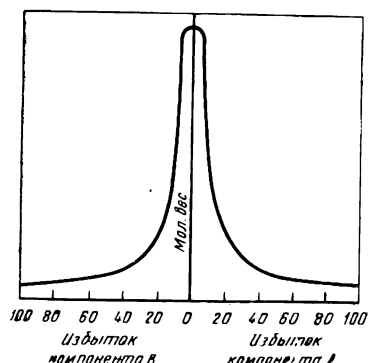


Рис. 64. Схема практически наблюдаемой зависимости молекулярного веса от избытка исходных веществ (в мол. %)

Таким образом, коэффициент эквивалентности  $\mathcal{E}$  играет решающую роль при определении возможности достижения больших значений коэффициента полимеризации у образовавшихся продуктов. Это возможно лишь при значении  $\mathcal{E}$ , равном или близком единице. На рис. 62 приведена кривая, показывающая зависимость предельно достижимых величин коэффициента полимеризации  $P$  от коэффициента эквивалентности  $\mathcal{E}$ .

Приведенные выше закономерности процесса могут быть применены для вычисления максимально достижимых величин коэффициента полимеризации и молекулярного веса в зависимости от величины избытка того или иного исходного компонента [266]. Для этого следует воспользоваться формулой (4), которая выведена на основе следующих соображений [250].

Если в реакцию взять  $A$  грамм-молей каждого компонента и, кроме того, прибавить дополнительно еще  $q$  мол. % одного из них (например, первого), то в результате в реакции будет участвовать  $AN$  молекул первого и  $AN$  молекул второго компонента плюс  $AqN/100$  молекул первого компонента, взятого в избытке ( $N$  — число молекул в грамм-моле). Тогда понятно, что число цепей  $y$ , получившееся в результате реакции, будет равно числу молекул во взятом избытке исходного вещества:

$$y = \frac{AqN}{100}, \quad (3)$$

а средняя длина этих цепей, выраженная числом звеньев, входящих в состав цепи:

$$P = \frac{AN}{y}. \quad (4)$$

После подстановки значения  $y$  из формулы (3) получим лишь немного измененную, уже приводившуюся ранее [50] формулу для вычисления коэффициента полимеризации  $P$  в зависимости от  $q$  (в мол. %):

$$P = \frac{100}{q}. \quad (5)$$

При помощи этой формулы были вычислены максимально достижимые величины коэффициента полимеризации в зависимости от избытка одного из исходных компонентов реакции поликонденсации (в мол. %) [42, 174].

Эти данные приведены ниже и на рис. 63.

$q$	$P$	$q$	$P$
100	1	1,0	100
50	2	0,5	200
25	4	0,1	1 000
10	10	0,05	2 000
5	20	0,01	10 000
2	50	0,001	100 000

На практике, однако, в области высоких значений коэффициента полимеризации наблюдается отклонение от теоретически вычисленной кривой (рис. 64). Это явление обусловлено наличием реакций, приводящих к остановке роста цепи; об этом будет подробнее сказано ниже.

Зависимость молекулярного веса продуктов поликонденсации от величины избытка одного из исходных компонентов реакции может быть использована для регулирования молекулярного веса получаемых полимеров.

Введем обозначения:  $\bar{M}$  — средний молекулярный вес продукта поликонденсации;  $M_A$  — молекулярный вес продукта, взятого в избытке;  $M_B$  — молекулярный вес второго компонента;  $Z$  — молекулярный вес выделяющегося продукта (вода и т. д.). Тогда

$$\bar{M} = P (M_A + M_B - 2Z) + M_A. \quad (6)$$

Подставив значение  $P$  из уравнения (5) в уравнение (6), получим:

$$M = \frac{100}{q} (M_A + M_B - 2Z) + M_A. \quad (7)$$

Этой формулой уже можно пользоваться для расчетов, подставив соответствующие значения. Так, для реакции гексаметилендиамина с адипиновой кислотой (при избытке последней) после подстановки будем иметь:

$$M = \frac{22600}{q} + 146. \quad (8)$$

Экспериментальное изучение влияния избытка одного из исходных компонентов реакции на молекулярный вес образующегося полимера было проведено Коршаком и Голубевым [250] на примере поликонденсации гексаметилендиамина с адипиновой кислотой, взятой в избытке. На рис. 65 приведены кривые, показывающие полученное ими изменение величины молекулярного веса полимера в зависимости от избытка адипиновой кислоты. Из рисунка видно, что опытные кривые совершенно идентичны вычисленным теоретически, что еще раз доказывает прямую зависимость молекулярного веса полиамида от количества избытка адипиновой кислоты. Аналогичные результаты были получены и для поликонденсации этиленгликоля с адипиновой кислотой при избытке каждого из исходных веществ [42, 43].

Результаты, полученные при избытке адипиновой кислоты, были приведены на рис. 17 (см. стр. 52).

В случае поликонденсации этиленгликоля с адипиновой кислотой при избытке последней наблюдалась совершенно аналогичная зависимость молекулярного веса полимера от избытка кислоты. Однако полного совпадения величин,

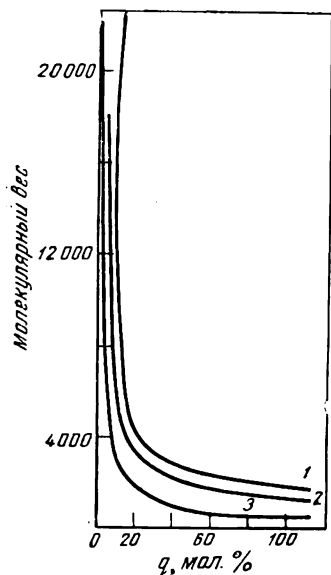
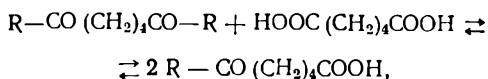


Рис. 65. Зависимость молекулярного веса полнамида от избытка адипиновой кислоты

1 — молекулярный вес по концевым группам; 2 — молекулярный вес по вязкости; 3 — вычисленный молекулярный вес

найденных на опыте и вычисленных по формуле (8), обнаружено не было. При этом следует отметить, что расхождение в данных возрастало с уменьшением молекулярного веса получаемых продуктов. Для объяснения указанного расхождения нужно иметь в виду, что, вероятно, в реакцию вступает не вся прибавляемая кислота, а лишь некоторая ее часть. После этого устанавливается равновесие и часть кислоты остается неизрасходованной. Таким образом, можно предположить, что реакция является равновесной и обратимой согласно уравнению:



что и было доказано на опыте. При нагревании этиленгликольдиадипината происходила поликонденсация с выделением адипиновой кислоты и с образованием полиэфира [22]. Вследствие этого в формулу (8) нужно внести поправку, учитывающую тот факт, что не вся прибавляемая кислота вступает в реакцию. Обозначив ту часть кислоты, которая вступила в реакцию, через  $\alpha$ , а все прибавленное количество кислоты — через  $q$ , будем иметь:

$$q = u\alpha. \quad (9)$$

Подставив это выражение в формулу (8), получим:

$$M = \frac{22600}{u\alpha} + 146, \quad (10)$$

или

$$\alpha = \frac{22600}{(M - 146)u}. \quad (11)$$

Ниже приведены средние величины  $\alpha$  в зависимости от избытка кислоты ( $q$ ) [214]:

$q$	2	6	15	30	60	100
$\alpha$	0,93	0,65	0,39	0,31	0,23	0,18

На рис. 66 изображена кривая изменения  $\alpha$  в зависимости от  $q$ , отчетливо иллюстрирующая большое влияние малого избытка действующего реагента и резкое уменьшение этого влияния при возрастании количества реагента. Поэтому  $\alpha$  было названо коэффициентом эффективности [250].

Аналогичная картина наблюдалась и при реакции алкоголиза полигексаметиленсебацата цетиловым спиртом (рис. 67).

Решающее влияние избытка одного из исходных веществ на предельную величину молекулярного веса установлено не только при реакциях полиэтерификации [42, 43, 265], полиамидирования [250], но также и при поликонденсации, протекающей по механизму переарилрования [38, 131, 251—262], при поликонденсации диацетила с 4,4'-дифенилендигидразином [263] и фенола с формальдегидом, [248, 249].

Сравнительно недавно было обнаружено большое влияние избытка одного из исходных веществ и на максимальную величину молекулярного веса координационного полимера [135, 136, 264].

Ниже приведена зависимость приведенной вязкости в хлороформе координационного полимера 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида и бериллия, синтезируемого поликоординацией в расплаве, от соотношения исходных веществ:

Тетракетон : : ацетилацетонат бериллия, моли	$\eta_{пр}$ , дЛ/г
1 : 0,4	0,18
1 : 0,8	0,18
1 : 1,0	0,44
1 : 1,2	0,28
1 : 1,4	0,28
1 : 1,8	0,28
1 : 2,0	0,25

При поликоординации 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида с ацетилацетонатом бериллия, как можно видеть из данных, приведенных выше, а также на рис. 68, избыток в реакционной среде как исходного бис- $\beta$ -дикетона, так и ацетилацетоната бериллия значительно уменьшает приведенную вязкость образующегося координационного полимера.

Следует отметить, что и в реакциях одного бифункционального соединения сохраняется влияние соотношения исходных функциональных групп на молекулярный вес полимера. Если к такому исходному веществу будет добавлено другое вещество, которое способно реагировать как одна из его функциональных групп, то все отмеченные выше закономерности в полной мере сохраняются для этой реакции. Коршак, Лебедев и Циперштейн [39] определили, что при поликонденсации хлористого бензила добавление бензола приводит к снижению молекулярного веса получаемых продуктов в степени, пропорциональной количеству взятого бензола (рис. 69).

Следует также подчеркнуть, что эквивалентность соотношения исходных веществ может нарушаться и в процессе реакции, если существует значительное различие в летучести этих веществ. Тогда одно из них будет улетучиваться, что нарушит соотношение, даже если оно и было в начале реакции строго эквивалентным. Соотношение исходных веществ может изменяться также и вследствие химического изменения функциональных концевых групп исходных веществ в процессе реакции, например превращение дикарбоновой кислоты в монокарбоновую и т. п.

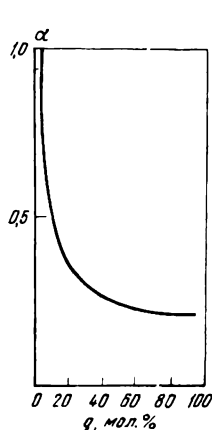


Рис. 66

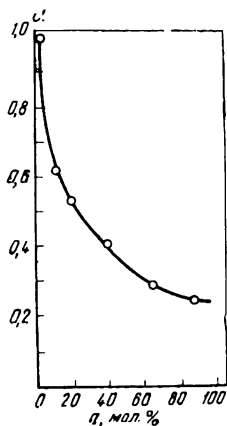


Рис. 67

Рис. 66. Зависимость коэффициента эффективности ( $\alpha$ ) от избытка ( $q$ ) одного из реагентов

Рис. 67. Зависимость коэффициента эффективности ( $\alpha$ ) от количества этилового спирта ( $q$ ) при алкоголизе полигексаметиленсебагината

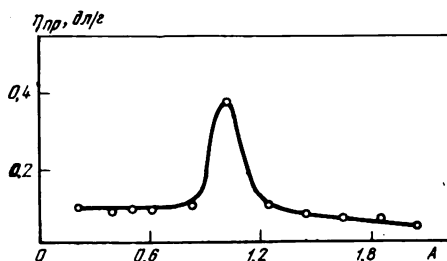


Рис. 68. Влияние соотношения исходных веществ на приведенную вязкость ( $\eta_{пр}$ ) раствора координационного полимера в хлороформе

A — количество молей ацетилацетоната бериллия, взятых на 1 моль 4,4'-бис-(ацетоацетил)-дифенилоксида

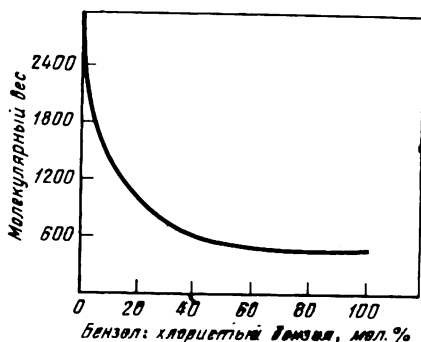


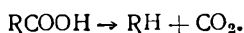
Рис. 69. Зависимость молекулярного веса полифениленметила от количества добавленного бензола

Таким образом, молекулярный вес полимеров, получаемых реакцией поликонденсации, в первую очередь определяется соотношением функциональных групп исходных веществ, т. е. в процессе поликонденсации действует «правило неэквивалентности функциональных групп». Согласно этому правилу, избыток одного из исходных компонентов, если он не удаляется в процессе реакции, приводит к понижению молекулярного веса образующегося полимера в степени, пропорциональной величине этого избытка [214—216, 267].

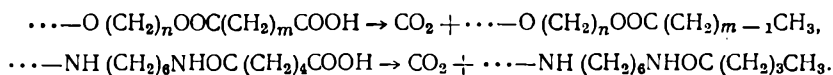
### Химические изменения функциональных концевых групп

Вторым фактором, определяющим момент остановки роста цепи в реакции поликонденсации, является химическое изменение функциональных концевых групп. При этом следует иметь в виду лишь такое превращение функциональных групп, которое делает их неспособными к дальнейшему участию в происходящей реакции равновесной поликонденсации. Если превращению подвергается функциональная группа исходного мономера, то в результате изменится соотношение исходных веществ. (Этот случай был подробнее рассмотрен ранее, см. стр. 38 и сл.) Если же превращению подвергается функциональная группа, находящаяся на конце растущей макромолекулы, то рост цепи в этом направлении прекратится.

Коршак и Замятина [41] показали, что в процессе поликонденсации гексаметилендиамина с адипиновой кислотой происходит разрушение карбоксильных групп и выделение двуокиси углерода в результате следующей реакции:



Исследование термической устойчивости дикарбоновых кислот, проведенное Коршаком и Рогожиным [268—271], показало, что она зависит от их строения и возрастает с увеличением числа атомов углерода в молекуле кислот (см. стр. 39). Однако было установлено, что отщепление двуокиси углерода происходит также и за счет концевых карбоксильных групп полиамидов и полиэфиров [270, 271]. Декарбоксилирование концевых групп приводит к прекращению роста цепи полиамида или полиэфира:



Влияние реакций, приводящих к отщеплению концевых функциональных групп, на молекулярный вес образующегося полиэфира было изучено Коршаком и Рогожиным [270, 271] на примере поликонденсации этиленгликоля с щавелевой, малоновой, янтарной, адипиновой и себациновой кислотами. В табл. 18

Таблица 18

Результаты поликонденсации этиленгликоля с дикарбоновыми кислотами при различных температурах

Температура реакции, °С	Янтарная кислота			Адипиновая кислота			Себациновая кислота		
	Количество отщепившихся COOH-групп, %	Молекулярный вес полиэфира		Количество отщепившихся COOH-групп, %	Молекулярный вес полиэфира		Количество отщепившихся COOH-групп, %	Молекулярный вес полиэфира	
		по вязкости	по COOH-группам		по вязкости	по COOH-группам		по вязкости	по COOH-группам
230	—	—	—	4,75	1270	1830	0,002	1100	1000
240	2,81	840	950	9,54	1670	1600	0,003	1500	1540
250	3,01	1190	1210	14,65	2370	2350	0,005	1860	1950
260	14,25	1630	2090	—	2140	2550	0,004	2130	2300
270	21,30	1610	2490	20,80	2000	3390	0,012	2600	2740
280	—	940	2940	29,00	1470	4300	0,023	2960	3100

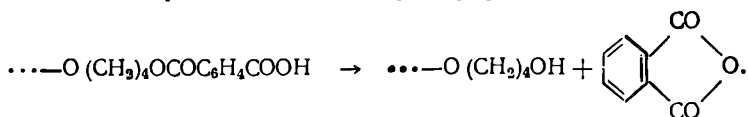
приведены молекулярные веса полиэфиров и количество отщепившихся карбоксильных групп (в %) при различных температурах. Оказалось, что молекулярный вес полиэфира зависит от температуры реакции. При определенной температуре, зависящей от природы применяемой дикарбоновой кислоты, молекулярный вес полиэфира достигает максимального значения, после чего происходит понижение молекулярного веса в результате термического распада карбоксильных групп. На рис. 70—72 показано изменение молекулярного веса полимера и количества отщепившихся карбоксильных групп при различных температурах [270, 271].

Из кривых, приведенных на рис. 70 и 71, видно, что молекулярный вес полиэфира имеет максимальное значение при определенной температуре, зависящей от природы кислоты, после чего происходит понижение молекулярного веса, в то время как количество отщепившихся карбоксильных групп начинает быстро расти. Интересно отметить, что полиэфиры, полученные при высоких температурах, в результате декарбоксилирования теряют часть концевых карбоксильных групп, поэтому величины молекулярного веса, определенные по вязкости раствора полиэфира и концевым карбоксильным группам, значительно различаются между собой, причем с ростом температуры это расхождение возрастает. Подобные же явления наблюдали Коршак и Замятина [41] при поликонденсации гексаметилендиамина с адипиновой кислотой.

Отщепление карбоксильных групп в процессе поликонденсации гликолей с дикарбоновыми кислотами происходит за счет концевых групп макромолекулы полиэфира, которые менее устойчивы, чем карбоксильные группы исходной дикарбоновой кислоты.

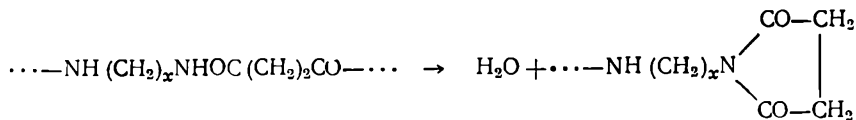
Разложение самих дикарбоновых кислот происходит при более высоких температурах. Например, адипиновая кислота при 250°С разлагается за 9 час. на 0,4%, а при 280°С — на 4%. В присутствии же этиленгликоля разложение кислоты ускоряется в несколько раз: при 250°С за это же время разлагается почти 15% кислоты, а при 280°С — 30%.

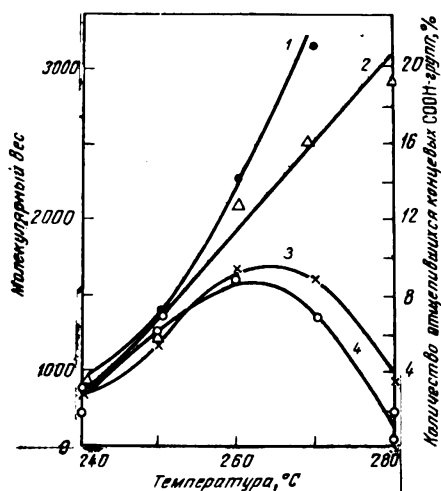
Было установлено, что сложные эфиры кислот более устойчивы, чем свободные кислоты и их кислые эфиры. Потерю растущей полимерной цепью карбоксильных групп Зейдлер и Школьман [272] относят также и за счет отщепления и улетучивания ангидридов кислот, например фталевой:



Вообще же, при поликонденсации дикарбоновых кислот, диаминов и гликолей возможно весьма большое число различных превращений, приводящих к отщеплению воды, аммиака, углекислоты и других соединений, в результате чего удаляются функциональные группы.

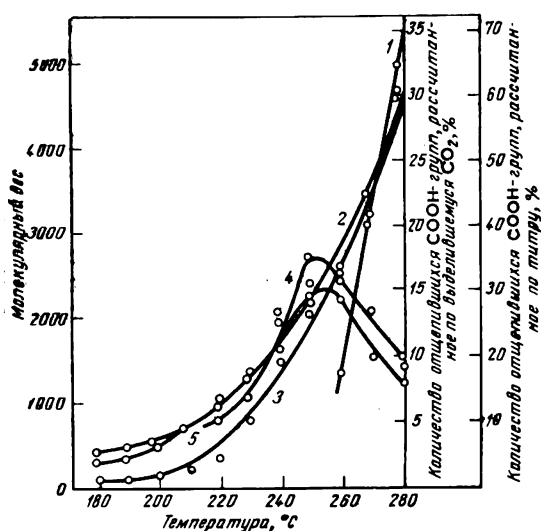
К подобным превращениям относится также и так называемый циклоимидный эффект, заключающийся в образовании циклов на концах растущей полимерной цепи и вызывающий вследствие этого ее обрыв [214, 273—275]. Циклоимидный эффект наблюдается в реакции образования полиамидов, когда исходными веществами являются дикарбоновые кислоты с двумя или тремя метиленовыми группами в молекуле (янтарная, глутаровая кислоты (или фталевая кислота, а также аналогичные диамин (этилендиамин или триметилендиамин). Коршак, Фрунзе и Краснянская [273] наблюдали циклоимидный эффект при получении полиамида на основе янтарной кислоты:





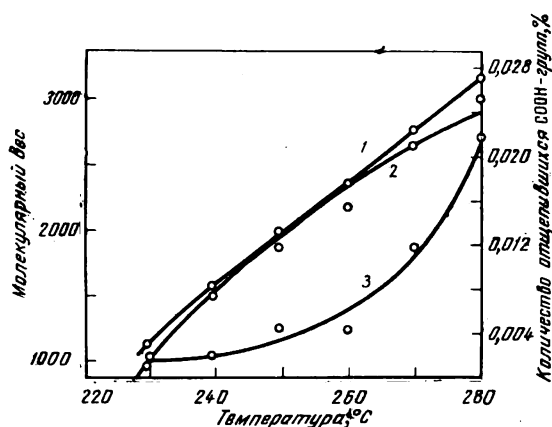
**Рис. 70.** Зависимость молекулярного веса полиэтилсукцината и количества отщепившихся карбоксильных групп от температуры поликонденсации янтарной кислоты с этиленгликолем

1 — количество отщепившихся COOH групп; 2 — молекулярный вес по COOH-группам; 3 — то же, по вязкости; 4 — то же, по OH-группам



**Рис. 71.** Зависимость молекулярного веса полиэтилсукцината и количества отщепившихся карбоксильных групп от температуры поликонденсации адипиновой кислоты с этиленгликолем

1 — количество отщепившихся COOH-групп, рассчитанное по данным титрования; 2 — молекулярный вес по COOH-группам; 3 — количество отщепившихся COOH-групп, рассчитанное по количеству выделившегося  $\text{CO}_2$ ; 4 — молекулярный вес по вязкости; 5 — молекулярный вес по OH-группам



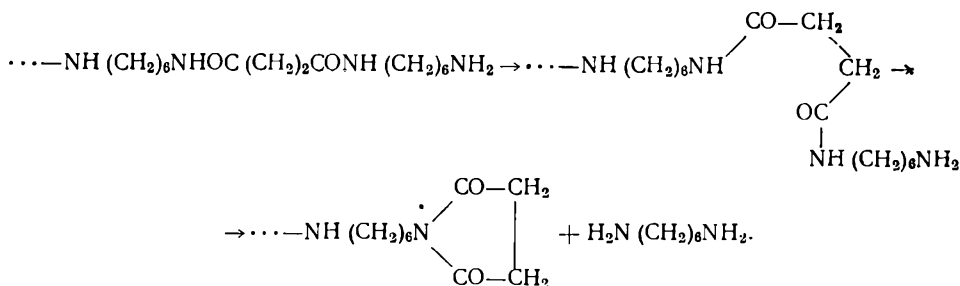
**Рис. 72.** Зависимость молекулярного веса полиэтилсукцината и количества отщепившихся карбоксильных групп от температуры поликонденсации себаценовой кислоты с этиленгликолем

1 — молекулярный вес, определенный по COOH-группам; 2 — молекулярный вес по вязкости; 3 — количество отщепившихся COOH-групп

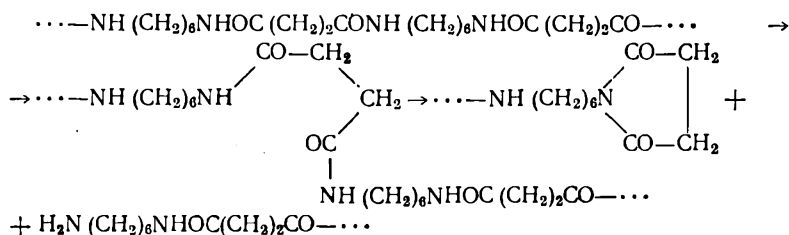


Образование такого имидного цикла приводит к остановке роста цепи. В результате этого образуется полимер низкого молекулярного веса. Для более «длинных» дикарбоновых кислот и диаминов циклоимидный эффект выражен слабее.

При получении полиамида из гексаметилендиамина и янтарной кислоты образуется сукцинимидный цикл в результате отщепления молекулы гексаметилендиамина, находящейся на конце растущей цепи:

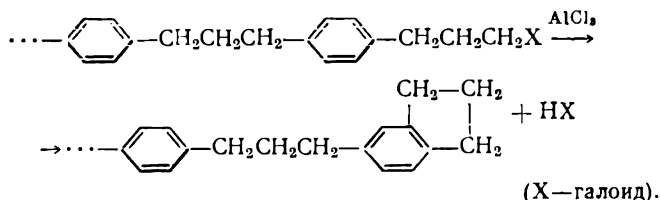


Деструкция таких полиамидов, приводящая к разрыву макромолекулы и образованию на конце цепи гексаметилендиаминовых групп и имидных циклов, протекает по уравнению



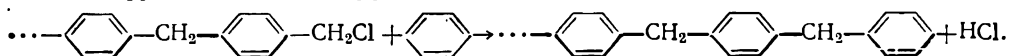
Таким образом, в этом случае к деструкции приводит внутрицепной обмен. Причиной повышенной склонности к деструкции является упомянутый выше циклоимидный эффект. По-видимому, циклоимидный эффект оказывает влияние на процесс поликонденсации и деструкции диаминов и дикарбоновых кислот, содержащих в молекуле и большее число атомов углерода, однако в меньшей степени, поскольку склонность к образованию циклов большего размера проявляется в меньшей степени. Интересной особенностью циклоимидного эффекта является то, что содержание концевых карбоксильных групп у таких полимеров очень небольшое.

Образование циклических структур на концах растущей полимерной цепи приводит к остановке роста цепи и в случае карбоцепных полимеров. Колесников и Коршак с сотр. [276] считают, что причиной образования полифениленметила низкого молекулярного веса при поликонденсации хлористого метилена с бензолом может быть образование дигидроантраценовых циклов на концах растущей цепи. Причиной же остановки роста цепи при поликонденсации 1,3-хлорбромпропана с бензолом в присутствии хлористого алюминия, по-видимому, является образование концевых гидринденовых групп по реакции [277]:

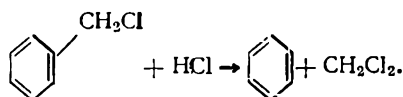


Следует подчеркнуть, что указанные закономерности сохраняют свое значение не только при поликонденсации двух исходных веществ, как, например, дикарбоновой кислоты и диамина или гликоля, но и при реакции поликонденса-

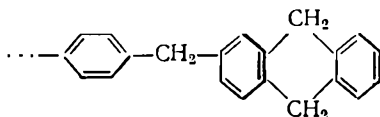
ции одного бифункционального соединения, например оксикарбоновой кислоты и т. п.; превращения могут затрагивать любую из функциональных групп и приведут к тем же результатам, что и при поликонденсации двух бифункциональных соединений. В качестве примера можно привести реакцию поликонденсации хлористого бензила, изученную Коршаком, Лебедевым и Циперштейном [39]. Оказалось, что в данном поликонденсационном процессе обрыв цепи может произойти несколькими путями. Добавление в процессе поликонденсации к реакционной смеси бензола приводит к нарушению эквивалентного соотношения функциональных групп и к остановке роста цепи:



В этой же реакции наблюдалось отщепление хлорметильной группы, приводившее к тем же результатам:



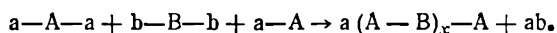
Остановка роста цепи в этой реакции происходила также и вследствие разрушения хлорметильной группы с образованием дигидроантраценового цикла на конце макромолекулы:



Как видно из приведенных примеров, большая или меньшая склонность к реакциям, приводящим к разрушению функциональных групп и в результате этого к остановке роста полимерной цепи, определяется в основном индивидуальными свойствами каждого вещества, условиями проведения процесса и большей частью должна быть установлена экспериментально.

### Влияние монофункциональных соединений }

Остановка роста цепи в процессе поликонденсации на определенном этапе процесса будет происходить и тогда, когда в смеси исходных веществ содержится в виде примеси или специальной добавки монофункциональное вещество [278—287]. В общем виде обрыв полимерной цепи в этом случае можно представить следующим уравнением:



Остановка роста цепи в процессе поликонденсации за счет монофункционального соединения находит широкое применение в практике получения полимеров, так как позволяет осуществлять регулирование молекулярного веса образующегося полимера [35]. Обычно такое соединение называют стабилизатором вязкости, концевых групп или молекулярного веса. Количество стабилизатора, вводимое в поликонденсацию, определяется заданным молекулярным весом получаемого полимера и может быть рассчитано по формуле [288]

$$P = \frac{\text{число молей бифункционального мономера}}{\text{число молей стабилизатора}} + 1,$$

где  $P$  — средняя степень полимеризации.

Приведем несколько примеров регулирующего действия монофункциональных веществ в процессе поликонденсации.

Для регулирования молекулярного веса полиалкилентерефталатов было предложено на определенном этапе реакции добавлять к реакционной смеси

различные монофункциональные вещества (пропилбензоат, алкильные эфиры нафтойной кислоты и др.), вызывающие обрыв растущей полимерной цепи [278—280]. Виноградова, Коршак и Корчевей [281, 282] для получения ненасыщенных полиэфиров невысокого молекулярного веса, не содержащих на концах цепи фенольных ОН-групп, проводили поликонденсацию хлорангидрида изофталевой или терефталевой кислоты (взятых в небольшом избытке) с фенолфталеином и диаллилдианом, добавляя на втором этапе процесса к реакционной смеси монофункциональное вещество — 2-аллилфенол.

Обрыв цепи с помощью монофункциональных соединений широко используется при синтезе алкидных смол: введение в реакционную смесь монофункциональной модифицирующей добавки (монокарбоновой кислоты или спирта) предотвращает желатинизацию полимера в процессе его синтеза [283—285].

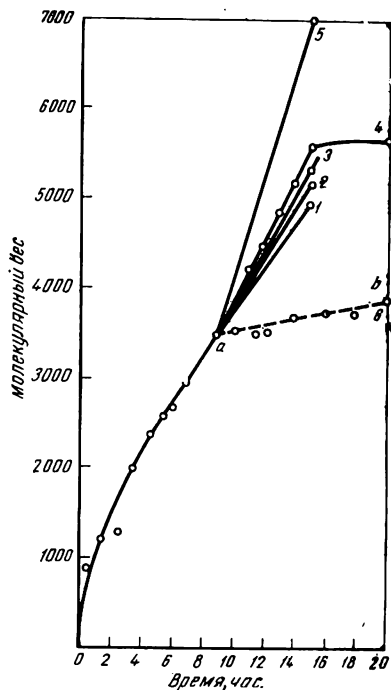
В процессе промышленного получения полиамидов в качестве стабилизатора молекулярного веса применяют уксусную кислоту [288]. Остановка роста цепи в данном случае обусловлена образованием на определенном этапе поликонденсации концевых ацетамидных групп:



Добавка 1 мол. % уксусной кислоты при полиамидировании теоретически ограничивает молекулярный вес полиамида примерно до 100 повторяющихся единиц.

### Исчерпание исходных мономеров

К остановке роста цепи может привести и исчерпание исходных мономеров или специально добавленных катализаторов. Влияние этого фактора было установлено Коршаком и Виноградовой [3, 4] при исследовании полиэтерификации гексаметиленгликоля с себадиновой кислотой. Как оказалось, рост цепи полиэфира прекращался на определенном этапе, который, как видно из рис. 6 (см. стр. 49), наступает в тот момент, когда происходит исчерпание исходных мономеров. Но стоит прибавить лишь небольшое количество кислоты или гликоля к реакционной массе, как опять начинается рост цепи (рис. 73). Было показано, что каталитическим эффектом обладают лишь небольшие количества мономеров (1—2%). Прибавление мономера в больших количествах приводит к меньшему повышению молекулярного веса, очевидно, потому, что под влиянием больших количеств мономеров становится заметным процесс деструкции полимера. При добавлении камфаросульфокислоты (0,5%) наблюдается еще более заметный рост цепи, так как камфаросульфокислота, являясь более сильной кислотой, действует как более сильный катализатор. Однако спустя некоторое время происходит остановка роста цепи, которая вызывается летучестью, химической дезактивацией мономера или специально прибавленного катализатора.



**Рис. 73.** Влияние различных добавок на рост цепи (изменение молекулярного веса) полиэфира

1—1,5% гександиола; 2—5% исходных мономеров; 3—1,5% себадиновой кислоты; 4—1,5% исходных мономеров; 5—0,5% камфаросульфокислоты; 6—нагревание без добавок. *ab* — нагревание в вакууме от нуля (точка *a*)

Очевидно, влияние этого фактора может иметь существенное значение в тех реакциях, которые, подобно реакции полиэтерификации, нуждаются в обязательном содействии катализаторов или в которых каталитическую функцию могут выполнять исходные мономеры. Как показали Коршак, Фрунзе и Лу И-нань [103, 150, 214], такое влияние имеет значение и для реакции образования полиамидов на последних стадиях процесса, когда исходные вещества уже израсходованы.

### Достижение равновесия с выделяющимся низкомолекулярным продуктом реакции

Существенную роль в процессе равновесной поликонденсации в остановке роста цепи играет достижение равновесия с выделяющимся низкомолекулярным продуктом реакции, поскольку своевременное удаление низкомолекулярного продукта из сферы реакции обеспечивает сдвигание равновесия в сторону образования полимерного продукта. Если же низкомолекулярный продукт реакции по тем или иным причинам не удаляется (малая летучесть низкомолекулярного продукта, недостаточно высокая температура реакции, высокая вязкость реакционной среды и т. п.), то устанавливающееся в системе равновесие вызывает прекращение дальнейшего роста полимерной цепи. Поэтому для получения высокомолекулярного продукта, как было показано в ряде работ [23, 26, 135, 136, 239, 264, 289—293], весьма существенно проводить процесс в условиях, способствующих максимально полному удалению из сферы реакции низкомолекулярного продукта поликонденсации.

Подробно вопрос о влиянии полноты удаления низкомолекулярного продукта поликонденсации как на молекулярный вес образующегося полимера, так и на распределение по фракциям был рассмотрен Шульцем [58] на примере полиэтерификации. Ниже излагаются основные положения этой теории [58, 295].

Вначале Шульц считает необходимым показать, в каком количественном отношении находятся мономерные, димерные и тому подобные молекулы. Он исходит из простейшего, уже известного, примера оксикислот.  $C_1$  — концентрация мономера;  $C_2$  — концентрация димера и т. д.;  $C_w$  — концентрация воды. Тогда

$$\frac{C_2 C_w}{C_1^2} = K; \quad (1)$$

так как тримеры образуются при конденсации димера с мономером, то получаем:

$$\frac{C_3 C_w}{C_2 C_1} = K. \quad (2)$$

При этом для упрощения принимается, что константа равновесия не зависит от средней степени конденсации.

Если эти концентрации выражают в молях ( $n_1, \dots, n_w$ ), то для  $K$  получают следующее выражение:

$$K = \frac{n_2 n_w}{n_1^2} = \frac{n_3 n_w}{n_1 n_2} \quad (3)$$

или в общем случае для степени полимеризации  $P$

$$K = \frac{n_P n_w}{n_{P-1} n_1}. \quad (4)$$

Из этого следует, что

$$\begin{aligned} n_2 &= n_1^2 \frac{K}{n_w}, \\ n_3 &= \frac{n_1 n_2 K}{n_w} = n_1 \left( \frac{n_1 K}{n_w} \right)^2, \\ &\dots \dots \dots \\ n^P &= n_1 \left( \frac{n_1 K}{n_w} \right)^{P-1}. \end{aligned}$$

Если обозначить

$$\alpha = \frac{n_1 K}{n_w}, \quad (5)$$

то получим

$$n_P = n_1 \alpha^{P-1}. \quad (6)$$

Для выражения количества полимера в граммах необходимо  $n_P$  умножить на молекулярный вес  $M$ ; то же получается при умножении молекулярного веса основной молекулы  $M'$  на степень полимеризации:

$$m_P = n_P M = n_1 M' P \alpha^{P-1}; \quad m_P = m_1 P \alpha^{P-1}. \quad (7)$$

Для упрощения полученных выражений Шульц пользуется понятием о функциях распределения.

Функции распределения, которые показывают, сколько молей ( $n_P$ ) для степени полимеризации  $P$  содержится в одной основной молекуле смеси, автор называет функцией частоты распределения.

Функции, которые показывают, сколько содержится граммов ( $m_P$ ) для степени полимеризации  $P$  в 1 г смеси, Шульц называет функцией распределения по массе

$$m_P = P n_P.$$

Чтобы получить эти функции, равенства (6) и (7) умножают на пока неизвестную константу:

$$n_P = \text{const } \alpha^{P-1}, \quad (5a)$$

$$m_P = \text{const } P \alpha^{P-1}. \quad (7a)$$

Для определения константы надо принять во внимание, что при суммировании  $m_P$

$$\sum_{P=1}^{P=\infty} m_P = \text{const} \sum_{P=1}^{P=\infty} P \alpha^{P-1} = 1.$$

Итак,

$$1/\text{const} = 1 + 2\alpha + 3\alpha^2 + 4\alpha^3 + \dots$$

Значение ряда для  $\alpha < 1$

$$1/\text{const} = 1/(1 - \alpha)^2. \quad (8)$$

При подстановке (8) в (6a) и (7a) получим:

$$n_P = (1 - \alpha)^2 \alpha^{P-1}, \quad (5b)$$

$$m_P = (1 - \alpha)^2 P \alpha^{P-1}. \quad (7b)$$

Из равенства  $\alpha = \frac{n_1 K}{n_w}$  видно, что  $\alpha$  зависит от трех величин, в то время как равновесие может определиться уже двумя величинами. Таким образом, надо выразить и третью величину. Здесь важно то, что равновесие есть функция, зависящая от содержания воды и от  $K$ .

Для определения  $n_1$  пользуются уравнением (6б):

$$n_1 = \left(1 - \frac{n_1 K}{n_w}\right)^2 = 1 - \frac{2n_1 K}{n_w} + \left(\frac{n_1 K}{n_w}\right)^2.$$

После простого преобразования получают:

$$n_1 = \frac{n_w^2}{K^2} \left( \frac{2K}{n_w} + 1 \pm \sqrt{4K/n_w + 1} \right).$$

Обозначив

$$\frac{K}{n_w} = \beta, \quad (9)$$

получим

$$n_1 = \frac{1}{2\beta^2} (1 + 2\beta \pm \sqrt{4\beta + 1}). \quad (10)$$

Из двух знаков корня берется отрицательный, так как при положительном и малом  $\beta$  величина  $n_1$  стремится к  $\infty$ , что невозможно. Из равенств (5) и (10) имеют:

$$\alpha = \frac{1}{2\beta} (1 + 2\beta - \sqrt{4\beta + 1}), \quad (11)$$

$$(1 - \alpha)^2 = \frac{1}{2\beta^2} (1 + 2\beta - \sqrt{4\beta + 1}). \quad (12)$$

При подстановке этих значений в значения функций распределения (6б) и (7б) получают окончательно:

$$n_p = \frac{1}{\beta} \left[ \frac{1}{2\beta} (1 + 2\beta - \sqrt{1 + 4\beta}) \right]^p, \quad (13)$$

$$m_p = \frac{p}{\beta} \left[ \frac{1}{2\beta} (1 + 2\beta - \sqrt{1 + 4\beta}) \right]^p. \quad (14)$$

Используя уравнения (13) и (14), распределение различных степеней полимеризации можно определить как функцию от  $K$  и количества воды  $n_w$ , содержащейся в системе (отнесенное к одной основной молекуле исходного вещества).

Средняя степень полимеризации  $\bar{P}$  и число молей в продукте реакции молекул полимера и мономера  $n$  ( $n$  опять относится к одной основной молекуле) связаны между собой выражением:

$$\bar{P} = 1/n. \quad (15)$$

Средний молекулярный вес  $\bar{M}$  получают при умножении средней степени полимеризации на молекулярный вес основной молекулы (в случае оксикислот: оксикислота —  $H_2O$ ).

Суммируя равенство (6б), получают:

$$n = \sum_{p=1}^{p=\infty} n_p = \frac{(1 - \alpha)^2}{1 - \alpha} = 1 - \alpha.$$

При подстановке значения  $\alpha$  из (11) это выражение приобретает следующий вид:

$$n = \frac{1}{2\beta} (\sqrt{1 + 4\beta} - 1). \quad (16)$$

Принимая во внимание уравнение (15), получают для средней степени полимеризации:

$$\bar{P} = \frac{2\beta}{\sqrt{4\beta + 1} - 1}. \quad (17)$$

Если  $\beta \gg 1$ , то, упрощая равенства (13), (14), (16) и (17), получают:

$$n_p = \frac{1}{\beta} (1 - 1/\sqrt{\beta})^P, \quad (13a)$$

$$m_p = \frac{p}{\beta} (1 - 1/\sqrt{\beta})^P, \quad (14a)$$

$$n = 1/\sqrt{\beta}, \quad (16a)$$

$$\bar{P} = \sqrt{\beta}. \quad (17a)$$

Подставив из последнего уравнения значения  $\beta$  в (9), получают:

$$\bar{P} = \sqrt{K/n_w}. \quad (18)$$

Если исходят из двух основных веществ, например дикарбоновой кислоты и гликоля, то получают несколько различные равенства, что зависит от того, содержатся ли оба исходных вещества в равных или неравных количествах. В первом случае с незначительной поправкой применимы все указанные отношения. Если количества исходных веществ различны, то получаются довольно сложные выражения. Вообще же среднее значение степени полимеризации при избытке одного компонента сильно снижается (например, при избытке от 10 до 20%).

Как видно из равенства (18), средняя степень полимеризации зависит только от константы равновесия  $K$  и количества воды, еще содержащейся в системе.

Это выражение применимо без изменения и к другим видам конденсации, в которых вместо воды выделяются  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$ , спирт и т. д.

Из рис. 9 (см. стр. 56) видна зависимость  $P$  как функции от  $K$ . Результаты, полученные Шульцем, четко показывают, что при получении полиэфиров полиэтерификацией высокая степень поликонденсации возможна только при тщательном удалении из сферы реакции остатков воды.

Зависимость между содержанием воды и средней степенью полимеризации для полиэфиров приведена на рис. 10 (см. стр. 56) и в табл. 19. Из рисунка видно, что при содержании воды в системе, равном 0,1 мол. %, средняя степень полимеризации  $\bar{P}$  равна 60.

Таблица 19<sup>1</sup>

Получение полиоксиундекановой кислоты ( $n_w$  — содержание воды) [50]

$M$	$P$	Температура, °C	Вакуум, мм рт. ст.	Продолжитель- ность, час.	$n_w$ , моль	% $\text{H}_2\text{O}$
4 170	33	200	1	8	$0,9 \cdot 10^{-2}$	0,09
9 330	51	225	1	25	$1,4 \cdot 10^{-3}$	0,014
20 700	111	230	<1	30	$3 \cdot 10^{-4}$	0,003

При высушивании таких конденсатов выявляется следующее затруднение. Кроме свободной воды, системы содержат еще и связанную воду, которая образуется за счет дальнейшей поликонденсации концевых гидроксильных и карбоксильных групп. Количество связанной воды значительно больше, чем свободной. На каждую молекулу полимерного эфира приходится, очевидно, одна молекула связанной воды. По равенствам (16a) и (18) количество последней:

$$n = \sqrt{n_w/K}.$$

При количестве свободной воды  $n_w$  в системе, равном  $10^{-3}$ , количество связанной воды равно  $1,6 \cdot 10^{-2}$ , т. е. в 16 раз больше. Поскольку процесс удаления последних остатков низкомолекулярного продукта реакции протекает очень медленно, проведение конечной стадии процесса поликонденсации связано с большими трудностями. Более полному удалению низкомолекуляр-

ного продукта из сферы реакции способствуют пропускание через реакционную смесь тока инертного газа, перемешивание реакционной массы, вакуум, проведение реакции в тонком слое, в растворителе [23, 26, 135, 136, 212, 239, 264, 289—295], в результате чего получают продукты с более высоким молекулярным весом.

Равновесие между полимером и низкомолекулярным продуктом в равновесной поликонденсации существенно не только в самом поликонденсационном процессе, но и в процессе последующей переработки полимера. Молекулярный вес полимера, полученного в условиях, обеспечивающих достижение поликонденсационного равновесия, не будет изменяться после его выделения и повторного плавления (что часто бывает необходимо в процессе переработки), если при этом будут воспроизведены те же самые условия. И, наоборот, молекулярный вес может значительно уменьшаться за счет увеличения в полимере содержания воды (если полимер не был предварительно высушен). Существование равновесия между поликонденсационным полимером и водой необходимо особенно учитывать для высокоплавких ароматических полиэфиров, например полиэтилентерефталата, который в расплавленном состоянии весьма чувствителен к гидролизу даже следами водяного пара. Для сведения к минимуму обратной реакции гидролиза при повторном плавлении полиэтилентерефталата следует его тщательно высушивать до содержания воды менее 0,005 моля на структурное звено полимера [288].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак. Химия высокомолекулярных соединений. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 305.
2. В. В. Коршак. Методы высокомолекулярной органической химии. М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 481.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. ДАН СССР, **77**, 277 (1951).
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. ЖОХ, **22**, 1176 (1952).
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 537.
6. В. М. Харитонов, Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 1002.
7. Г. С. Колесников. Автореферат диссертации «Исследование в области полиарилена-алкилов». М., ИОХ АН СССР, 1953.
8. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 376.
9. P. J. Flory. Chem. Rev., **39**, 137 (1946).
10. С. Е. Бреслер, Б. Л. Ерусалимский. Физика и химия макромолекул. М.—Л., «Наука», 1965, стр. 474.
11. Цурута Тэй дзи. Реакции получения синтетических полимеров. М., Госхимиздат, 1963, стр. 166.
12. К. Марвел. Введение в органическую химию полимеров. М., ИЛ, 1961, стр. 25.
13. G. J. Howard. Progress in high polymers, vol. 1, London, 1961.
14. H. von Euler, E. Adler, B. Bergström. Ark. Kemi. Mineral. Geol., **14B**, 7 (1940).
15. S. Kyrrning. Ark. Kemi. Mineral. Geol., **15B**, 1 (1942).
16. H. Kämmerer. Makromol. Chem., **8**, 72 (1952).
17. P. J. Flory. Principles of Polymer Chemistry. New York, 1953.
18. P. J. Flory. J. Am. Chem. Soc., **62**, 2261 (1940).
19. В. В. Коршак, Ю. А. Черномордик, И. Д. Кискинова. Высокомол. соед., **9A**, 195 (1967).
20. W. H. Carothers. Chem. Rev., **8**, 353 (1931).
21. H. Mark, R. Raiff. High Polymeric Reactions, their Theory and Practica. New York, Interscience Publishers, 1941, p. 139, 151, 176.
22. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 951.
23. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова. Высокомол. соед., **1**, 1586 (1959); В. В. Коршак, В. А. Замятина, И. И. Юкельсон, Н. И. Бекасова. Хим. наука и пром., **4**, 546 (1959).
24. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, В. А. Замятина. Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 486.
25. В. В. Коршак, В. В. Голубев, Г. В. Карпова. Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 88.
26. G. C. Cowan, D. H. Wheeler. J. Am. Chem. Soc., **66**, 84 (1944).
27. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак. ДАН СССР, **64**, 211 (1949).
28. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова. ДАН СССР, **64**, 353 (1949).
29. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Усп. хим., **23**, 314 (1954).
30. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, 756.
31. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, 63.



32. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 179.
33. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 334.
34. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова. ДАН СССР, 57, 357 (1947).
35. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Л. Н. Пинкина. ЖОХ, 14, 1003 (1944).
36. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. Труды Третьей конференции по высокомолекулярным соединениям. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1948, стр. 158.
37. В. В. Коршак, В. А. Замятина. ДАН СССР, 59, 909 (1948).
38. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, А. В. Харчевникова. ДАН СССР, 56, 169 (1947).
39. В. В. Коршак, Н. Н. Лебедев, М. А. Циперштейн. ЖОХ, 19, 683 (1949).
40. В. В. Коршак. Химия высокомолекулярных соединений. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 268.
41. В. В. Коршак, В. А. Замятина. Изв. АН СССР, ОХН, 1945, 609.
42. В. В. Коршак, В. В. Голубев. Сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». М., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 30.
43. В. В. Коршак, В. В. Голубев. Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 379.
44. В. В. Коршак, В. А. Замятина. Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 412.
45. В. В. Коршак. Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 51.
46. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Гетероцепные полиэфиры. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 76.
47. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Синтетические гетероцепные полиамиды. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 85.
48. V. V. Korshak, S. V. Vinogradova. Polyesters. New York—Paris—Frankfurt, Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, 1965, p. 83.
49. В. В. Коршак. Доклады на 13 Международном конгрессе теоретической и прикладной химии. М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 263.
50. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. ДАН СССР, 48, 36 (1945).
51. В. В. Коршак, И. А. Грибова. Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 550.
52. В. В. Коршак, И. А. Грибова. ДАН СССР, 82, 397 (1952).
53. С. Е. Бреслер, В. В. Коршак, С. А. Павлова, П. А. Финогенов. ДАН СССР, 87, 961 (1952).
54. С. Е. Бреслер, В. В. Коршак, С. А. Павлова, П. А. Финогенов. Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 344.
55. С. Е. Бреслер, В. В. Коршак, С. А. Павлова, П. А. Финогенов. Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 354.
56. V. V. Korshak. Faserforsch. u. Textiltechn., 6, 241 (1955).
57. В. В. Коршак. ДАН СССР, 64, 525 (1949).
58. G. V. Schulz. Z. phys. Chem., A182, 127 (1938).
59. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова. Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 743.
60. P. J. Flory. J. Am. Chem. Soc., 64, 2205 (1942).
61. P. J. Flory. J. Am. Chem. Soc., 62, 2255 (1940).
62. Г. С. Петров, Б. Н. Рutowский, И. П. Лосев. Технология синтетических смол и пластических масс. М.—Л., Госхимиздат, 1946.
63. Г. С. Петров. Карбамидные смолы и прессовочные композиции. М., изд. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1940.
64. F. Wiloth. Makromol. Chem., 15, 98 (1955).
65. N. Ogata. Makromol. Chem., 42, 52 (1960).
66. N. Ogata. Makromol. Chem., 43, 117 (1961).
67. H. Batzer, H. Lang. Makromol. Chem., 15, 211 (1955).
68. W. H. Carothers, J. A. Arvin, G. Dorough. J. Am. Chem. Soc., 52, 3292 (1930).
69. W. H. Lycan, R. Adams. J. Am. Chem. Soc., 51, 625, 3450 (1929).
70. P. Fijolka, I. Lenz. Plaste und Kautschuk, 7, 336 (1960).
71. W. Griehl. Faserforsch. u. Textiltechn., 4, 390 (1953).
72. W. McMahon, H. A. Birdsall, G. R. Johnson, C. T. Camilli. J. Chem. and Engng. Data, 4, 57 (1959).
73. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Гетероцепные полиэфиры. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 212, 337.
74. P. Schlack, J. Nüsslein. Пат. ФРГ 1011392 (1957); РЖХим, 1960, 13891 П.
75. А. Миякэ, И. Наканиси. Япон. пат. 8068 (1957); РЖХим, 1960, 74398 П.
76. J. Marschall, A. Todd. Trans. Faraday Soc., 49, 67 (1953).
77. R. C. Colike, S. W. Lasoski, Jr. J. Phys. Chem., 64, 895 (1960).
78. Z. Zamorsky, J. Cerny. Chem. průmysl., 12, 521 (1962).
79. D. A. S. Ravens. Polymer, 1, 375 (1960).
80. H. Schnell. Angew. Chem., 68, 633 (1956).
81. H. R. Schweizer. Kunststoffe Plastic, 4, 147 (1957).
82. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Полиарилаты. М., «Наука», 1964.
83. G. Carpeni, J. Chouteau. C. r. Acad. Sci., 236, 1354 (1953).
84. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. ЖОХ, 14, 974 (1944).
85. M. Sela, E. Katchalski. J. Am. Chem. Soc., 76, 129 (1954).
86. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Синтетические гетероцепные полиамиды. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 88, 261.

87. K. Mizutani, R. Kobayashi. Chem. High. Polymers, Japan, 7, 102 (1950).
88. O. Wichterle, J. Sebenda, J. Králíček. Faserforsch. u. Textiltechn., 6, 563 (1955).
89. H. Anders. Textil-Praxis, 9, 174 (1954).
90. Пат. ГДР 5310 (1953); РЖХим, 1956, 17797.
91. J. M. Sturtevant. J. Am. Chem. Soc., 75, 2016 (1953).
92. M. Frankel, M. Harnik, J. Levin, J. Knobler. J. Am. Chem. Soc., 75, 78 (1953).
93. T. Vajda, V. Bruckner. Acta Chim. Acad. Science, Ungar, 16, 215 (1958).
94. B. C. Marx, G. K. Schweiker. J. Polymer Science, 43, 229 (1960).
95. J. Solms, A. Denzler, H. Deuel. Helv. chim. acta, 37, 2153 (1954).
96. S. J. Leach, H. Lindley. Trans. Faraday Soc., 49, 921 (1953).
97. S. J. Leach, H. Lindley. Trans. Faraday Soc., 49, 915 (1953).
98. P. Edman. Acta chem. scand., 7, 700 (1953).
99. E. F. Hammel, Jr., S. Glasstone. J. Am. Chem. Soc., 76, 3741 (1954).
100. K. Heyns, W. Walter, H. F. Grützmacher. J. Polymer Science, 30, 573 (1958).
101. D. Heikens. J. Polymer Science, 22, 65 (1956).
102. В. В. Коршак, И. И. Пахомов. ЖПХ, 14, 633 (1941).
103. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Лу И-нань. Высокомол. соед., 3, 665 (1961).
104. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 180.
105. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, В. А. Замятина. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 614.
106. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, С. Н. Салазкин. Высокомол. соед., 3, 72 (1961).
107. М. Симото, А. Кито, Р. Эноуэ. Кобунсикагаку, 15, 664 (1958); РЖХим, 1959, 88985.
108. A. Conix. Ind. Eng. Chem., 51, 147 (1959).
109. А. Я. Якубович, Г. Я. Гордон, Л. И. Масленникова, Е. М. Гробман, К. И. Третьякова, Н. И. Кокорева. Международный симпозиум по макромолекулярной химии, секция 3. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 44.
110. J. Pedit. Am. Paint J., 33, 82 (1948).
111. O. Wichterle, O. Eksner. Coll. Czechosl. Chem. Comm., 25, 1371 (1960).
112. E. R. Bertozzi, F. O. Davis, E. M. Fettes. J. Polymer Science, 19, 17 (1956).
113. А. Е. Порай-Кошиц. ЖОХ, 7, 611 (1937).
114. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. Ф. Петрова. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 217.
115. V. S. Foldi, T. W. Campbell. J. Polymer Science, 56, 1 (1962).
116. М. М. Тепляков. Диссертация. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1965.
117. С. Р. А. Карпельмеier. Peintures, pigments, vernis, 32, 214 (1956).
118. С. Р. А. Карпельмеier. Fette-Seifen-Anstrichmitt., 57, 229 (1955).
119. С. Р. А. Карпельмеier, J. Mostert. Verfkroniek, 30, 48 (1957).
120. К. А. Кубитц. Analyt. Chem., 29, 814 (1957).
121. С. Р. А. Карпельмеier. Verfkroniek, 27, 291 (1954).
122. J. C. Atkinson, J. B. Speakman. Chem. a. Ind., № 3, 74 (1957).
123. A. Hartmann, J. Nüsslein. Пат. ФРГ 1001820 (1957); РЖХим, 1959, 25488 П.
124. G. Farrow, D. A. S. Ravens, I. M. Ward. Polymer, 3, 17 (1962).
125. И. П. Лосев, Н. И. Антропова. Труды Третьей конференции по высокомолекулярным соединениям. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1948, стр. 152.
126. R. Klement, A. Jakob. Naturwiss., 47, 14 (1960).
127. Г. С. Петров. Карбамидные смолы и прессовочные композиции. М., изд. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1940, стр. 27.
128. R. Otto, A. Rossing. Ber., 19, 3129 (1886).
129. Г. С. Колесников, В. В. Коршак. ДАН СССР, 85, 95 (1952).
130. Г. С. Колесников, В. В. Коршак. Труды Киевского совещания 2—5 июня 1952 г. по проблемам механизма органических реакций.
131. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 172.
132. Г. С. Колесников, Л. С. Федорова. Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 144.
133. В. В. Коршак, Л. С. Федорова, Г. С. Колесников. Высокомол. соед., 3, 1644 (1961).
134. Г. С. Петров, Б. Н. Рутовский, И. П. Лосев. Технология синтетических смол и пластических масс. М.—Л., Госхимиздат, 1946, стр. 19.
135. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. С. Артемова. Высокомол. соед., 4, 492 (1962).
136. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. ДАН СССР, 138, 1353 (1961).
137. Д. Н. Курсанов, В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 140.
138. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 1109.
139. G. Challa. Makromol. Chem., 38, 105, 123, 138 (1960).
140. В. В. Коршак. Усп. хим., 21, 121 (1952).
141. С. В. Виноградова. Канд. диссертация. М., ИОХ АН СССР, 1952; Докт. диссертация. М., ИНЭОС АН СССР, 1958.

142. G. Ramos, A. Losano. An. Real. Soc. esp. fis. y quim., B56, 833 (1960).
143. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Синтетические гетероцепные полиамиды. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 88.
144. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. ДАН СССР, 97, 675 (1954).
145. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 563.
146. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. А. Макаркин. Высокомол. соед., 1, 500 (1959).
147. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. А. Макаркин. Высокомол. соед., 1, 342 (1959).
148. С. Е. Бреслер, В. В. Коршак, С. А. Павлова, П. А. Финогенов. ДАН СССР, 87, 964 (1952).
149. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Лу И-нань. Высокомол. соед., 2, 984 (1960).
150. Лу И-нань. Диссертация. М., ИНЭОС АН СССР, 1961.
151. Т. М. Фрунзе. Диссертация. М., ИНЭОС АН СССР, 1964.
152. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Н. Г. Матвеева. Усп. хим., 25, 419 (1956).
153. О. Вихтерле, Э. Шиттлер, П. Гёфелин. Международный симпозиум по макромолекулярной химии, секция 3. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 380.
154. O. Wichterle. Makromol. Chem., 35, 174 (1960).
155. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Виноградов. Высокомол. соед., 6, 729 (1964).
156. В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, Г. И. Дистлер. ДАН СССР, 82, 103 (1952).
157. W. H. Carothers, F. J. Van Natta. J. Am. Chem. Soc., 55, 4714 (1933).
158. C. E. Berr. J. Polymer Science, 15, 591 (1955).
159. S. D. Ross, E. R. Coburn, W. A. Leach, W. B. Robinson. J. Polymer Science, 13, 406 (1954).
160. J. Goodman, B. F. Nesbitt. Polymer, 1, 384 (1960).
161. H. Zahn, G. Valk. J. Polymer Science, B1, 105 (1963).
162. F. G. Lum, E. F. Carston. Ind. Eng. Chem., 44, 1595 (1952).
163. R. H. Kienle, P. A. Van der Meulen, F. E. Petke. J. Am. Chem. Soc., 61, 2258 (1939).
164. P. H. Hermans, D. Heikens, R. F. Van Velden. J. Polymer Science, 16, 451 (1955).
165. H. Yumoto, N. Ogata. Makromol. Chem., 25, 91 (1957).
166. D. Heikens, P. H. Hermans. Makromol. Chem., 28, 246 (1958).
167. M. Rothe. Chemiker. Z., 83, 230 (1959).
168. M. Rothe. Makromol. Chem., 35, 183 (1960).
169. O. Bayer. Ann., 519, 286 (1941).
170. P. H. Hermans. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas., 72, 798 (1953).
171. K. Hoshino. Bull. Chem. Soc. Japan, 19, 153 (1944); C. A., 41, 4313 (1947).
172. K. Hoshino. Bull. Chem. Soc. Japan, 21, 63 (1949); C. A., 44, 1409 (1950).
173. H. Zahn, P. Miro, F. Schmidt. Chem. Ber., 90, 1411 (1957).
174. H. Zahn, H. Roedel, J. Kunde. J. Polymer Science, 36, 539 (1959).
175. C. J. Brown, A. Hill, P. V. Youle. Nature (London), 177, 128 (1956).
176. M. Rothe. J. Polymer Science, 30, 227 (1958).
177. I. Rothe, M. Rothe. Chem. Ber., 88, 284 (1955).
178. M. Rothe, I. Rothe. Angew. Chem., 71, 700 (1959).
179. H. Zahn, H. Spoor. Z. anal. Chem., 168, 190 (1959).
180. H. Zahn, P. Rathgeber, E. Reksrot, R. Krzikalla, W. Zauer, P. Miro, G. Spruur, F. Schmidt, B. Seidel, D. Gildebrand. Angew. Chem., 68, 229 (1956).
181. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Виноградов, Ю. А. Давидович. Высокомол. соед., 6, 2149 (1964).
182. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Виноградов. Высокомол. соед., 6, 1987 (1964).
183. S. V. Vinogradova, V. V. Korshak, M. G. Vinogradov. J. Polymer Science, 1967—C, 2565.
184. В. В. Коршак. Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 753.
185. В. В. Коршак. Химия высокомолекулярных соединений. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 123.
186. В. В. Коршак. Сб. «Высокомолекулярные соединения», вып. 10. М.—Л., Госхимиздат, 1950, стр. 7.
187. С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянский. ЖРФХО, 61, 2175 (1919).
188. S. W. Lebedev, G. G. Kobljanskij. Ber., 63, 105 (1930).
189. А. Вотинов, П. Кобеко, Ф. Марей. ЖФХ, 16, 106 (1942).
190. О. П. Голова, В. И. Иванов. Изв. АН СССР, ОХН, 1945, 280.
191. Г. Штаудингер. Высокомолекулярные соединения. Л., ОНТИ, 1935, стр. 500.
192. И. Л. Кнунянц, Э. А. Роговин, Ю. Рымашевская, Э. В. Хант. ЖОХ, 17, 987 (1947).
193. K. Freudenberg. Ann., 460, 288 (1928).
194. K. Freudenberg. Ber., 63, 1510 (1930).
195. W. Kuhn. Ber., 63, 1503 (1930).
196. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова. Изв. АН СССР, 1949, 90.

197. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова. Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 642.
198. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова. ЖОХ, 19, 2109 (1949).
199. G. L. Slopimskiy. J. Polymer Science, 30, 410 (1958).
200. Г. И. Кудрявцев, Н. Д. Каторжнов, А. Д. Крутикова. Хим. волокна, № 3, 16 (1959).
201. L. C. Case. J. Polymer Science, 29, 455 (1958).
202. L. C. Case. J. Polymer Science, 37, 147 (1959).
203. G. V. Schulz. Z. phys. Chem., B30, 379 (1935).
204. Z. Mencik. Coll. Trav. chim. Tchecosl., 22, 1249 (1947).
205. W. H. Stockmayer. J. Chem. Phys., 11, 45 (1943).
206. P. J. Blatz, A. V. Tobolsky. J. phys. Chem., 49, 77 (1945).
207. F. E. Harris. J. Polymer Science, 18, 351 (1955).
208. V. S. Nanda. J. Chem. Phys., 30, 27 (1959).
209. I. Gold. J. Chem. Phys., 30, 1284 (1959).
210. A. Sippel, E. Heim. Koll.-Z., 189, 158 (1963).
211. A. Sippel, E. Heim. Koll.-Z., 188, 158 (1963).
212. W. H. Carothers, G. L. Dorough. J. Am. Chem. Soc., 52, 711 (1930).
213. M. M. Brubaker, D. D. Coftan, F. C. McGrew. Амер. пат. 2339237 (1944).
214. В. В. Коршак. Прогресс полимерной химии. М., «Наука», 1965.
215. V. V. Korshak. Pure and Appl. Chem., 12, 101 (1966).
216. В. В. Коршак. Усп. хим., 35, 1030 (1966).
217. Я. Э. Бернардская, Г. И. Кудрявцев. Искусственное волокно, сб. 3. М., Гизлегпром, 1952, стр. 88.
218. Wan Rao-Jen. J. Polymer Science, 30, 477 (1958).
219. C. W. Ayers. J. Appl. Chem., 4, 444 (1954).
220. H. Klare. Technologie und Chemie der synthetischen Fasern aus Polyamiden. Berlin, Verl. Technik, 1954.
221. Н. В. Михайлов, В. О. Клесман. Коллоидн. ж., 18, 456 (1956).
222. G. Champetier. Chim. Ind., 88, 599 (1962).
223. S. J. Allen. J. Text. Inst., 44, 286 (1953).
224. В. В. Коршак, В. В. Голубев, Г. В. Карпова. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 88.
225. N. Munzo. Англ. пат. 769405 (1957).
226. P. Kresse. Faserforsch. u. Textiltechn., 11, 353 (1960).
227. W. H. Charch, J. C. Shives. Text. Res. J., 29, 536 (1959).
228. M. L. Clachan, N. S. McPherson, K. R. Tatchell, T. A. Abbott. Англ. пат. 898775 (1962); РЖХим, 1963, 9Т166 П.
229. М. Сасиа. Франц. пат. 1217175 (1960); РЖХим, 1962, 2 П 182.
230. Т. Окамура, М. Мацуганэ. Япон. пат. 14035 (1961); РЖХим, 1963, 11Т174.
231. P. Kresse. Faserforsch. und Textiltechn., 11, 353 (1960).
232. К. А. Андрианов, О. И. Грибанова, А. Г. Прелкова, Н. Н. Соколов, Сунь Шу-мэн. Высокомол. соед., 2, 521 (1960).
233. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. М. Тепляков, Ю. А. Черномордик. Авт. свид. 171553 (1965); Бюлл. изобр., № 11, 76 (1965).
234. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. М. Тепляков, Ю. А. Черномордик. ДАН СССР, 147, 1365 (1962).
235. М. М. Тепляков, В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, серия хим., 1964, 334.
236. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. М. Тепляков, А. Д. Максимов. Химия и хим. технол., 10, 688 (1967).
237. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. М. Тепляков. Высокомол. соед., 7, 1406 (1965).
238. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. М. Тепляков, Р. Д. Федорова, Г. Ш. Папова. Высокомол. соед., 8, 2155 (1966).
239. H. Batzer. Makromol. Chem., 5, 5 (1950).
240. H. Batzer, G. Fritz. Makromol. Chem., 14, 179 (1954).
241. В. В. Коршак, Т. А. Соболева. Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 526.
242. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев. ДАН СССР, 127, 1221 (1959).
243. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев. Хим. волокна, № 5, 13 (1959).
244. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев. Высокомол. соед., 1, 1724 (1959).
245. А. В. Волохина, М. Н. Богданов, Г. И. Кудрявцев. Высокомол. соед., 2, 92 (1960).
246. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, С. М. Скуратов, А. К. Бонцакая. Международный симпозиум по макромолекулярной химии, секция 2. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 465.
247. В. В. Коршак, В. В. Голубев, Г. С. Колесников. Сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений», М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 22.
248. А. А. Ваншейдт, А. Т. Итенберг, В. Михайлова. ЖОХ, 12, 489 (1942).
249. А. А. Ваншейдт, А. Т. Итенберг, В. С. Шифрина. ЖОХ, 12, 500 (1942).
250. В. В. Коршак, В. В. Голубев. Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 885.

251. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, А. В. Харчевникова. ЖОХ, 18, 198 (1948).
252. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, Б. А. Жубанов. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 618.
253. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, М. А. Андреева, А. И. Китайгородский. Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 114.
254. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова. Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 596.
255. Г. С. Колесников, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 336.
256. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Л. С. Федорова. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 359.
257. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. А. Соболева. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 1095.
258. Г. С. Колесников, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 1100.
259. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова. Изв. АН СССР, 1957, 375.
260. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, Л. С. Федорова. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 353.
261. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, А. П. Супрун. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 605.
262. В. В. Коршак, Л. С. Федорова, Г. С. Колесников. Высокомол. соед., 3, 1650 (1961).
263. В. В. Коршак, Е. А. Пожильцова. Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 412.
264. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Виноградов. Высокомол. соед., 5, 1771 (1963).
265. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, Ю. В. Мионов. Высокомол. соед., 3, 66 (1961).
266. В. В. Коршак. Методы высокомолекулярной органической химии. М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 502.
267. Итоги науки. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Гетероцепные соединения. М., «Наука», 1967.
268. В. В. Коршак, С. В. Рогожин. ДАН СССР, 75, 539 (1951).
269. В. В. Коршак, С. В. Рогожин. Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 531.
270. В. В. Коршак, С. В. Рогожин. Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 541.
271. В. В. Коршак, С. В. Рогожин. Сб. «Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений». М., Изд-во АН СССР, 1952, стр. 11.
272. И. И. Зейдлер, Е. Е. Школьман. ЖПХ, 26, 410, 1205 (1953).
273. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Э. А. Краснянская. Высокомол. соед., 4, 1761 (1962).
274. Итоги науки. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений, вып. 1, кн. 2. М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 727.
275. D. E. Peergman, W. Tolberg, H. Wittcoff. J. Am. Chem. Soc., 76, 6085 (1954).
276. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 767.
277. Г. С. Колесников, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 336.
278. Англ. пат. 727729 (1955); РЖХим, 1958, 16268.
279. F. P. Alles, W. R. Saper. Амер. пат. 2758105 (1956); РЖХим, 1959, 17618 П.
280. W. H. Vinton. Амер. пат. 2890205 (1959); РЖХим, 1961, 14П 178; H. D. De Witt. Амер. пат. 2956974 (1960); РЖХим, 1961, 23П 423.
281. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, М. Г. Корчевей. Высокомол. соед., 7, 1884 (1965).
282. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, М. Г. Корчевей. Высокомол. соед., 7, 1889 (1965).
283. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Гетероцепные полиэфиры. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 119, 317.
284. Итоги науки. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений, вып. 1, кн. 2. М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 613.
285. Итоги науки. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений, вып. 3, кн. 2. Изд-во АН СССР, М., 1959.
286. Итоги науки. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Гетероцепные соединения. М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 273.
287. А. И. Коган. ЖПХ, 21, 676 (1948).
288. Волокна из синтетических полимеров. Под ред. Р. Хилла. М., ИЛ, 1957, стр. 104.
289. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак. ЖОХ, 14, 983 (1944).
290. R. H. Kienle, P. A. Van der Meulen, F. E. Petke. J. Am. Chem. Soc., 61, 2258, 2268 (1939).
291. W. H. Carothers. J. Am. Chem. Soc., 54, 1557, 1559 (1932).
292. H. Staudinger, H. Schmidt. J. prakt. Chem., 155, 129 (1940).
293. H. Staudinger, O. Nuss. J. prakt. Chem., 157, 283 (1941).
294. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Артемова, Т. М. Бабчинер, С. А. Павлова. Высокомол. соед., 3, 1116 (1961).
295. H. Batzer, H. Holtschmidt, F. Wiloth, B. Mohr. Makromol. Chem., 7, 82 (1951).

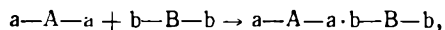
# КИНЕТИКА РАВНОВЕСНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Начало кинетическим исследованиям поликонденсационного процесса положили классические работы Н. Н. Меншуткина, посвященные исследованию закономерностей этерификации спиртов и кислот. Меншуткин первый исследовал кинетику реакций полиэтерификации этиленгликоля с янтарной кислотой [1], положив этим начало применению кинетических методов для исследования процессов синтеза полимеров. Несмотря на то, что с тех пор прошло более восьми десятилетий, однако и до сих пор продолжается интенсивное изучение кинетики поликонденсационных процессов. Получено много новых данных, объясняющих отдельные детали этих реакций. Однако даже в таких хорошо и давно изучаемых поликонденсационных процессах, как полиэтерификация и полиамидирование, все-таки нет еще общей точки зрения, всесторонне объясняющей кинетические особенности этих процессов. По-видимому, это обусловлено трудностями экспериментального характера, поскольку поликонденсация, проводимая при высокой температуре, представляет собой сложную гамму большого числа равновесных синтетических и деструктивных процессов.

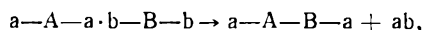
Большинство исследователей, занимающихся изучением кинетики того или иного вида поликонденсации, базируются в своих работах на принципе равной реакционной способности функциональных групп, независимо от величины молекулы, в состав которой они входят. Согласно этому принципу, каждая функциональная группа реагирует с другой с той же самой скоростью, независимо от того, принадлежит ли эта группа мономеру, олигомеру или полимерной молекуле. Далее, при рассмотрении кинетики поликонденсации необходимо учитывать то, что этот процесс ступенчатый и протекает он через промежуточное активное состояние молекул.

Поскольку многие виды поликонденсации можно отнести к реакциям нуклеофильного замещения, здесь мыслима следующая альтернатива.

1. Если элементарный акт поликонденсации происходит таким образом, что при столкновении двух молекул на какой-то момент возникает промежуточное активное состояние:

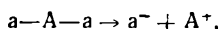


распадающееся с образованием новой связи и выделением низкомолекулярного продукта поликонденсации:



то поликонденсация будет протекать по бимолекулярному механизму.

2. Если же первым актом реакции является распад реагирующей молекулы на ионы:



который, как правило, представляет собой сравнительно медленно протекающий процесс, а затем — быстрое взаимодействие одного из ионов со вторым реагентом, приводящее к основному элементарному акту, то скорость поликонденсационного процесса будет определяться медленно протекающей первой стадией и процесс будет протекать как мономолекулярная реакция. В этом случае на поликонденсационный процесс большое влияние будут оказывать факторы, облегчающие, или затрудняющие диссоциацию на ионы, в частности полярность среды, в которой проводится поликонденсация.

Однако то обстоятельство, что для большинства исследованных поликонденсационных процессов экспериментально был установлен второй порядок, позволяет считать, что элементарный акт процесса поликонденсации все же протекает предпочтительно по первому механизму.

Большое влияние на кинетику поликонденсационных процессов оказывает присутствие в реакции катализатора. Флори [2—4], исследовавший кинетику полиэтерификации в отсутствие и в присутствии катализатора (*n*-толуолсульфокислоты), установил, что в первом случае она подчиняется закономерностям реакции третьего порядка, а во втором — закономерностям бимолекулярных процессов. Флори считает, что при проведении полиэтерификации в отсутствие кислотного катализатора сама исходная дикарбоновая кислота оказывает на процесс каталитическое действие. При этом скорость исчерпания карбоксильных групп, характеризующая скорость всего процесса полиэтерификации, будет равна:

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k[\text{COOH}]^2[\text{OH}], \quad (1)$$

где  $k$  — константа скорости реакции.

При участии в поликонденсации эквимолекулярных количеств исходных веществ, т. е. при равной концентрации ( $C$ ) карбоксильных и гидроксильных групп скорость поликонденсации может быть выражена уравнением

$$-\frac{dC}{dt} = kC^3. \quad (2)$$

Интегрируя это уравнение, получим:

$$2kt = \frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2}, \quad (3)$$

где  $C_0$  — начальная концентрация реагирующих групп.

Если пренебречь незначительным изменением концентрации в результате выделения воды, то  $C$  можно принять равным  $C_0(1 - p)$ , где  $p$  — степень завершенности реакции. Тогда уравнение (3) примет вид:

$$2ktC_0^2 = \frac{1}{(1-p)^2} - 1,$$

т. е., если поликонденсация подчиняется закономерностям реакций третьего порядка, то выражение  $1/(1-p)^2$  должно линейно изменяться в зависимости от времени. Такая зависимость действительно была установлена Флори [4] при поликонденсации адипиновой кислоты с диэтиленгликолем (рис. 74), Бекером, Фуллером и Хейссом [5] при поликонденсации  $\omega$ -оксиундекановой кислоты, а также и некоторыми другими исследователями.

При проведении же полиэтерификации в присутствии сильной кислоты в качестве катализатора уравнение скорости примет следующий вид:

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = kC_{\text{кат}}[\text{COOH}][\text{OH}]$$

или

$$-\frac{dC}{dt} = kC_{\text{кат}}C^2$$

Так как концентрация катализатора постоянна, то, интегрируя это уравнение и подставляя вместо  $C$  величину  $C_0(1-p)$ , получим:

$$C_0 C_{\text{кат}} kt = \frac{1}{1-p} - 1,$$

т. е. уравнение скорости полиэтерификации в данном случае будет соответствовать уравнению бимолекулярной реакции.

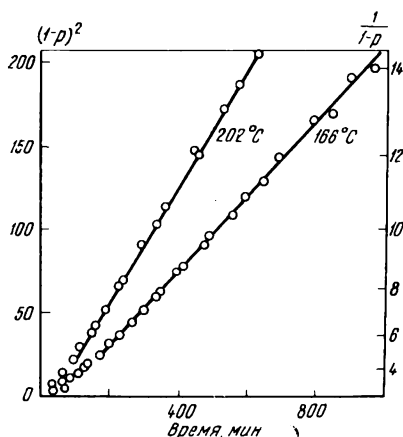
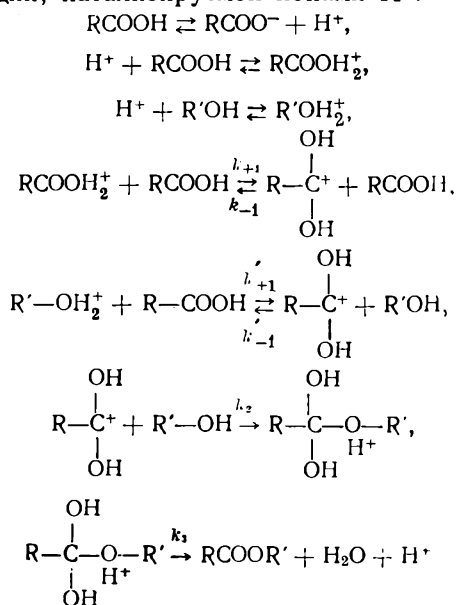


Рис. 74. Кинетика поликонденсации диэтиленгликоля с адипиновой кислотой (значения времени при 202°С удваивались)

На рис. 75 приведены данные по изменению степени завершенности реакции во времени, полученные Флори [4] для поликонденсации диэтиленгликоля с адипиновой кислотой в присутствии *n*-толуолсульфокислоты в качестве катализатора. Из рисунка видно, что между отношением  $1/(1-p)$  и продолжительностью поликонденсации действительно существует линейная зависимость, что указывает на то, что данный процесс может быть отнесен к реакциям, протекающим по бимолекулярному механизму.

Большой цикл исследований по кинетике полиэтерификации был выполнен Тан Ао-цином и сотр. [6—8], которые исследовали эту реакцию на примере 35 пар дикарбоновых кислот и гликолей. Китайские исследователи, подобно Флори, пришли к выводу, что в присутствии серной или фосфорной кислоты реакция полиэтерификации имеет второй порядок, однако без добавления кислот ей свойствен порядок  $2^{1/2}$ . Они предлагают следующую схему элементарного акта этерификации, катализируемой ионами  $H^+$ :





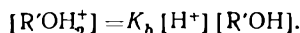
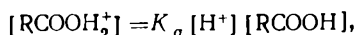
Из этой схемы следует, что

$$\frac{d[\text{RCOOR}']}{dt} = k[\text{H}^+][\text{RCOOH}][\text{R'OH}] \cdot \frac{1+k''[\text{R'OH}]/[\text{RCOOH}]}{1+k'[\text{R'OH}]/[\text{RCOOH}]},$$

где

$$k = \frac{K_a k_1 k_2}{k_{-1}}; \quad k' = \frac{k_2 + k_{-1}'}{k_{-1}}; \quad k'' = \frac{K_b k_1'}{K_a k_1}.$$

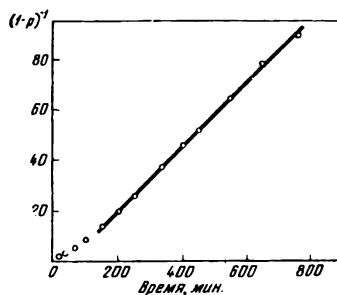
Здесь  $K_a$  и  $K_b$  — соответственно константы равновесия из уравнений:



Для реакции полиэтерификации это уравнение запишется так:

$$\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = \frac{d[\text{OH}]}{dt} = -k[\text{H}^+][\text{COOH}][\text{OH}] \cdot \frac{1+k''[\text{OH}]/[\text{COOH}]}{1+k'[\text{OH}]/[\text{COOH}]} \quad (4)$$

Рис. 75. Кинетика поликонденсации диэтиленгликоля с адипиновой кислотой при 109° С. в присутствии 0,4 мол. % *n*-толуолсульфокислоты в качестве катализатора



Заменяя в уравнении (4) начальные концентрации карбоксильных и гидроксильных групп через  $C_0$  и  $C_0/r$ , соответственно, а  $[\text{COOH}] = C$ , и  $a = \frac{1}{r} - 1$  и учитывая, что величина  $k''$  пренебрежимо мала, получим следующее уравнение:

$$\frac{dC}{dt} = -k[\text{H}^+]C(aC_0 + C) \cdot \frac{C}{C + k'(aC_0 + C)}.$$

Если посторонняя кислота не добавляется, то концентрация ионов водорода может быть определена как результат диссоциации дикарбоновой кислоты, т. е.

$$[\text{H}^+] = k_e^{1/2} C^{1/2},$$

где  $k_e$  — константа диссоциации. Тогда уравнение реакции полиэтерификации будет:

$$\frac{dC}{dt} = k_{5/2} C^{3/2} \frac{aC_0 + C}{C + k'(aC_0 + C)} \quad \text{и} \quad k_{5/2} = k \cdot k_e^{1/2}. \quad (5)$$

Если дикарбоновая кислота и гликоль взяты в эквивалентном соотношении, т. е. при  $r = 1$ , и если принять во внимание, что  $(C_0 - C)/C_0 = p$  ( $p$  — степень завершенности реакции), уравнение (5) после интегрирования примет вид:

$$\left( \frac{1}{1-p} \right)^{3/2} - 1 = \frac{3}{2} \frac{k_{5/2}}{1+k'} \cdot C_0^{2/3} t.$$

Если же реакция поликонденсации протекает в присутствии катализатора — кислоты, то концентрация ионов  $[\text{H}^+]$  будет постоянной величиной и тогда реакция полиэтерификации может быть выражена уравнением

$$\frac{1}{1-p} - 1 = \frac{k}{1+k'} C_0 [\text{H}^+] t.$$

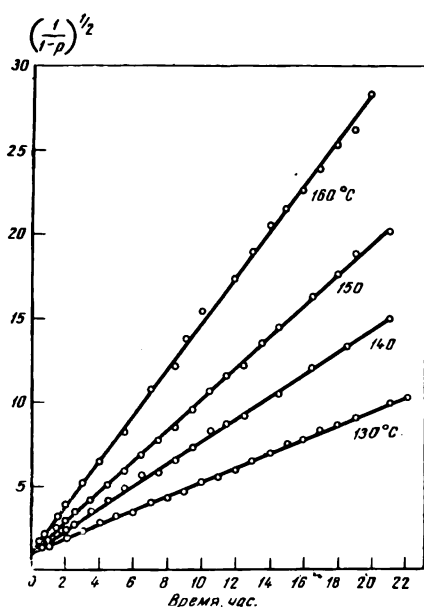


Рис. 76. Кинетика поликонденсации эквимолекулярных количеств  $[COOH] = [OH] = 9,606$  моль/кг) адипиновой кислоты и этиленгликоля при различных температурах

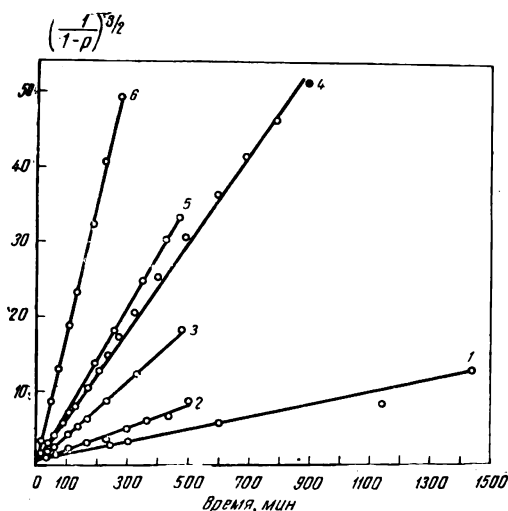


Рис. 77. Кинетика поликонденсации эквимолекулярных количеств дикарбоновых кислот и гликолей при различных температурах, по данным различных исследователей

1 — янтарная кислота и этиленгликоль, 123° С [12]; 2 — адипиновая кислота и этиленгликоль, 140° С [27]; 3 — то же, 160° С [27]; 4 — адипиновая кислота и диэтиленгликоль, 160° С [4, 44]; 5 — адипиновая кислота и тридиэтиленгликоль, 185° С; 6 — адипиновая кислота и декаметилгликоль, 202° С [12]

На рис. 76 приведены полученные Тан Ао-чином и сотр. [7] результаты исследования реакции этиленгликоля с адипиновой кислотой при различных температурах.

На рис. 77 показаны результаты исследования поликонденсации этиленгликоля, диэтиленгликоля и декаметилгликоля с адипиновой и янтарной кислотами при различных температурах, полученные разными исследователями [4, 12, 27, 44]. Из них видно, что экспериментальные результаты хорошо согласуются с теоретическими положениями Тан Ао-чина и сотр. [7]. Причем, китайские химики указывают, что пересчет данных по кинетике полиэтерификации, полученных другими исследователями (на основе предлагаемого механизма), подтверждает порядок  $2^{1/2}$  реакции полиэтерификации вплоть до 92% превращения.

Тан Ао-чин и Цзань Юань-сан [9] дали также в общей форме математический анализ кинетики поликонденсации, рассмотрев три различных типа реакций между молекулами: 1) тип АВ и АВ; 2) тип АА и ВВ; 3) тип АА и ВС.

Эммерт [10], рассмотрев уравнения, описывающие кинетику реакций поликонденсации, протекающих по второму порядку, преобразовал их таким образом, что искомые величины стало возможно легко определить графическим способом как коэффициенты линейного уравнения; отклонения экспериментально полученных точек от найденной прямой на побочные конкурирующие реакции, или на то, что реакция протекает не по бимолекулярному механизму.

Несмотря на то, что число исследований по кинетике равновесной поликонденсации довольно велико [1—138], большинство из них не решает задач общего теоретического плана и носит совершенно конкретный характер кинетического изучения той или иной реакции. Ниже мы приведем некоторые из этих работ.

## КИНЕТИКА ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ

Как было отмечено выше, начало кинетическим исследованиям в области поликонденсации было впервые положено Меншуткиным на примере реакции полиэтерификации янтарной кислоты с этиленгликолем [1].

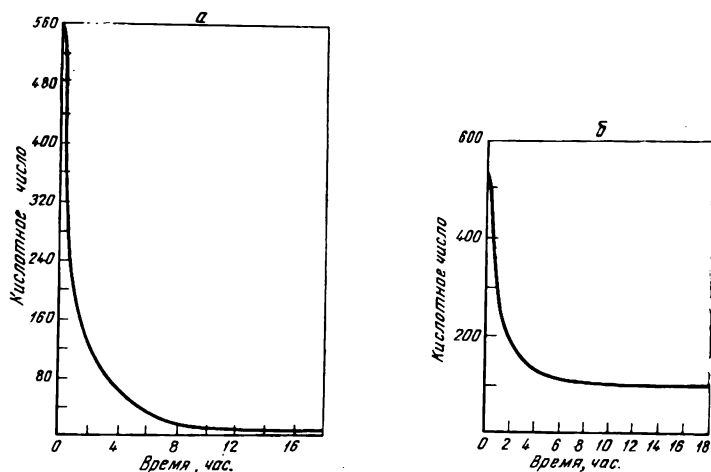


Рис. 78. Кинетика поликонденсации фталевого ангидрида с гликолем (а) и глицерином (б)

Реакцию между янтарной кислотой и этиленгликолем позднее изучил Тиличев [11]. Досталь и Рафф [12] исследовали реакцию конденсации янтарной кислоты с этилен- и бутиленгликолем в присутствии растворителя (диоксана) и без него. При проведении реакции в растворе диоксана энергия активации оказалась равной 30 ккал, в отсутствие растворителя — 20 ккал. Кинетика поликонденсации гликоля с фталевым ангидридом (рис. 78, а) и глицерином (рис. 78, б) была подробно изучена Максоровым [13]. Максоров систематически изучил каталитическое действие на реакцию глицерина с фталевым ангидридом различных соединений (всего было исследовано 36 веществ). Оказалось, что часть из них совсем не катализирует процесс, другие, как, например, хлористый цинк и хлористый алюминий, вызывают побочные реакции; такие же вещества, как фосфорная кислота, окись тория, серноокислый алюминий и ряд других, хорошо катализируют процесс.

Кинли и Ховей [14, 15] при исследовании поликонденсации фталевого ангидрида с этиленгликолем и глицерином при температурах 190, 220, 230 и 250° С нашли, что реакция между глицерином и фталевым ангидридом до момента желатинизации, а между фталевым ангидридом и этиленгликолем до степени ее завершения на 95% подчиняется уравнению Аррениуса:

$$\ln \frac{t_1}{t_2} = \frac{Q}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

где  $t_1$  и  $t_2$  — время до момента желатинизации при температуре  $T_1$  и  $T_2$ ;  $Q$  — энергия активации;  $R$  — газовая постоянная. Энергия активации реакции фталевого ангидрида и этиленгликоля оказалась равной 22,6 ккал/моль; реакции фталевого ангидрида и глицерина — 27,8 ккал/моль. На рис. 79 приведены кинетические кривые последней реакции [14, 15].

В дальнейших своих работах Кинли с сотр. [16] исследовал реакцию фталевого ангидрида и глицерина более детально при температуре 200° С. Кинли и Петке [17] изучили также реакцию между глицерином и янтарной кислотой, глицерином и ангидридом янтарной кислоты. Оказалось, что вначале между этими реакциями наблюдается небольшое различие; однако после 50%-ной этерификации обе реакции протекают одинаково. Хирано и Охаси [18] нашли, что энергия активации реакции глицерина с фталевым ангидридом равна 19,0 ккал/моль.

Коган [19, 20], исследуя кинетику поликонденсации фталевого ангидрида с этиленгликолем и глицерином, показал, что взаимодействие этилен-

гликоля с фталевым ангидридом протекает как реакция второго порядка независимо от того, в каком соотношении берутся в реакцию компоненты: эквивалентном, с избытком фталевого ангидрида или этиленгликоля. Однако наибольшая скорость реакции и наибольший молекулярный вес получаемого продукта достигаются при эквимолекулярном соотношении исходных компонентов. Избыток этиленгликоля вызывает побочную реакцию — взаимодействие гидроксильных групп друг с другом с образованием простых эфирных связей. Автор считает, что для взаимодействия фталевого ангидрида с глицерином

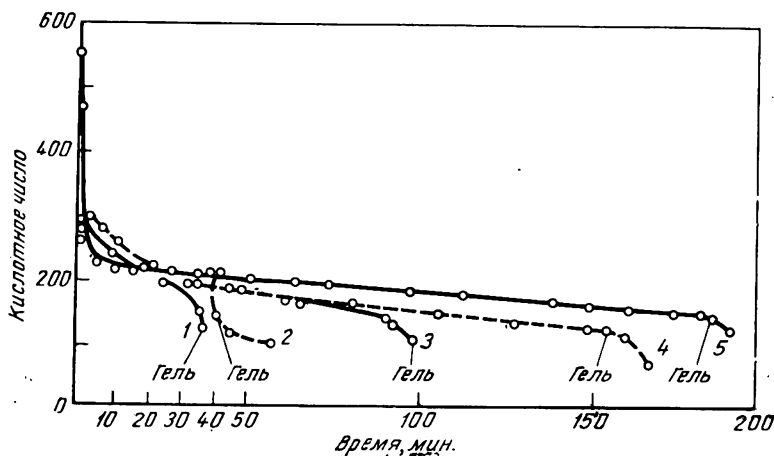


Рис. 79. Зависимость кислотного числа глицерино-фталевых смол от времени при различных температурах:

1—232°; 2—230°; 3—215°; 4—200°; 5—195° С

(при эквимолекулярном соотношении исходных веществ) константу скорости реакции можно определять по обычной формуле для реакций, протекающих по бимолекулярному механизму. Большие расхождения в значении констант Коган объясняет сложностью процесса.

Исследованием кинетики реакции глицерина с фталевым ангидридом занимались также Савард и Динер [21], которые нашли, что константа скорости для реакции  $\alpha$ -гидроксила глицерина в 5 раз превышает константу скорости для реакции  $\beta$ -гидроксила. Позднее эти данные были подтверждены Корнишом [22].

Кинетику реакции образования чистых и модифицированных алкидных смол на примере реакции фталевого ангидрида с этиленгликолем, пропиленгликолем, глицерином и с моно- и диглицеридами жирных кислот льняного масла исследовали Векуа и Клауш [23, 24]. Они показали, что гелеобразование в реакции глицерина и фталевого ангидрида, взятых в эквимолекулярных количествах, происходит при 74% превращения, а при эквивалентном соотношении исходных веществ — при 94% превращения; все перечисленные реакции протекают по второму порядку; константы скорости не зависят от присутствия растворителя.

Векуа и Райзер [25] нашли, что константа скорости реакции фталевого ангидрида с глицерином,  $\alpha$ -моно- и  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -диглицеридами жирных кислот льняного масла была равна  $0,00205\text{--}0,0026 \text{ (экв/моль)}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ , а для реакции фталевого ангидрида с  $\alpha$ -моно- и  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -диглицеридами жирных кислот льняного масла равна  $0,0014\text{--}0,0015 \text{ (экв/моль)}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Никакого различия в скорости реакции первичной и вторичной спиртовых групп не было найдено. Можно полагать, что они реагируют или с одинаковой скоростью или же уравнивание скоростей происходит вследствие реакции перэтерификации [25]. Они нашли, что реакция эквивалентных количеств гликоля, фталевого ангидрида и жирных кислот льняного масла протекает быстрее, чем реакция одного фталевого ангидрида с глицерином.

Млейнек [26] изучал кинетику поликонденсации глицерина с адипиновой кислотой, фталевым или малеиновым ангидридом без растворителя и в растворе ксилола (5—12%). Он установил, что отношения константы скорости реакции в растворе ( $k_2$ ) к константе скорости реакции при проведении ее в отсутствие растворителя ( $k_2$ ) при 170 и 190°С составляли соответственно: с адипиновой кислотой 1,67 и 1,79, с фталевым ангидридом 1,32 и 1,35 и с малеиновым ангидридом 0,91 и 0,89. При получении алкидов, модифицированных маслами, скорость реакции с адипиновой кислотой и фталевым ангидридом также значительно выше при проведении реакции в растворе, чем без растворителя.

Лубман с сотр. [27] исследовал влияние температуры, природы и количества растворителя в синтезе глифталевых смол методом азеотропной отгонки воды. Они установили, что скорость и полнота этерификации не зависят от вида растворителя, однако потеря фталевого ангидрида из сферы реакции возрастает в ряду: ксилол, толуол, бензол.

При исследовании реакции этерификации фталевого ангидрида с глицерином и пентаэритром Петров, Андрианов и Дженчельская [138] показали, что скорость этой реакции значительно больше в случае этерификации фталевого ангидрида пентаэритритом. Это обстоятельство авторы объясняют большей реакционной способностью первичных гидроксильных групп пентаэритрита. Они нашли также, что себациновая кислота реагирует быстрее фталевой.

Зейдлер и Школьман [28—30] исследовали кинетику первого этапа реакции фталевого ангидрида с глицерином и гликолем.

Школьман [30] показал, что реакция образования кислых эфиров при взаимодействии фталевого ангидрида с этиленгликолем является бимолекулярной. Реакционная способность обеих гидроксильных групп этиленгликоля одинакова независимо от соотношений этиленгликоля и фталевого ангидрида. Температурный коэффициент этой реакции 1,454, энергия активации  $13240 \pm 240$  ккал/моль. При образовании кислых эфиров дегидратации гидроксильных групп не происходило. Найдено, однако, что фталевый ангидрид полностью в реакцию не вступает, оставаясь в свободном состоянии в конечных продуктах реакции [30].

Ранков и Попов [31] исследовали поликонденсацию 1-фенилнафталин-2,3-дикарбоновой кислоты с глицерином и установили, что в начале реакции образуется моноэфир в положении 3. Эта реакция протекает с большой скоростью. Последующая же этерификация второй карбоксильной группы протекает крайне медленно. При эквивалентном соотношении исходных веществ образуется трехмер.

Пономаренко [32] исследовал кинетику реакции тетрахлорфталевого и фталевого ангидридов с пентаэритритом и показал, что в интервале температур 170—180°С эта реакция бимолекулярна. Введение четырех атомов хлора в молекулу фталевого ангидрида снижает скорость реакции в 5,3 раза. Энергия активации равна 24 ккал/моль для тетрахлорфталевого ангидрида и 27,3 ккал/моль для фталевого ангидрида. Молекулярный вес растворимых смол около 700; температурный коэффициент реакции 1,86.

Петров и Власова [33] исследовали реакцию конденсации пентаэритрита с малеиновым ангидридом. Они отметили, что реакция идет через образование кислых эфиров. Скорость реакции приблизительно в 100—120 раз превышает скорость взаимодействия глицерина с фталевым ангидридом. Найдено, что двойная связь малеиновой кислоты в течение всего процесса не изменяется. При температуре выше 130°С происходит постепенная изомеризация малеиновой кислоты в фумаровую, которая ниже 150°С реагирует очень медленно [34].

Поликонденсация дифеновой кислоты с пентаэритритом, согласно данным Кабаиванова, Натова и Георгиева [35], подчиняется закономерностям реакций второго порядка.

Скорость этерификации ксилита фталевым ангидридом, по данным Лазарева [36], зависит от соотношения исходных реагентов и температуры реакции. При температурах выше 100°С из пяти гидроксильных групп ксилита, как показали Киселев и Лубман [37], в реакцию с фталевым ангидридом вступают

только три группы. Повышение температуры реакции до  $300^{\circ}\text{C}$  вызывает превращение смолы в неплавкое состояние. Скорость реакции ксилита с фталевым ангидридом значительно меньше, чем у глицерина.

Этерификация ксилита при температурах выше  $160^{\circ}\text{C}$  сопровождается его дегидратацией, в результате чего образуются эфиры трехатомного спирта — ангидроксилита. С повышением температуры степень дегидратации увеличивается: при  $160^{\circ}\text{C}$  отщепляется в среднем одна, при  $200^{\circ}\text{C}$  — около 1,3 и при  $240^{\circ}\text{C}$  — около 1,8 гидроксильных групп на молекулу ксилита. Ксилит этерифицируется медленнее глицерина, и желатинизация его реакционной массы происходит позже [36, 37].

Полиэтерификация левоглюкозана с адипиновой, азелаиновой и себациновой кислотами при  $143^{\circ}\text{C}$ , как установили Коршак, Сергеев и Клейзер [38], протекает по второму порядку.

Альтман и Кедринский [39] показали, что взаимодействие смеси этиленгликоля и пропиленгликоля с фталевым ангидридом при эквимолекулярном соотношении ангидрида и смесей гликолей протекает по бимолекулярному механизму.

Флори [4] было проведено изучение и сравнение кинетики реакций полиэтерификации и этерификации. Реакция полиэтерификации была изучена на примере взаимодействия диэтиленгликоля и декаметиленгликоля с адипиновой кислотой, реакция этерификации — на примере взаимодействия диэтиленгликоля с капроновой кислотой, лаурилового спирта с адипиновой кислотой и лаурилового спирта с лауриловой кислотой. В своих исследованиях Флори пришел к выводу о большом сходстве реакций полиэтерификации и этерификации и сделал вывод, что скорость реакции не зависит от длины молекул. Этот вывод подтвердил работу Е. Рабиновича и В. Вуда, показавших, что вязкость не влияет на скорость реакции, исключая реакции с очень высокой вязкостью.

Исследуя реакцию полиэтерификации декаметиленгликоля с адипиновой кислотой, Флори [3] нашел, что при  $109^{\circ}\text{C}$  в присутствии *n*-толуолсульфокислоты константа скорости в 11 раз больше, чем реакции алкоголиза полидекаметиленадипината декаметиленгликолем, а энергия активации первой реакции равна 12,15 ккал/моль, а второй — 11,15 ккал/моль. Константы скорости обеих реакций становятся равными, если в качестве катализатора употребляются карбоновые кислоты. Выше уже было отмечено, что Флори установил, что в присутствии катализатора (*n*-толуолсульфокислоты) реакция полиэтерификации протекает как реакция второго порядка, а в отсутствие катализатора — третьего порядка [4]. Такие же результаты получены Корнишем [22] при исследовании реакции этиленгликоля с адипиновой кислотой.

Поп и Вильямс [40] изучали кинетику поликонденсации диэтиленгликоля с адипиновой кислотой в расплаве в присутствии *n*-толуолсульфокислоты как катализатора. Они нашли, что после начального периода, характеризующегося более сложной кинетикой, реакция протекает по второму порядку. В начальный период поликонденсация при  $140^{\circ}\text{C}$  протекает с большей, а при более низкой температуре — с меньшей скоростью, чем на последующей стадии. Авторы полагают, что изменение скорости реакции связано с изменением свойств реакционной среды, а не с изменением реакционной способности функциональных групп.

Бези [41] изучал поликонденсацию 11-оксистеариновой кислоты и показал, что реакция без катализатора протекает по тримолекулярному механизму. В присутствии же 0,5% 2-нафтолсульфокислоты реакция бимолекулярна (считая на карбоксильные группы). Энергия активации процесса составляет 24,71 ккал/моль. В другой своей работе Бези [42] исследовал реакцию поликонденсации 8,9-диоксистеариновой кислоты. Оказалось, что некатализируемая реакция подчиняется третьему порядку, а катализируемая — второму. Энергия активации процесса равна 22,9 ккал/моль. Поликонденсация 8,9,11-триоксистеариновой кислоты при  $130$ — $150^{\circ}\text{C}$  протекает как реакция второго порядка, при  $170^{\circ}\text{C}$  — как реакция третьего порядка. Поликонденсация метилового эфира 8, 9, 11-триоксипальмитиновой кислоты протекает с энергией активации 15,6 ккал/моль как реакция третьего порядка [43].

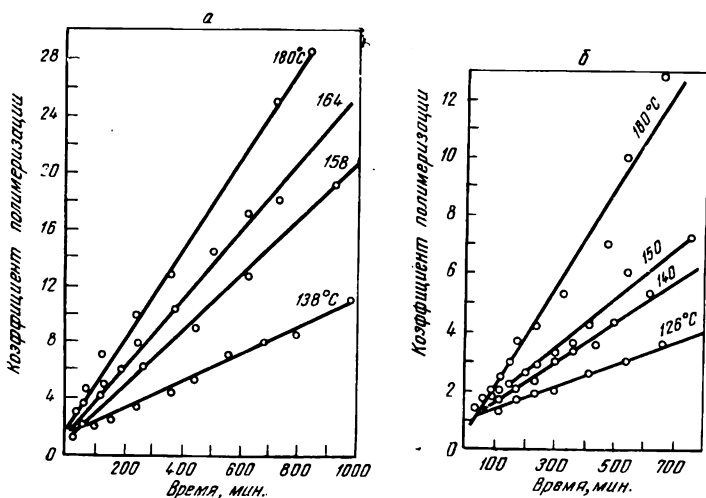
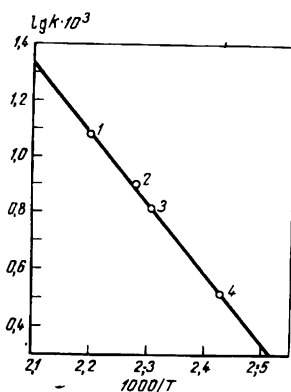


Рис. 80. Кинетика поликонденсации адипиновой кислоты с декаметиленгликолем (а) и этиленгликолем (б)

Девис [44] на основании исследования реакции полиэтерификации диэтиленгликоля и себаценовой кислоты без растворителя при температуре 166°C и реакции этерификации додецилового спирта и адипиновой кислоты пришел к выводу, что утверждение о том, что реакция поликонденсации, протекающая в отсутствие катализатора, является реакцией третьего порядка, не соответствует действительности, так как широкой области реакции поликонденсации (80%) присущ второй порядок. Девис также указал, что никакого различия между кинетикой простой этерификации и полиэтерификации не существует.

Рис. 81. Зависимость константы скорости от абсолютной температуры при поликонденсации адипиновой кислоты с этиленгликолем



Рафиковым и Коршаком [45] была изучена кинетика полиэтерификации на примере взаимодействия адипиновой кислоты с декаметиленгликолем и этиленгликолем в интервале температур 126—180°C. На рис. 80 показано изменение глубины реакции со временем для реакций декаметиленгликоля и этиленгликоля с адипиновой кислотой [45].

Было найдено, что реакция поликонденсации декаметиленгликоля с адипиновой кислотой протекает по бимолекулярному механизму. Зависимость констант скоростей от температуры подчиняется уравнению Аррениуса [45] (рис. 81). Энергия активации для реакции этиленгликоля с адипиновой кислотой равна  $12000 \pm 1000$  кал/моль, а для реакции декаметиленгликоля с адипиновой кислотой равна  $12000 \pm 700$  кал/моль [45]. Температурный коэффициент реакции полиэтерификации понижается с повышением температуры (рис. 82).

По бимолекулярному механизму протекает и поликонденсация дикарбоновых кислот, например адипиновой кислоты с N-(алкил)диэтанолaminaми [46]. Основность аминокгликолей не оказывает влияния на течение поликонденсации. Изменение констант скоростей этих реакций от температуры происходит в соответствии с уравнением Аррениуса. Энергия активации процесса  $13200 \pm 400$  кал/моль.

Робинс [47] исследовал кинетику реакции пропиленгликоля с малеиновым ангидридом и нашел, что реакция подчиняется закономерностям реакций третьего порядка: константа скорости реакции при  $200^\circ\text{C}$  равна  $1,34 \cdot 10^{-60}$ , а при

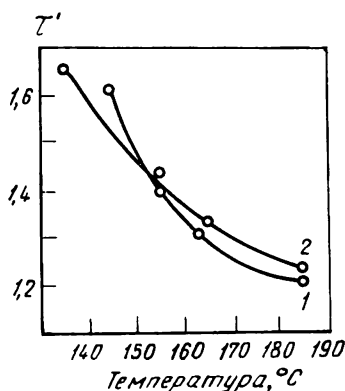


Рис. 82. Зависимость температурного коэффициента реакции полиэтерификации от температуры

1 — декамтиленгликоль; 2 — этиленгликоль

$210^\circ\text{C}$  равна  $2,42 \cdot 10^{-50} \text{ мин}^{-1} \cdot \text{реакц. группа}^{-2}$ . Вначале малеиновый ангидрид реагирует с гликолем, образуя моноэфир  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OOCCH}=\text{CHCOOH}$ , затем уже происходит поликонденсация этого моноэфира с образованием полимера.

Девис и Хилл [48] изучили поликонденсацию пентаметиленгликоля с адипиновой кислотой и нашли, что скорость реакции меняется незначительно при проведении ее без растворителя или в таких растворителях, как дифениловый эфир и диэтиланилин. До 50% превращения реакция следует второму порядку, а затем константа скорости падает. Определение константы равновесия ( $K = 6 \div 8$  при  $255^\circ\text{C}$ ) показало, что это явление нельзя связать с обратной реакцией, скорость которой (с учетом того, что в этих опытах образующаяся вода удаляется током азота) не превышает 1% скорости прямой реакции. Для константы скорости реакции получено выражение:  $k_2 = 10^4 \exp[-1200/RT] \text{ л/моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Энергия активации равна 12 ккал/моль. Для объяснения полученных результатов авторы считают, что реакция проходит через стадию образования комплекса:



где A — карбоксильная, а B — гидроксильная группа. В этом комплексе карбоксильная группа играет каталитическую роль, что подтверждается наличием определенной зависимости скорости реакции от концентрации кислоты (при избытке кислоты константа скорости заметно больше).

Активный комплекс или превращается в эфир или дезактивируется и распадается. Уравнение стационарности приводит к следующему выражению для константы второго порядка:

$$k_2 = k_3 k_3 C / (k_3 + k_4 C),$$

где  $k_3$ ,  $k_4$  и  $k_3$  — соответственно константы скоростей образования комплекса его дезактивации и превращения в эфир; C — концентрация кислоты и гликоля. Эта схема подтверждается тем, что  $1/k_2$  обнаруживает линейную зависимость от обратной концентрации, а также тем, что  $k_2$  не зависит от концентрации кислоты.

В ряде кинетических работ по полиэтерификации ставилась задача выяснения влияния строения исходных веществ на их реакционную способность. Так, Батцер и Ланг [49] на примере поликонденсации гексаметиленгликоля с рядом



дикарбоновых кислот в растворе толуола в присутствии *n*-толуолсульфокислоты в качестве катализатора показали, что скорость поликонденсации зависит от природы дикарбоновой кислоты. Как можно видеть из табл. 20, для получения оптимальных результатов в случае полиэтерификации щавелевой кислоты поликонденсацию в растворе надо проводить в течение 8 час., в то время как лучшие результаты при поликонденсации гександиола с себаценовой кислотой достигаются лишь через 32 часа.

Таблица 20

Оптимальное время поликонденсации  
гексаметиленгликоля с различными дикарбоновыми  
кислотами в растворе толуола

Кислота	Продолжи- тельность реакции, часы	Концентра- ция раство- ра, %
Щавелевая . . . . .	8	25
Янтарная . . . . .	21	20
Глутаровая . . . . .	24	20
Пимелиновая . . . . .	27	20
Себаценовая . . . . .	32	20

Тан Ао-цин и сотр. [6], исследовавшие кинетику полиэтерификации 35 пар дикарбоновых кислот и гликолей при 150° С в отсутствие катализатора, показали, что для каждого гликоля константа скорости полиэтерификации постоянна (в пределах  $\pm 20\%$ ) независимо от числа атомов углерода у взаимодействующих с гликолем кислот (табл. 21). Значения константы скорости реакции

Таблица 21

Константы скорости полиэтерификации дикарбоновых кислот с гликолями

$[k \cdot 10^3 \text{ в } (\text{кг/экв})^{3/2}/\text{мин}]$

Кислота	Этилен- гликоль	1,2-Пропи- ленгликоль	Диэтилен- гликоль	1,4-Бути- ленгликоль	1,4-Гексаме- тиленгликоль
Янтарная . . . . .	0,68	0,37	0,80	1,65	2,24
Глутаровая . . . . .	0,64	0,34	0,75	1,44	1,94
Адипиновая . . . . .	0,57	0,29	0,65	1,27	1,48
Пимелиновая . . . . .	0,48	0,28	0,64	1,07	1,67
Пробковая . . . . .	0,57	0,30	0,61	1,17	1,49
Азелаиновая . . . . .	0,61	0,30	0,63	1,12	1,49
Себаценовая . . . . .	0,70	0,36	0,69	1,39	1,77

короткоцепных дикарбоновых кислот в ряде случаев все же имеют большие значения, чем для длинноцепных. При достижении определенной длины цепи константа скорости полиэтерификации достигает предельного значения и уже практически не изменяется при дальнейшем увеличении числа членов в молекуле дикарбоновой кислоты. Замещение в гликоле атома водорода на  $\text{CH}_3$ -группу снижает, а удлинение цепи гликоля повышает значение константы скорости полиэтерификации.

Скорость поликонденсации малеинового ангидрида с диэтиленгликолем значительно выше скорости поликонденсации с этиленгликолем [50]. Как показали Ордель и Циганек [51] поликонденсация циклогександиола-1,2 с фталевым ангидридом протекает вдвое медленнее, чем с малеиновым ангидридом. Исследование поликонденсации адипиновой кислоты с нитробутилглицерином, 2-ок-

симетил-2-нитро-1,3-бутандиолом, 2-метил-2-нитро-1,3-пропандиолом и 2-этил-2-нитро-1,3-пропандиолом [52] показало, что введение нитрогрупп в состав триола и диола уменьшает их реакционную способность. Реакционная способность дикарбоновых кислот к поликонденсации с нитроддиолами и нитротриолами уменьшается при переходе от щавелевой кислоты к янтарной [53].

Гриль и Шнок [54] исследовали кинетику полиэстерификации терефталевой, фталевой, изофталевой и себаценовой кислот с этиленгликолем и другими гликолями. Оказалось, что скорость реакции не зависит от природы гликоля, но зависит от природы дикарбоновой кислоты. Исследованные кислоты по скорости реакции располагаются в следующем порядке:

Терефталевая > себаценовая > фталевая > изофталевая.

На скорость поликонденсации ароматических ацетоксикарбоновых кислот оказывает влияние взаимное расположение функциональных групп в ароматическом ядре. С *о*-изомерами реакция протекает с большей скоростью, чем с *п*-изомерами. Скорость реакции и средняя степень поликонденсации меньше для 3-ацетоксинафтойной-2-кислоты, чем для *о*-ацетоксибензойной кислоты [55].

Для выяснения влияния пространственных затруднений на процесс поликонденсации Темин [56] исследовал реакционную способность диацетатов различных *п,п'*- и *о,о'*-замещенных *бис*-фенолов в реакции их с адипиновой и себаценовой кислотами. В табл. 22 приведены полученные им данные. Из них ясно видно, что наличия одной *о*-трет. бутильной группы в молекуле исходного *бис*-фенола еще недостаточно, чтобы предотвратить поликонденсацию. Однако присутствие в *бис*-феноле по соседству с *о*-трет. бутильной группой любой другой алкильной группы уже препятствует образованию полимера. Вместе с этим экранирование гидроксильных групп *бис*-фенола двумя метильными группами, находящимися в *о*-положениях, или атомами хлора оказывается недостаточным, чтобы препятствовать поликонденсации.

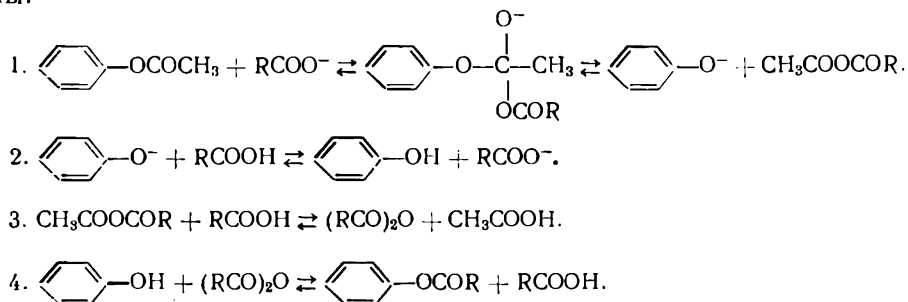
Таблица 22

Результаты поликонденсации диацетатов *бис*-фенолов  $R-\left[ \begin{array}{c} R_1 \quad R_2 \\ | \quad | \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \\ | \quad | \\ R_3 \quad \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}(\text{OCH}_3)_2 \end{array} \right]_2$   
с адипиновой (А) и себаценовой (С) кислотами

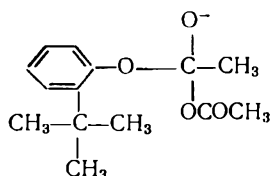
Бис-фенол				Кислота	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	η <sub>уд</sub> /с
R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>			
S	CH <sub>3</sub>	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C	0,05	0,094
CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C	0,17	0,098
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C	0,05	0,064
—	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C	0,17	} Полимер не образуется
—	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C	0,17	
—	H	H	H	C	0,17	
CH <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	A	0	0,092
CH <sub>2</sub>	Cl	Cl	Cl	A	0	0,090
CH <sub>2</sub>	Cl	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	C	0	0,056
S	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	C	0,17	} Полимер не образуется
CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	A	0	
CHCH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	A	0,05	
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	C	0,05	

Примечание. Помимо Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> во всех опытах в качестве катализатора применяли ~0,8% магниевой стружки. Поликонденсацию проводили в течение 3 час., при 200–230° С, при атмосферном давлении, затем — при нагревании в вакууме.

Тот факт, что все исходные *бис*-фенолы, приведенные в табл. 22, легко образовывали соответствующие ацетаты, которые не подвергаются в ряде случаев ацидолизу, позволяет полагать, что эти две реакции имеют различные механизмы. Темин [56] полагает, что наблюдаемое ингибирование поликонденсации основано на различных уровнях энергии начального и переходного состояний. Для механизма ацидолиза ацетатов фенолов может быть принята схема, включающая в себя образование смешанных ангидридов, обмен и выделение кислоты:

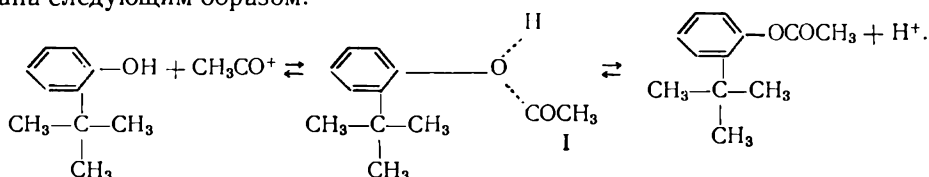


Первоначальная атака может осуществляться не анионом карбоксильной группы, а катионом катализатора. Как в том, так и в другом случае промежуточное переходное состояние в феноле с одной замещенной трет.бутильной группой, по мнению Темина, выражающееся следующей формулой:



должно обладать значительной компрессионной энергией. Основываясь на структурной модели ацетата 2,6-ди-трет.бутилфенола, можно полагать, что углерод карбонильной группы ацетата должен испытывать значительное пространственное затруднение, так как карбонильная группа лежит вне плоскости бензольного кольца и переходное состояние не может возникнуть.

В противоположность этому реакция ацилирования фенола может быть описана следующим образом:



Исследование структурных моделей в этом случае показывает, что состояние I стерически возможно даже для 2,6-ди-трет.бутилфенола [56]. Это и обуславливает успешное ацилирование замещенных *бис*-фенолов.

В последнее десятилетие ряд работ был посвящен изучению кинетики образования полиэтилентерефталата, причем полученные при этом результаты были весьма противоречивыми [54, 57—63]. Так, Гриль и Шнок [54] исследовали кинетику образования полиэтилентерефталата из диметилтерефталата и этиленгликоля в присутствии различных катализаторов. Первую стадию реакции — переэтерификацию диметилтерефталата они изучали по скорости выделения метанола; вторую стадию — поликонденсацию ди-(β-оксиэтил)терефталата — по изменению вязкости раствора поликонденсата в смеси фенол — тетрагидроэтан (1 : 1). Оказалось, что обе стадии являются реакциями первого порядка. Энергия активации переэтерификации в присутствии ацетатов цинка и кобальта составляла 9,5 и 10,6 ккал/моль, соответственно.

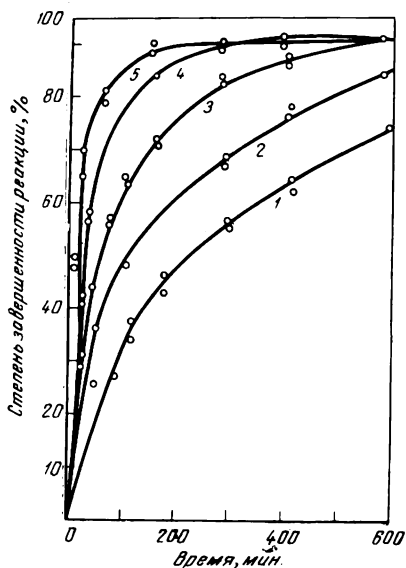


Рис. 83. Кинетика поликонденсации ди-(β-оксиэтил)терефталата без катализатора при температуре:

1—242°, 2—251°, 3—264°, 4—275°, 5—285° С

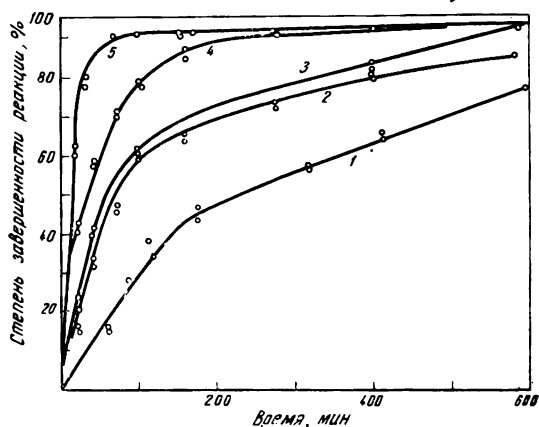


Рис. 84. Кинетика поликонденсации ди-(β-оксиэтил)терефталата в присутствии катализаторов

Температура 242° С: 1 — без катализатора; 2 —  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; 3 —  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Температура 275° С: 4 — без катализатора; 5 —  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Коршак, Замятина и Бекасова [58] изучили кинетику поликонденсации ди-(β-оксиэтил)терефталата в интервале температур 240—285° С под атмосферным давлением. Они установили, что эта поликонденсация как в отсутствие катализатора, так и при наличии его (гидроокись лития, алюминат лития) подчиняется закономерностям реакций второго порядка. На рис. 83 и 84 приведены кинетические кривые поликонденсации ди-(β-оксиэтил)терефталата при различных температурах в присутствии и в отсутствие катализатора. Как можно видеть из рис. 85, изменение константы скорости данной реакции с температурой происходит в согласии с уравнением Аррениуса. При проведении поликонденсации в отсутствие катализатора энергия активации процесса составляет 35 ккал/моль. Катализаторы ускоряют реакцию в 2—3 раза.

Коршак, Замятина и Бекасова [57] исследовали также кинетику поликонденсации ди-(β-оксиэтил)терефталата в тонком слое при атмосферном давлении. Оказалось (см. рис. 86), что существует обратная зависимость скорости реакции от толщины слоя реагирующих веществ. Данная поликонденсация при проведении ее в тонком слое является реакцией второго порядка, величина энергии активации которой составляет 11—14 ккал/моль (в зависимости от взятого катализатора). Таким образом, поликонденсация ди-(β-оксиэтил)терефталата в тонком слое протекает со значительно меньшей энергией активации, чем при проведении ее обычным способом в массе.

Кинетику поликонденсации диметилтерефталата с этиленгликолем исследовал также Скварский [60]. Он пришел к выводу, что эта реакция имеет третий порядок. Муромова и Шарапова [61] изучали поликонденсацию диметилтерефталата с этиленгликолем при 230° С в присутствии в качестве катализаторов терефталевой кислоты, ацетата цинка, адипиновой кислоты и воды. Они нашли, что полиэтерификация во всех этих случаях является реакцией первого порядка. При 230° С поликонденсация протекает и в отсутствие катализатора. Вода незначительно увеличивает скорость реакции, терефталевая и адипиновая кислоты ускоряют ее примерно в 2 раза.

Чэлл [59] исследовал кинетику образования полиэтилентерефталата при различных температурах. Поскольку полное удаление этиленгликоля из расплава невозможно, он проводил опыты в условиях, при которых был возможен гликолиз образующегося полиэфира, что, однако, учитывалось при оценке кинетики. Чэлл нашел, что и реакция поликонденсации, и реакция гликолиза протекают как реакции второго порядка. Константы скоростей обеих реакций

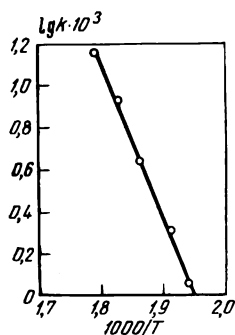


Рис. 85. Зависимость константы скорости полиэтерификации от температуры

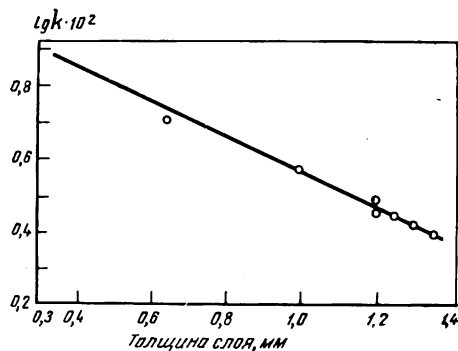


Рис. 86. Зависимость константы скорости поликонденсации от толщины слоя

имеют одинаковую температурную зависимость. Энергия активации этих процессов составляет 23 ккал/моль. Значение константы скорости поликонденсации с глубиной реакции увеличивается, а величина константы скорости гликолиза остается постоянной. На основании этого Чэлл считает, что все эфирные связи в одинаковой степени подвержены гликолизу, а концевые группы имеют различную реакционную способность. Он сделал также предположение, что это изменение реакционной способности с длиной цепи не связано со структурными энергетическими эффектами, а определяется низкой энтропией активации реакции, так как небольшие и подвижные молекулы мономера обладают большей подвижностью в переходном состоянии, чем большие молекулы полимера.

Чэлл [59] исследовал также условия достижения равновесия при образовании полиэтилентерефталата. Он показал, что значение константы равновесия мало зависит от температуры реакции, но значительно возрастает по мере протекания процесса. Это, по мнению Чэлл, свидетельствует об изменении реакционной способности функциональных групп с изменением степени завершенности реакции.

Вопросами изучения равновесного состояния в процессе образования полиэтилентерефталата занимались также Гриль с Ферстером [62], которые пришли к выводам, отличным от выводов Чэлл. Они нашли, что средний коэффициент полимеризации  $P$  полиэтилентерефталата может быть выражен уравнением  $P = K/X$ , где  $K$  — константа равновесия;  $X$  — концентрация этиленгликоля.  $P$  можно определить из уравнения  $[\eta] = 12,0 \cdot 10^{-3} P^{0,86}$ ;  $X$  — из упругости паров этиленгликоля над смесью. Среднее значение  $K$  для различных коэффициентов полимеризации оказалось равным 4,90. Из данных, полученных Грилем и Ферстером, вытекает, что константы скорости прямой и обратной реакций не зависят от коэффициентов полимеризации, т. е., что реакционная способность концевых функциональных групп не зависит от длины цепи. Изучением равновесия процесса образования полиэтилентерефталата, как и взаимодействия адипиновой и бензойной кислот с этиленгликолем, занимались также Мягков и Репина [63]. Они привели схему образования полиэтилентерефталата на всех стадиях его получения.

Лосев, Смирнова и Смурова [64, 65] исследовали кинетику полиэтерификации дифенилкарбоната с 4,4'-диоксифенил-2,2-пропаном. Они показали, что первая стадия поликонденсации дифенилкарбоната с 4,4'-диоксифенил-2,2-

пропаном, проводимая в интервале температур 180—220° С в присутствии окиси цинка в качестве катализатора, подчиняется закономерностям реакций первого порядка. На рис. 87 приведены данные по изменению коэффициента полимеризации этой реакции во времени при различных температурах. Как видно из рисунка, константа скорости исследованной реакции изменяется с температурой в согласии с уравнением Аррениуса. Энергия активации процесса 12,8 ккал/моль.

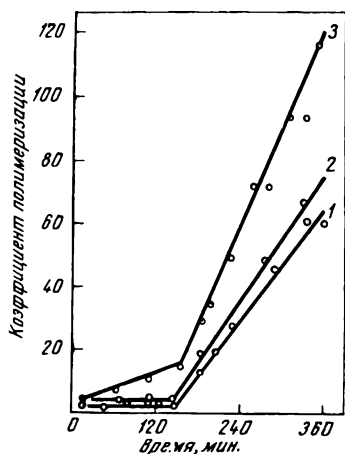
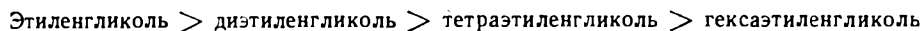


Рис. 87. Зависимость коэффициента полимеризации от времени  
1—182°, 2—198°, 3—216° С

Швенк и др. [66] изучили кинетику взаимодействия ангидридов фталевой и других кислот с циклическими карбонатами и сульфатами диолов, а также с эпоксидами. Энергия активации реакций фталевого ангидрида с феноксипропенноксидом и этиленгликолькарбонатом в присутствии фталата натрия оказалась равной 16 и 17,3 ккал/моль соответственно.

Поликонденсация диэтилового эфира этилфосфорной кислоты с этиленгликолем в интервале температур 175—200° С протекает по бимолекулярному механизму [67]. Энергия активации этого процесса  $29,2 \pm 1,4$  ккал/моль, а энергия активации поликонденсации диэтилфосфористой кислоты с 1,2-пропиленгликолем  $22,9 \pm 1,2$  ккал/моль.

Диэтилфосфорная кислота быстрее реагирует с различными диолами, чем эфиры фосфиновых кислот. Скорость реакции гликолей с диэтилфосфористой кислотой и этиловым эфиром этилфосфиновой кислоты уменьшается в ряду

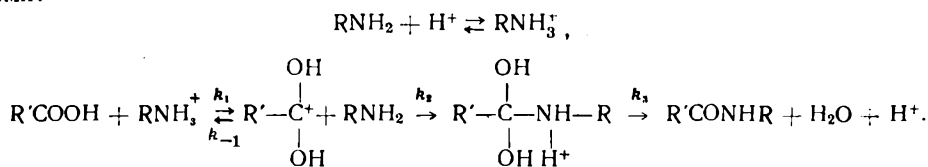


и увеличивается в ряду



### КИНЕТИКА ПОЛИАМИДИРОВАНИЯ

Кинетика полиамидирования была исследована на большом числе объектов. Согласно мнению Я Кю-суй и сотр. [68], исследовавших поликонденсацию гексаметилендиамина с адипиновой кислотой в растворе *m*-крезола, элементарные акты полиамидирования можно представить следующими уравнениями:



Из этой схемы следует, что

$$\frac{d}{dt} [\text{R'CONHR}] = k [\text{H}^+] [\text{RNH}_2] [\text{R'COOH}], \quad (1)$$

где

$$k = \frac{k_1 k_2 K_e}{k_{-1} + k_2},$$

а  $K_e$  — константа равновесия для амина как переносчика протона.

Обозначив начальную концентрацию аминогрупп и карбоксильных групп через  $C_0$  и  $C_0/r$  соответственно,  $[\text{NH}_2] = C$  и подставив их в уравнение (1),

получают:

$$-\frac{dC}{dt} = k [H^+] C \left( \frac{1-r}{r} C_0 + C \right). \quad (2)$$

Вследствие кислого характера крезол концентрацию ионов водорода из крезолы считают постоянной. Упростив уравнение (2), получают в результате интегрирования:

$$\ln \frac{(1-r)C_0 - r_c}{C} = k \frac{r-1}{r} [H^+] C_0 t. \quad (3)$$

В случае эквивалентного соотношения диамина и дикарбоновой кислоты  $r = 1$  и уравнение (2) приобретает следующий вид:

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k [H^+] t. \quad (4)$$

Подставив  $p = \frac{C_0 - C}{C_0}$  в уравнения (3) и (4), получают:

$$\ln \frac{1-rp}{1-p} = k \frac{1-r}{r} [H^+] C_0 t;$$

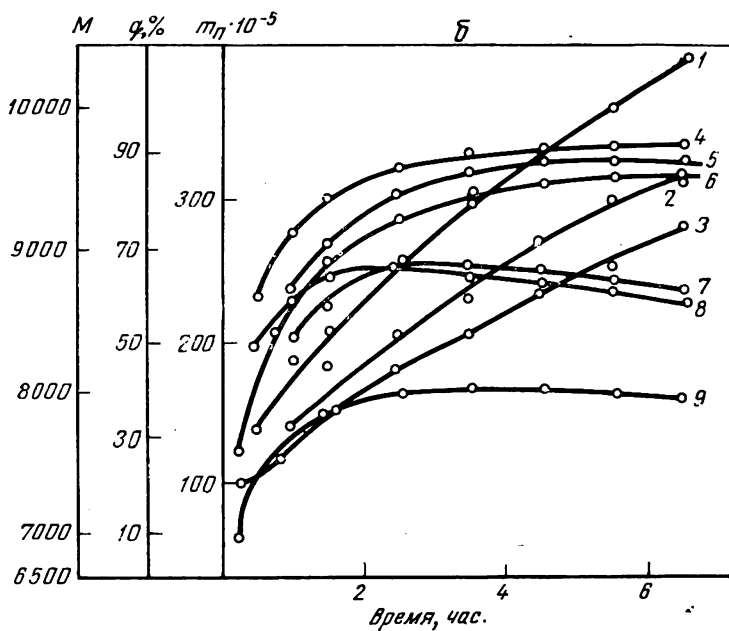
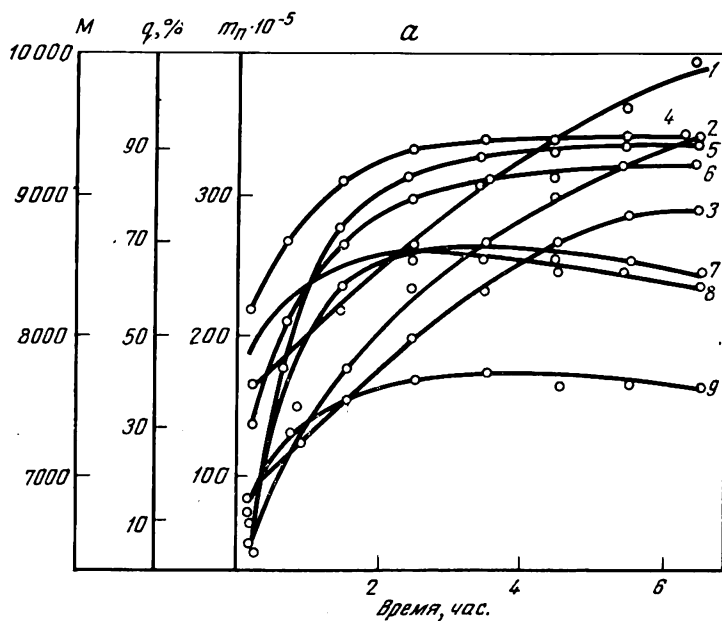
$$\frac{1}{1-p} = k [H^+] C_0 t.$$

Я Кио-суй и сотр. [68] установили, что полиамидирование представляет собой реакцию, катализируемую ионом водорода; константа скорости ее равна  $(0,54 \pm 0,20) \cdot 10^{-2}$  кг/моль·мин при  $160^\circ \text{C}$ , а энергия активации 30 ккал/моль.

Кинетику поликонденсации гексаметилендиамина с адипиновой и азелаиновой кислотами в растворе трикрезола исследовали также Харитонов, Фрунзе и Коршак [69]. На рис. 88 приведены полученные ими данные. Поликонденсация гексаметилендиамина с указанными дикарбоновыми кислотами в растворе трикрезола протекает как бимолекулярная реакция, с энергией активации 16,8 ккал/моль в случае адипиновой кислоты и 20,9 ккал/моль — в случае азелаиновой кислоты.

Изучение поликонденсации гексаметиленаммонийадипината в присутствии воды при  $200-220^\circ \text{C}$  показало, что данный процесс протекает очень быстро и равновесие в нем достигается в течение 5 час. Кажущаяся константа равновесия и среднечисловой молекулярный вес полиамида увеличиваются с ростом температуры и с уменьшением содержания в системе воды. Поликонденсация гексаметилендиаммонийадипината в присутствии воды протекает как реакция второго порядка, с энергией активации 22 ккал/моль. В присутствии больших количеств воды данная поликонденсация является эндотермической реакцией. Кажущаяся теплота процесса изменяется в пределах 2,28—6,17 ккал/моль при изменении молярного отношения вода : гексаметилендиаммонийадипинат от 1 до 6,23 [70].

По бимолекулярному механизму протекает и поликонденсация гексаметилендиамина с себацдиновой кислотой в среде *m*-крезола [71]. На рис. 89 показано изменение коэффициента полимеризации полиамида во времени при различных температурах, а на рис. 90 — изменение с температурой величины константы скорости реакции полиамидирования. Из данных рис. 90 можно видеть, что лишь в известном интервале температур ( $160^\circ \text{C}$  и выше) константа скорости реакции полиамидирования изменяется в согласии с уравнением Аррениуса. При более низких температурах наблюдается значительное отклонение от уравнения Аррениуса. Челнокова, Рафиков и Коршак [71] объясняют это влиянием резкого повышения вязкости реакционной среды при более низких температурах. Энергия активации полиамидирования гексаметилендиамина и себацдиновой кислоты, вычисленная на основании того участка кривой (см. рис. 90), где применимо уравнение Аррениуса, равна 24 ккал/моль. Коршак, Челнокова и Грибкова [72] исследовали кинетику поликонденсации гексаметилендиамина с тио-



**Рис. 88.** Зависимость молекулярного веса  $M$ , выхода  $q$  и числа молей  $m_n$  полигексаметиленадипинамида (а) и -азелаинамида (б) от продолжительности реакции при различных температурах и концентрациях  $C$  исходных мономеров 1, 4, 8 — соответственно  $M$ ,  $q$  и  $m_n$  при  $205^\circ \text{C}$  и  $C = 15\%$ ; 2, 5, 7 — соответственно  $M$ ,  $q$  и  $m_n$  при  $195^\circ \text{C}$  и  $C = 15\%$ ; 3, 6, 9 — соответственно  $M$ ,  $q$  и  $m_n$  при  $205^\circ \text{C}$  и  $C = 10\%$



дивалериановой кислотой и нашли, что рост молекулярного веса полиамида продолжается при 260° С в течение 4 час., а при 240° С — в течение 7 час., после чего начинается его уменьшение вследствие деструкции (рис. 91).

Интересные результаты обнаружили японские исследователи [73] при изучении поликонденсации гексаметилендиамина с диметилизоцинхомеронатом и с диметиладипинатом. Проводя первую стадию поликонденсации в метаноле, а вторую при нагревании реакционной смеси в вакууме, они нашли, что поликонденсация гексаметилендиамина с диметиладипинатом имеет нулевой порядок при проведении ее в метаноле (при 66° С) и второй порядок при температуре 200° С в вакууме. В случае же диметилизоцинхомероната реакции свойствен второй порядок и при 66° С, причем карбоксильная группа в  $\alpha$ -положении изоцинхомероновой кислоты обладает большей реакционной способностью, чем в  $\beta$ -положении.

Вообще, реакционная способность диаминов и дикарбоновых кислот или их производных в реакции полиамидирования в значительной степени определяется их строением.

В табл. 23 в качестве примеров, подтверждающих это, приведены данные Жубанова и Павлитенко [74] по кинетике поликонденсации некоторых диаминов и дикарбоновых кислот, а также аминокарбоновых кислот.

Из табл. 23 видно, что поликонденсация диаминов с дикарбоновыми кислотами протекает с большей скоростью, чем поликонденсация аминокарбоновых кислот. Ароматические диамины в отношении адипиновой кислоты более реакционноспособны, чем алифатический гексаметилендиамин. Константа скорости полиамидирования уменьшается при увеличении числа метиленовых групп в молекуле исходной дикарбоновой кислоты.

Влияние строения исходных веществ на их реакционную способность в реакции полиамидирования на ряде примеров было показано также Федотовой и Лосевым с сотр. [75—87]. Так, например, *п,п'*-диаминодифенилметан при поликонденсации с адипиновой и себаценовой кислотами обладает большей реакционной способностью, чем бензидин [85]. Серусодержащие диамины по уменьшению своей активности в реакции с адипиновой

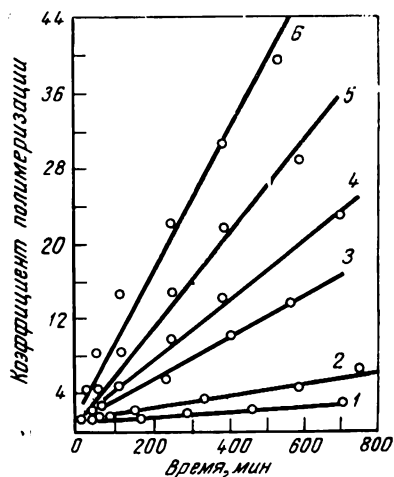


Рис. 89. Кинетика поликонденсации гексаметилендиамина с себаценовой кислотой

1—140°, 2—145°, 3—160°, 4—167°, 5—175°, 6—185° С

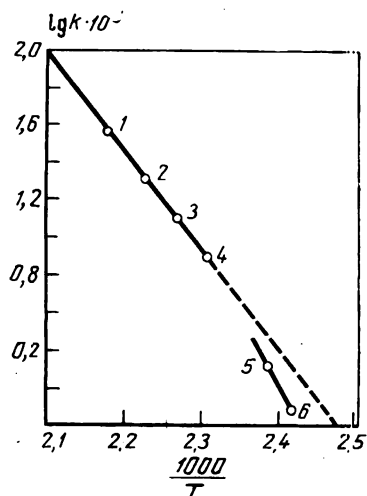


Рис. 90. Зависимость константы скорости реакции полиамидирования от температуры:

1—190°, 2—185°, 3—180°, 4—170°, 5—160°, 6—150° С

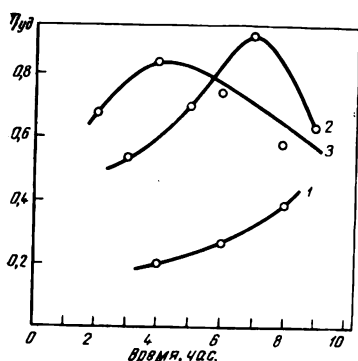


Рис. 91. Изменение удельной вязкости 0,5%-ного раствора (в крезоле) полиамида, полученного поликонденсацией гексаметилендиамина с тиодивалериановой кислотой при различных температурах: 1—220°; 2— 240°, 3—260° С

ных (заместители у азота:  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ ,  $C_4H_9$ ,  $C_6H_9$ ,  $C_8H_{13}$  и  $C_8H_{17}$ ) в поликонденсации с адипиновой кислотой уменьшается по мере роста величины заместителя у азота, причем для  $N,N'$ -диоктил- $n,n'$ -диамино- $m,m'$ -диметилдифенилметана конденсация с адипиновой кислотой приводит вообще лишь к образованию мономерного амида [84]. Эфиры адипиновой и себаценовой кислот по уменьшению своей активности в поликонденсации с  $m$ -толуиленадиамином могут быть расположены в следующий ряд:

диметилловый > диэтиловый > дипропиловый,

т. е. их реакционная способность также уменьшается по мере увеличения размера спиртового радикала в исходном эфире [80].

Таблица 23

Исследование кинетики полиамидирования

Исходные вещества	Температура реакции, °C	$k \cdot 10^2$	$E$	Исходные вещества	Температура реакции, °C	$k \cdot 10^2$	$E$
m-Ксилилендиамин, адипиновая кислота	152	0,9	25,3	Амиоундекановая кислота	160	0,6	31,3
	165	2,2			168	0,8	
	175	4,6			176	1,1	
	182	5,9			186	2,5	
n-Ксилилендиамин, адипиновая кислота	160	1,6	27,1	Аминоэнантовая кислота	150	0,1	29,2
	170	3,4			165	0,5	
	180	5,6			175	1,2	
n-Ксилилендиамин, себаценовая кислота	154	0,9	19,4		m-Ксилилендиамин, адипиновая кислота, амиоундекановая кислота	187	
	164	1,9		140		0,20	
	174	2,5		150		0,45	
	180	3,7		160		0,92	
Гексаметилендиамин, адипиновая кислота	160	1,0	23,8		170	1,9	
	180	2,7			180	3,3	

Примечание.  $k$  — константа скорости в  $г/моль \cdot мин$ ;  $E$  — энергия активации в  $ккал/моль$ .

Согласно данным Федотовой и Брысиной [75], поликонденсация *n,n'*-диамино-*m,m'*-диметилдифенилметана и *N,N'*-диэтил-*n,n'*-диамино-*m,m'*-диметилдифенилметана с малеиновым ангидридом протекает как реакция второго порядка,  $\gamma$  с энергиями активации 14–15 ккал/моль (для первого диамина) и ~ 20 ккал/моль (в случае второго диамина).

В ряде работ [88–100] получили освещение различные вопросы кинетики поликонденсации аминокислот. Несмеянов, Стрелихеев, Фрейдлина и др. [88] исследовали кинетику поликонденсации  $\omega$ -аминоэнантовой и  $\omega$ -аминопеларгоновой кислот при различных температурах. На рис. 92 и 93 приведены полученные ими данные по изменению вязкости растворов полиамидов в зависимости от времени реакции.

Изучением кинетики поликонденсации этих же аминокислот занимались и японские исследователи [89]. Кажущуюся константу равновесия этих процессов они определяли в присутствии различных количеств воды. Оказалось, что кажущаяся константа равновесия при постоянном количестве добавленной воды увеличивается с ростом температуры реакции, но уменьшается с увеличением количества добавленной воды при постоянной температуре. Кажущаяся теплота поликонденсации  $\omega$ -аминоэнантовой кислоты 3–6 ккал/моль. Поликонденсация данных аминокислот подчиняется закономерностям реакций второго порядка и может быть описана уравнением:

$$\frac{d[-\text{NHCO}-]}{dt} = k[-\text{COOH}][-\text{NH}_2].$$

Для  $\omega$ -аминоэнантовой кислоты  $k = 2,3 \cdot 10^{12} \exp(-23800/RT)$  г/моль·мин, для  $\omega$ -аминопеларгоновой кислоты  $k = 2,3 \cdot 10^{11} \exp(-21100/RT)$  г/моль·мин. В обоих случаях энергия активации процесса почти одинакова, а энтропия отличается в 10 раз.

По данным Кларе [90], поликонденсация  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты происходит весьма быстро (рис. 94), правда, реакция сопровождается образованием циклического лактама.

Кинетику поликонденсации  $\omega$ -аминокаприловой кислоты изучили Шарле, Колонж и Декут [91]. Для этого они пропускали  $\omega$ -аминокаприловую кислоту в газообразном виде через трубку, содержащую  $\text{CaS}_2$  при 120°C. Содержание

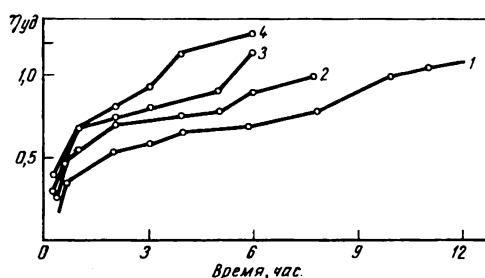


Рис. 92. Зависимость удельной вязкости 0,5%-ных растворов поли- $\omega$ -энантоамида в крезоле от времени поликонденсации при различных температурах: 1—200°, 2—230°, 3—260°, 4—280° С

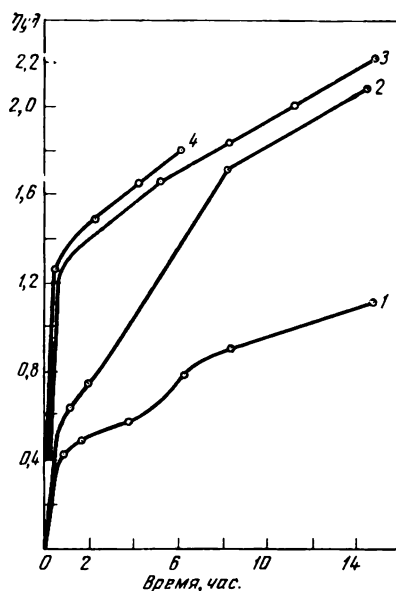
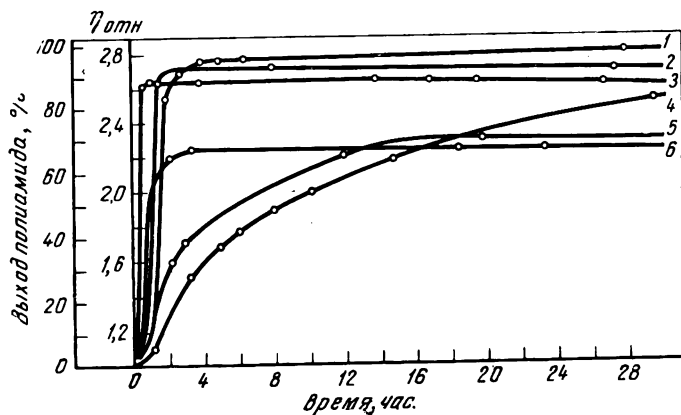


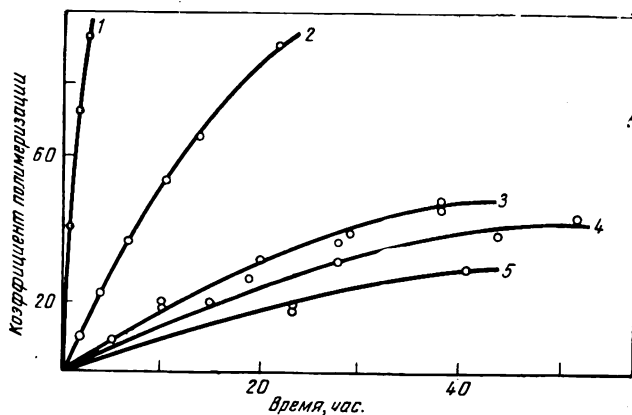
Рис. 93. Зависимость удельной вязкости 0,5%-ных растворов поли- $\omega$ -пеларгонамида в крезоле от времени поликонденсации при различных температурах:

1—200°, 2—230°, 3—260°, 4—280° С



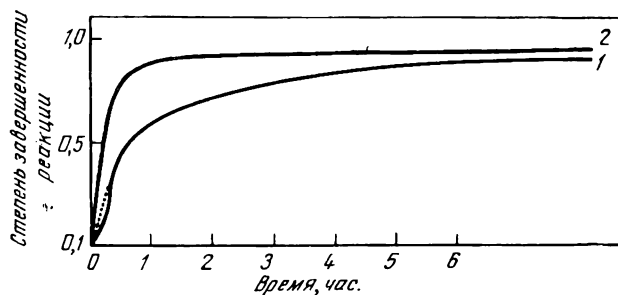
**Рис. 94.** Зависимость выхода полиамида (из  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты) и вязкости его раствора от продолжительности реакции при различных температурах

1 и 4 — соответственно выход и  $\eta_{уд}$  при 190° С; 2 и 5 — то же при 220° С; 3 и 6 — то же при 260° С



**Рис. 95.** Изменение во времени коэффициента полимеризации N-замещенных 11-аминоундекановой кислоты при 212—213° С

1 —  $\omega$ -аминоундекановая кислота; 2 — N-метил-; 3 — N-этил- и N-н-пропил-; 4 — N-н-бутил-; 5 — N-изобутил- и N-н-гексил- $\omega$ -аминоундекановая кислота



**Рис. 96.** Кинетика поликонденсации (β-аминоэтилтио)-10-декановой кислоты

1 — 156°, 2 — 183° С

ацетилен в конечном газе, пропорциональное количеству воды в продуктах реакции, они определяли затем с помощью газовой хроматографии. Оказалось, что скорость реакции подчиняется уравнению  $v = kC^{\alpha}$ , где  $C$  — концентрация аминокaproиловой кислоты в смеси, а  $\alpha = 1,33$ . Порядок реакции поликонденсации  $\omega$ -аминододекановой кислоты, вычисленный этими же авторами, оказался равным 1,15. Однако измерение кинетики процесса поликонденсации аминокaproиловой кислоты путем определения в ходе процесса концевых карбоксильных групп в тех же условиях поликонденсации дало третий порядок реакций.

Эльон [92], исследуя кинетику поликонденсации 11-амиоундекановой кислоты, обнаружил, что величина константы скорости этой реакции быстро убывает по мере возрастания вязкости среды и реакция заканчивается при степени завершенности меньше единицы.

Исследование Верго [93] по кинетике поликонденсации 11-амиоундекановой кислоты позволяет отнести этот процесс к бимолекулярным реакциям. Энергия активации его  $\sim 11$  ккал/моль, теплота реакции 3,46 ккал/моль, а константа равновесия выражается уравнением  $K = 1745/T + 2,23$ .

В противоположность этому Пье [94], изучивший кинетику поликонденсации 11-амиоундекановой кислоты и некоторых N-замещенных 11-амиоундекановых кислот (11-метиламиоундекановой, 11-этиламиоундекановой и 11-пиперазинамиоундекановой), считает, что поликонденсация 11-амиоундекановой кислоты не подчиняется ни второму, ни третьему порядку реакции, по-видимому, вследствие побочных превращений. Что же касается поликонденсации N-замещенных 11-амиоундекановых кислот, то она протекает как реакция третьего порядка.

Исследованию кинетики поликонденсации N-замещенных 11-амиоундекановых кислот занимались также Шампетье, Шавель, Лавалу [95] и Лавалу [96]. Они нашли, что средний порядок реакций поликонденсации N-фенил-11-амиоундекановой и N-изопропил-11-амиоундекановой кислот при 283°C составляет примерно 2,7. Причем в процессе поликонденсации наблюдается большая убыль карбоксильных концевых групп, чем аминогрупп, что авторы относят за счет вторичных реакций, сопровождающихся образованием поперечных мостиков между макромолекулами [95]. На скорость поликонденсации N-замещенных 11-амиоундекановых кислот значительное влияние оказывает природа заместителя у азота, что можно видеть из рис. 95, где приведены данные по кинетике поликонденсации различных N-замещенных 11-амиоундекановых кислот при 212—213°C.

Поликонденсация *n*-амиофенилалкиловых кислот, согласно данным Колонжа и Фише [97], протекает как реакция второго порядка, с энергией активации 16,5—18,7 ккал/моль.

Легко подвергаются поликонденсации и  $\omega$ -аминокислоты, содержащие в цепи серу [98], в частности  $\beta$ -(аминоэтилтио)-10-декановая и  $\beta$ -(аминоэтилтио)-11-ундекановая кислоты. Степень завершенности реакции поликонденсации этих кислот, как можно видеть из рис. 96, увеличивается с ростом температуры, причем, благодаря достаточно низкой температуре плавления серосодержащих  $\omega$ -амиокарбоновых кислот, они подвергаются поликонденсации при значительно более низкой температуре, чем «начальная температура поликонденсации», которая, согласно Флори [98, 99], равна 185°C.

В последние годы появились работы по поликонденсации аминокислот и солей диаминов с дикарбоновыми кислотами в твердой фазе [100—106]. Волохина, Кудрявцев и др. [100—105] исследовали кинетику поликонденсации в твердой фазе  $\omega$ -аминоэнантовой,  $\omega$ -аминопеларгоновой, 11-амиоундекановой,  $\omega$ -амиоалкилфенилалканкарбоновых кислот, солей гексаметилендиамина с адипиновой, терефталевой и тиодивалерьяновой кислотами. На рис. 97—99 приведены некоторые из полученных авторами данные. Было установлено, что поликонденсация алифатических  $\omega$ -амиокарбоновых кислот с заметной скоростью протекает в довольно узком интервале температур (6—15°C), лежащих вблизи температур плавления исходных  $\omega$ -амиокарбоновых кислот и соответствующих им полиамидов (на 5—20° ниже). Скорость поликонденсации  $\omega$ -амиокарбоновых кислот имеет очень высокий температурный коэффициент. По скорости

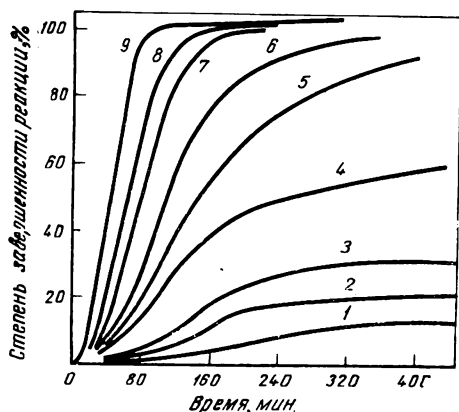


Рис. 97. Зависимость степени завершенности поликонденсации  $\omega$ -аминоэнантовой кислоты от продолжительности нагревания при различных температурах:

1—169°, 2—173°, 3—175,5°, 4—180°, 5—182°, 6—184°, 7—185°, 8—187,5°, 9—191°С

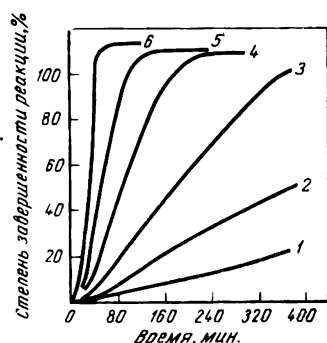


Рис. 98. Зависимость степени завершенности поликонденсации гексаметилендиаммонийадипината (в твердой фазе) от продолжительности нагревания при различных температурах:

1—171°, 2—175°, 3—180°, 4—185°, 5—190°, 6—195°С

поликонденсации  $\omega$ -аминокарбоновые кислоты образуют следующий ряд:

ампноундекановая > аминокэнантовая >  
> аминопеларгоновая.

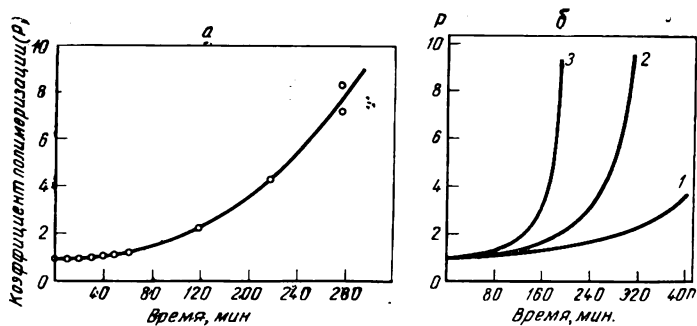
Энергии активации поликонденсации аминокислот в твердой фазе весьма велики и составляют для 11-амиоундекановой кислоты 60 ккал/моль, для  $\omega$ -аминоэнантовой 92 ккал/моль и для  $\omega$ -аминопеларгоновой 180 ккал/моль [102]. При поликонденсации же  $\omega$ -аминоэнантовой и  $\omega$ -аминопеларгоновой кислот в жидкой фазе энергии активации значительно ниже и составляют соответственно 43 и 38 ккал/моль, что, по мнению авторов, указывает на различный механизм поликонденсации в твердой и жидкой фазах.

Для реакции солей гексаметилендиамина и приведенных выше дикарбоновых кислот установлено, что чем выше температура плавления исходной соли, тем выше начальная температура поликонденсации и ниже температурный коэффициент скорости этой реакции [102]. На рис. 98 в качестве примера приведена кинетика поликонденсации в твердой фазе гексаметилендиаммонийадипината. Волохина, Богданов и Кудрявцев [104] показали, что кинетика поликонденсации различных  $n$ -аминоалкилфенилкарбоновых кислот зависит от их строения. Ниже приведены энергии активации (в ккал/моль) поликонденсации этих аминокислот:

$H_2NCH_2C_6H_4(CH_2)_2COOH$ . . . . .	56
$H_2NCH_2C_6H_4(CH_2)_4COOH$ . . . . .	54
$H_2N(CH_2)_2C_6H_4CH_2COOH$ . . . . .	28
$H_2N(CH_2)_2C_6H_4(CH_2)_2COOH$ . . . . .	49
$H_2N(CH_2)_2C_6H_4(CH_2)_3COOH$ . . . . .	71
$H_2N(CH_2)_2C_6H_4(CH_2)_4COOH$ . . . . .	200

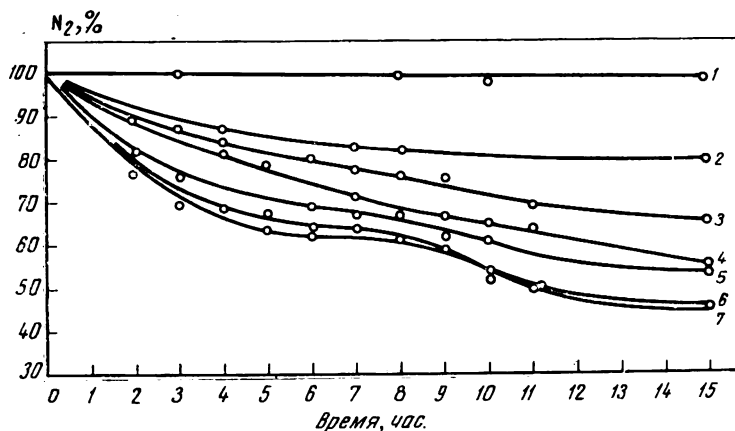
Как видно, увеличение числа метиленовых групп (от 1 до 4) между ароматическим ядром и карбоксильной группой в  $n$ -аминоэтилфенилалканкарбоновых кислотах сопровождается увеличением энергии активации процесса более чем в 7 раз. На рис. 99, б приведена найденная авторами зависимость коэффициента полимеризации поли- $n$ -метилфенилпропионамида от продолжительности реакции при различных температурах. Из него ясно видно, насколько значительно ускоряется процесс поликонденсации при повышении температуры всего лишь на 5—10°С.

Кинетика поликонденсации была исследована не только для различных аминокислот, но также и для некоторых эфиров аминокислот. В частности, большой цикл работ был выполнен по изучению кинетики и химизма поликонденсации эфиров  $\alpha$ -аминокислот [107—116]. Так, Коршак, Порошин и Козаренко [107] исследовали кинетику поликонденсации эфиров  $\alpha$ -аминокислот по изменению количества свободных аминогрупп и показали, что этот процесс весьма чувстви-



**Рис. 99.** Зависимость коэффициента полимеризации полиамидов (в твердой фазе) от продолжительности нагревания

*a* — поли- $\omega$ -энантоамид (184°C); *б* — поли-*л*-метилфенилпропионамид: 1 — 226°, 2 — 231°, 3 — 236° С

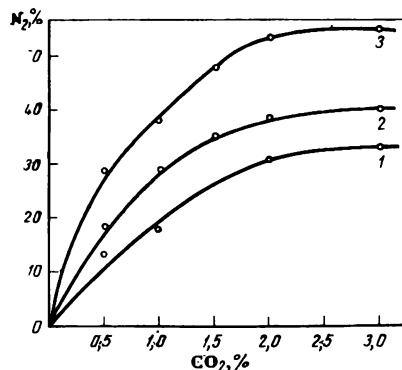


**Рис. 100.** Зависимость содержания аминного азота (определено по количеству выделившегося азота при анализе аминокрупп по Ван-Слейку) от продолжительности поликонденсации этилового эфира *d,l*-аланина при 55° С

1 — без катализатора; 2—0,5%  $\text{CO}_2$ ; 3—1%  $\text{CO}_2$ ; 4—1,5%  $\text{CO}_2$ ; 5—3%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; 6—2%  $\text{CO}_2$ ; 7—3%  $\text{CO}_2$

**Рис. 101.** Зависимость количества связанного аминного азота от количества добавленной  $\text{CO}_2$  (в процентах от веса этилового эфира *d,l*-аланина) при продолжительности реакции:

1—4 часа; 2—8 час.; 3—15 час.



телен к присутствию катализаторов, из которых особенно активными оказались различные кислоты, в том числе ангидрид угольной кислоты. На рис. 100 и 101 показаны полученные результаты. В присутствии ангидрида угольной кислоты легко протекает поликонденсация и других эфиров  $\alpha$ -аминокислот.

Порошин, Хургин и Козаренко [108] считают, что карбаматы эфиров  $\alpha$ -аминокислот, образующиеся при действии угольного ангидрида на свободные эфиры, являются катализаторами поликонденсации эфиров. Реакция протекает в случае этилового эфира глицина при  $-40^{\circ}\text{C}$  с константой скорости  $7,72 \cdot 10^{-5} \text{сек}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Козаренко и Порошин [109] исследовали поликонденсацию метилового, этилового, изопропилового, *n*-пропилового и *n*-бутилового эфиров глицина и установили, что скорость процесса уменьшается в перечисленном выше ряду эфиров. Выход циклического дикетопиперазина составляет в этом ряду соответственно 53; 22; 21,5; 18 и 20%. Скорость поликонденсации метилового эфира глицина возрастает при повышении давления [116].

Слейтерман и Веенендал [117] определили, что поликонденсация эфиров трипептидов протекает как реакция второго порядка.

### КИНЕТИКА ПОЛИАМИДОЭТЕРИФИКАЦИИ

Сведения о кинетике реакции поликонденсации с образованием полиамидоэфиров весьма немногочисленны. В этом процессе конкурирующими являются две реакции: полиамидирование и полиэтерификация. Первая, как правило, протекает со значительно большей скоростью, чем вторая. Челнокова и Коршак [118], исследовавшие кинетику поликонденсации моноэтаноламина с себаценовой кислотой в интервале температур  $120\text{--}160^{\circ}\text{C}$ , установили, что в данной реакции поликонденсации карбоксильные группы реагируют с аминогруппами со значительно большей скоростью, чем с гидроксильными группами (ср. кривые 2 и 3 на рис. 102, а и 102, б). При  $160^{\circ}\text{C}$  уже к концу первого часа реакции в реакционной смеси почти совсем не остается свободных аминогрупп.

Гидроксильные группы в процессе поликонденсации этаноламина с себаценовой кислотой реагируют по второму порядку, в то время как карбоксильные

группы при этом реагируют по третьему порядку. По-видимому, это объясняется тем, что карбоксильным группам приходится участвовать как в реакции полиамидирования, так и в реакции полиэтерификации. Порядок скорости реагирования для аминогрупп установить не удалось: величина константы скорости реакции для аминогрупп, рассчитанная по формуле реакций первого порядка, убывает в ходе реакции, а константа скорости, определенная по формуле реакции второго порядка, в ходе процесса увеличивается. Константы скорости реакции карбоксильных, гидроксильных и аминогрупп в процессе поликонденсации моноэтаноламина с себаценовой кислотой при различных температурах приведены в табл. 24.

Макаров-Землянский и др. [119] исследовали кинетику поликонденсации соли триоксиглутаровой кислоты с гексаметилендиамином при  $165\text{--}200^{\circ}\text{C}$ . Оказалось, что скорость образования линейного полимера меньше, чем скорость образования трехмера за счет взаимодействия гидроксильных групп соседних цепей.

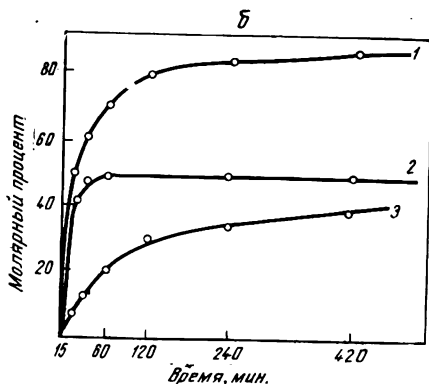
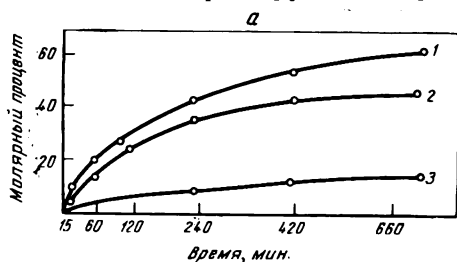


Рис. 102. Скорость реагирования концевых карбоксильных (1), амино- (2) и гидроксильных (3) групп в процессе поликонденсации моноэтаноламина себаценовой кислотой при  $120^{\circ}\text{C}$  (а) и  $160^{\circ}\text{C}$  (б)



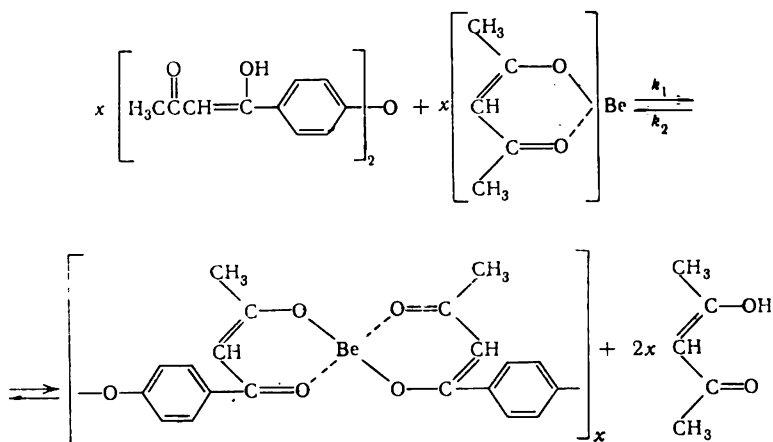
Таблица 24

Константы скорости реакции ( $k$ ) различных групп при поликонденсации моноэтаноламина с себадиновой кислотой

Температура, °C	$k_{\text{COOH}}$ $10^{-4} \text{ моль}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{г}^2$	$k_{\text{OH}}$ $10^{-4} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{г}$	Изменение в ходе реакции аминогрупп, $k_{\text{NH}_2} \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$
120	0,79	1,9	0,69—0,39
130	1,2	2,4	1,0—0,59
140	3,0	6,0	3,2—0,68
150	4,8	18,0	4,62—0,73
160	14,0	29,0	12,48—0,80

### КИНЕТИКА ПОЛИКООРДИНАЦИИ

Поликоординация является одним из наименее исследованных поликонденсационных процессов. Однако работами последних лет было установлено, что координация бис-β-дикетонов с металлическими производными (в частности, с ацетилацетонатом бериллия) является одной из разновидностей равновесной поликонденсации [120]. Ниже приведена схема взаимодействия *n,n'*-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида с ацетилацетонатом бериллия:



где  $k_1$  и  $k_2$ —константы скорости соответственно прямого и обратного процессов.

Кинетика поликоординации *n,n'*-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида с ацетилацетонатом бериллия в замкнутой системе в растворе динила (азеотропная смесь 73,5% дифенилоксида и 26,5% дифенила) в интервале температур 90—160°С характерна тем, что для каждой температуры через определенный, весьма небольшой отрезок времени устанавливается равновесие, которое характеризуется стабилизацией степени завершенности реакции [121]. Как можно видеть из данных, приведенных в табл. 25, при 90°С равновесие устанавливается примерно за 3,5 часа, а при 160°С — практически уже за 5 мин.

Ниже приведены константы равновесия ( $K$ ) поликоординации *n,n'*-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида с ацетилацетонатом бериллия в среде динила при различных температурах:

Температура, °C	$K$	Температура, °C	$K$
90	4,1	180	3,6
98,5	4,0	200	4,0
130	3,8	220	4,2
160	3,8	Среднее	3,9

Таблица 25

Кинетика поликоординации *n,n'*-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида и ацетилацетоната бериллия в среде динила

Температура 90°, $C_0 = 0,760$		Температура 93,5° С		Температура 130° С	
Время, мин.	$\rho$	Время, мин.	$\rho$	Время, мин.	$\rho$
5	0,180	5	0,348	15	0,657
15	0,396	15	0,548	25	0,657
25	0,425	26	0,554	46	0,672
35	0,512	36	0,613	75	0,660
45	0,514	45	0,622	160	0,662
70	0,596	65	0,625	Температура 160° С	
120	0,628	180	0,667	Время, мин.	$\rho$
210	0,673	240	0,668	5	0,651
255	0,668			25	0,662
360	0,662			45	0,660
				65	0,673
				125	0,660

В интервале температур 90—220° С константа равновесия остается практически постоянной. Такое же постоянство констант равновесия наблюдается и при проведении поликоординации *n,n'*-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида с ацетилацетонатом бериллия в диметилформамиде при более низких температурах (55—85° С):

Температура, °С	$K$	$\rho$
55	1,76	0,570
	1,77	0,570
	1,87	0,577
65	1,80	0,573
	1,82	0,574
	1,80	0,573
75	1,79	0,573
85	1,79	0,573
Среднее	1,80	0,573

То обстоятельство, что константы скорости прямой ( $k_1$ ) и обратной ( $k_2$ ) реакций, рассчитанные по системе уравнений, описывающих кинетику обратимых реакций второго порядка<sup>1</sup>, остаются постоянными при различных тем-

<sup>1</sup> Согласно кинетике обратимых реакций второго порядка,

$$k_1 - k_2 = \frac{v}{t(m_1 - m_2)} \ln \frac{m_1(m_2 - n_t)}{m_2(m_1 - n_t)} \quad (1); \quad K' = \frac{1}{K} = \frac{k_2}{k_1},$$

где  $k_1$  — константа скорости прямой реакции в л/моль·сек;  $k_2$  — константа скорости обратной реакции в л/моль·сек;

$$m_1 = \frac{n_0(1 + \sqrt{K'})}{1 - K'}; \quad m_2 = \frac{n_0(1 - \sqrt{K'})}{1 - K'};$$

$n_0$  — исходное количество енольных групп в системе в молях;  $n_t$  — количество прореагировавших енольных групп в системе за время  $t$  в молях;  $t$  — время в минутах;  $v$  — объем реакционной.

Таблица 26

Кинетика поликоординации *п,п'*-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида с ацетилацетонатом бериллия в среде диметилформамида

Время, мин.	$\rho$	$k_1 \cdot 10^4$ , л/моль·сек	$k_2 \cdot 10^4$ , л/моль·сек	Время, мин.	$\rho$	$k_1 \cdot 10^4$ , л/моль·сек	$k_2 \cdot 10^4$ , л/моль·сек
При 5,55° С; $C_0 = 0,70$ моль/л				При 75° С; $C_0 = 0,693$ моль/л			
60	0,143	0,66	0,37	30	0,316	3,9	2,2
123	0,192	0,46	0,26	30	0,328	4,1	2,3
240	0,306	0,45	0,25	50	0,433	4,1	2,3
420	0,394	0,40	0,22	70	0,479	3,9	2,2
600	0,445	0,36	0,20	90	0,498	3,4	1,9
720	0,485	0,38	0,21	120	0,544	3,7	2,1
730	0,504	0,40	0,22				
840	0,520	0,42	0,23				
1140	0,544	0,39	0,22				
При 65° С; $C_0 = 0,700$ моль/л				При 85° С; $C_0 = 0,687$ моль/л			
30	0,199	2,00	1,11	5	0,196	12,0	6,7
60	0,262	1,44	0,80	20	0,430	10,3	5,7
120	0,388	1,36	0,76	30	0,496	10,1	5,6
180	0,450	1,25	0,70	40	0,532	9,93	5,5
240	0,494	1,22	0,68	51	0,550	9,70	5,4
310	0,527	1,54	0,85	60	0,555	8,75	4,9

пературах (см. табл. 26), позволяет считать данную поликоординацию бимолекулярным процессом.

В табл. 27 приведены данные о средних значениях констант скоростей, определенных путем измерения тангенса угла наклона прямой линии, изображающей графически зависимость правой части уравнения:

$$38,9 C_0 k_1 t = -\lg \frac{\frac{2,25}{\rho} - 3,93}{\frac{2,25}{\rho} - 0,574}$$

от времени.

Поскольку константа равновесия поликоординации практически постоянна в рассматриваемом интервале температур, температурные коэффициенты скорости образования и деструкции координационного полимера практически равны между собой и составляют для температур 55—85° С в среднем 2,9.

На скорость поликоординации *п,п'*-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида с ацетилацетонатом бериллия значительное влияние оказывает природа растворителя, в котором проводится процесс. Если при проведении поликоординации

смеси в литрах. При неизменном объеме в течение всего времени реакции  $v$  можно принять равным  $n_0/C_0$ , где  $C_0$  — начальная концентрация енольных групп в моль/л. Если принять  $n_0 = 1$ , то, согласно уравнению  $\rho = n_t/n_0$  ( $\rho$  — степень завершенности реакции);  $\rho = n_t$ , а  $v = \frac{1}{C_0}$ . Для вычисления  $m_1$  и  $m_2$  в уравнении (1) взяты значения  $k$ , приведенные в табл. 26.

Тогда после всех преобразований уравнение (1) приобретает для рассматриваемого процесса поликоординации в среде диметилформамида следующий вид:

$$38,9 C_0 k_1 t = -\lg \frac{\frac{2,25}{\rho} - 3,93}{\frac{2,25}{\rho} - 0,574}$$

Таблица 27

Средние значения констант скорости  $k_1$  и  $k_2$  для поликоординации *п,п'-бис*-(ацетоацетил)дифенилоксида с ацетилацетонатом бериллия в среде диметилформамида

Температура, °С	$k_1 \cdot 10^4$ , л/моль·сек	$k_2 \cdot 10^4$ , л/моль·сек
55,5	0,40	0,22
65	1,30	0,72
75	3,6	2,0
85	9,7	5,4

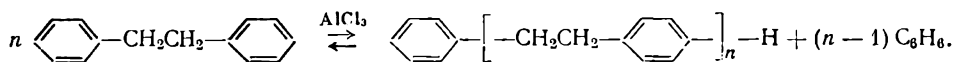
при 90°С в растворе динила  $k_1 = 6,3 \cdot 10^{-4}$  л/моль·сек, а  $k_2 = 1,5 \cdot 10^{-4}$  л/моль·сек, то при поликоординации в растворе диметилформамида они равны  $16 \cdot 10^{-4}$  и  $9 \cdot 10^{-4}$  л/моль·сек соответственно. Следовательно, в среде диметилформамида при 90°С поликоординация протекает в 2,5 раза быстрее, чем в среде динила. Еще в большей степени от природы растворителя зависит скорость обратной реакции, которая в диметилформамиде протекает в 6 раз быстрее, чем в диниле.

Изменение констант скорости поликоординации с температурой протекает в согласии с уравнением Аррениуса. Энергия активации поликоординации *п,п'-бис*-(ацетоацетил)дифенилоксида с ацетилацетонатом бериллия в среде диметилформамида составляет 25 ккал/моль.

Ввиду того что константа равновесия рассматриваемого обратимого процесса ( $K = k_1/k_2$ ) остается практически постоянной в выбранной области температур, энергии активации прямой и обратной реакций равны между собой. Предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса для прямой реакции равен  $2 \cdot 10^{12}$  л/моль·сек, а для обратной  $1 \cdot 10^{12}$  л/моль·сек. Из этого следует, что данный процесс поликоординации следует отнести к числу бимолекулярных реакций, протекающих с нормальной скоростью [121].

### КИНЕТИКА ПОЛИПЕРЕАРИЛИРОВАНИЯ

К типу реакций равновесной поликонденсации относятся также процессы, протекающие с разрывом углерод-углеродной связи и приводящие к образованию новых циклов. Примером такой поликонденсации, названной реакцией полипереарилирования [122—130], является превращение в полимеры 1,2-дифенилэтана и других диарилалканов при нагревании их в присутствии хлористого алюминия:



Высокомолекулярные продукты полипереарилирования, в зависимости от условий проведения реакции, могут иметь как линейное, так и сетчатое строение. В присутствии катализатора полиарилалканы разрушаются низкомолекулярным продуктом поликонденсации и веществами, близкими им по химической природе. Поэтому полипереарилирование, подобно рассмотренным выше процессам полиэтерификации, полиамидирования, поликоординации, является сложным процессом, состоящим из совокупности обменных синтетических и деструктивных реакций.

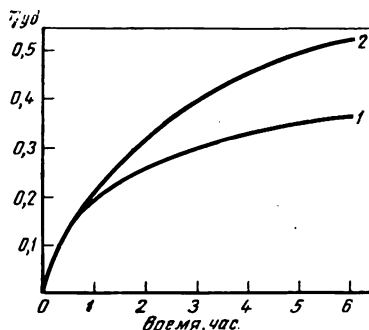
Изучение кинетики полипереарилирования 1,2-дифенилэтана при 80—105°С в присутствии хлористого алюминия в качестве катализатора (концентрация  $\text{AlCl}_3$  6,8 мол.%) показало, что данный процесс подчиняется законо-

мерностям реакций второго порядка [124, 125]. Константы скорости реакции при 80, 90, 100 и 105°C составляют:  $13,50 \cdot 10^{-3}$ ,  $21,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $31,5 \cdot 10^{-3}$  и  $40,0 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$  соответственно. Температурный коэффициент поликонденсации равен  $1,54 \pm 0,07$ ; энергия активации  $11\,400 \text{ кал/моль}$ .

На константу скорости полипереарилирования 1,2-дифенилэтана большое влияние оказывает количество катализатора в системе: она возрастает прямо пропорционально увеличению количества взятого в реакцию катализатора.

**Рис. 103.** Изменение удельной вязкости 0,5 %-ного раствора полиамида (в крезоле) в процессе поликонденсации гексаметилендиамина с адипиновой кислотой в растворе крезола

1 — без отгонки, 2 — с отгонкой растворителя



В определенных условиях полипереарилирование 1,2-дифенилэтана дает не только линейные, но и трехмерные неплавкие и нерастворимые продукты, причем образование трехмерных продуктов переарилирования сопровождается уменьшением молекулярного веса растворимых продуктов. Это объясняется тем, что образование полимеров трехмерного строения происходит в первую очередь за счет наиболее длинных молекул полифениленэтила, т. е. вероятность образования разветвлений и структурирования возрастает с увеличением длины молекул линейных продуктов поликонденсации [22, 124]. Скорость полипереарилирования зависит и от химического строения исходного диарилалкана. Так, например, переарилирование *о,о'*-дихлордифенилэтана протекает с меньшей скоростью, чем 1,2-дифенилэтана [122].

При рассмотрении вопроса о кинетике равновесной поликонденсации всегда необходимо учитывать равновесный характер поликонденсационного процесса и прежде всего равновесие между реакцией образования полимерной цепи и обратной реакции ее деструкции под действием низкомолекулярного исходного агента. Необходимо также отметить, что при проведении равновесной поликонденсации в незамкнутой системе на ее кинетику большое влияние будет оказывать скорость удаления из сферы реакции низкомолекулярного продукта поликонденсации. На рис. 103 приведено изменение удельной вязкости 0,5 %-ного раствора полиамида в крезоле при поликонденсации гексаметилендиамина с адипиновой кислотой в крезоле [139]. Когда поликонденсация проводилась с отгонкой растворителя, что облегчало и ускоряло удаление из сферы реакции низкомолекулярного продукта поликонденсации, наблюдалось более быстрое увеличение молекулярного веса образующегося полиамида, чем при проведении процесса без отгонки растворителя.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Меншуткин. ЖРФХО, **13**, 523 (1881).
2. P. J. Flory. Chem. Rev., **39**, 137 (1946).
3. P. J. Flory. J. Am. Chem. Soc., **62**, 2261 (1940).
4. P. J. Flory. J. Am. Chem. Soc., **61**, 3334 (1939).
5. W. O. Baker, C. S. Fuller, J. H. Heiss. J. Am. Chem. Soc., **63**, 2142 (1941).
6. Tang Au-chin, Yao Kuo-sui, Su Chu-pi, Lin Chin-po. Sci. Rec., New Ser., **3**, 16 (1959).
7. Tang Au-chin, Yao Kuo-sui. J. Polymer Science, **35**, 219 (1959).
8. Tang Au-chin, Yao Kuo-sui, Lin Te-hou, Li Yu-wei, Li Shih-wei. Sci. Rec., New Ser., **1**, 49 (1957).

9. Tang Au-chin, Kiang Yuan-sun. Sci. Rec., New Ser., 2, 110 (1958).
10. R. E. Emmert. J. Polymer Science, 35, 301 (1959).
11. М. Д. Тиличев. ЖРФХО, 57, 143 (1925).
12. H. Dostal, R. Raff. Monatsh. Chem., 68, 188, 247 (1936).
13. Б. А. Максоров. Сб. «Вопросы изоляции в электротехнике». (Труды Конференции по электроизолирующим материалам). М.—Л., 1930, стр. 128.
14. R. H. Kienle, A. G. Hövey. J. Am. Chem. Soc., 51, 509 (1929).
15. R. H. Kienle, A. G. Hövey. J. Am. Chem. Soc., 52, 3636 (1930).
16. R. H. Kienle, P. A. Vander Meulen, F. E. Petke. J. Am. Chem. Soc., 61, 2258, 2268 (1939).
17. R. H. Kienly, F. E. Petke. J. Am. Chem. Soc., 62, 1053 (1940).
18. S. Hirano, K. Ohashi. J. Soc. Chem. Ind. Japan., 41, suppl. bind., 90 (1938).
19. А. И. Коган. ЖПХ, 10, 900 (1937).
20. А. И. Коган. ЖПХ, 9, 1070 (1936).
21. J. Savard, S. Diner. Bull. Soc. Chim., 51, 597 (1932).
22. C. R. Cornish. Chem. a. Ind., 1948, 39.
23. K. Wekua, W. Klausch. Farbe und Lack, 59, 138 (1953).
24. K. Wekua, W. Klausch. Farbe und Lack, 59, 85 (1953).
25. K. Wekua, W. Reiser. Farbe und Lack, 58, 297, 345 (1952).
26. О. Млєјнек. Chem. Zvesti, 11, 358 (1957).
27. А. М. Лубман, Т. М. Бурас, А. С. Бут, Н. А. Преображенская, Т. Г. Ковалева, В. Г. Уварова. Лакокрасочные материалы и их применение, № 6, 9 (1961).
28. И. И. Зейдлер, Е. Е. Школьман. ЖПХ, 26, 410, 1205 (1953).
29. Е. Е. Школьман, И. И. Зейдлер. ЖПХ, 23, 81 (1950).
30. Е. Е. Школьман. ЖПХ, 25, 70, 72 (1952).
31. Г. Ранков, А. Попов. Изв. Хим. ин-т Българ. АН, 3, 91 (1955).
32. А. П. Пономаренко. ЖПХ, 23, 256 (1950).
33. Г. С. Петров, К. П. Власова. Сб. «Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений». М., Изд-во АН СССР, 1952, стр. 68.
34. J. Tsuzuki. Bull. Chem. Soc. Japan, 10, 17 (1953).
35. В. Кабаиванов, М. Натов, М. Георгиева. Годишник хим.-технол. ин-т, 5, № 1, 147, 1958 (1959); РЖХим, 1961, 15П 234.
36. А. И. Лазарев. Хим. пром., № 3, 14 (1945).
37. В. С. Киселев, А. М. Лубман. ЖПХ, 22, 104, 115 (1949).
38. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Н. Б. Клейзер. Высокомол. соед., 3, 1191 (1961).
39. С. С. Альтман, В. В. Кедринский. Сб. «Материалы по крекингу и химической переработке его продуктов», вып. 3. Л., Госхимиздат, 1936, стр. 364.
40. M. T. Pore, R. J. P. Williams. J. Chem. Soc., 1959, 3579.
41. S. Basy. Science and Culture, 14, 120 (1948).
42. S. Basy. Science and Culture, 14, 157 (1948).
43. S. Basy, T. Bhowmik, P. K. Bose. J. Sci. Ind. Res., 7B, 163 (1948).
44. M. Davies. Research (London), 2, 544 (1949).
45. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак. ДАН СССР, 64, 211 (1949).
46. С. Л. Полинский, И. В. Плотников, И. П. Лосев, Л. А. Дацкевич, С. А. Павлов. Изв. вузов. Технология легкой пром., № 6, 18 (1962).
47. R. L. Robins. Austral. J. Appl. Science, 5, 187 (1954).
48. M. Davies, D. R. J. Hill. Trans. Faraday Soc., 49, 395 (1953).
49. H. Batzer, H. Lang. Makromol. Chem., 15, 211 (1955).
50. G. Vancsó. Magyar. kemik. lapja., 8, 179 (1953).
51. J. Ordelet, F. Ciganek. Chem. průmysl., 11, 669 (1961).
52. Л. М. Козлов, В. И. Бурмистров, А. П. Шарнина. Труды Казанского хим.-технол. ин-та, вып. 30, 128 (1962).
53. Л. М. Козлов, В. И. Бурмистров, М. Н. Ханнанова, Л. К. Абрамович, А. П. Шарнина, Б. Л. Богданов. Там же, стр. 161.
54. W. Griehl, G. Schnock. Faserforsch. u. Textiltechn., 8, 408 (1957).
55. H. Nasegawa. Bull. Chem. Soc. Japan, 27, 327 (1954).
56. S. C. Temin. J. Org. Chem., 26, 2518 (1961).
57. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова. Высокомол. соед., 1, 1586 (1959); В. В. Коршак, В. А. Замятина, И. И. Юкельсон, Н. И. Бекасова. Хим. наука и пром., 4, 546 (1959).
58. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, В. А. Замятина. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 486.
59. G. Challa. Makromol. Chem., 38, 105, 123, 138 (1960).
60. T. Skwarski. Zezs. nauk. Politechn. Łódziej, № 12, 41 (1956).
61. Р. С. Муромова, И. А. Шарапова. Хим. волокна, № 1, 19 (1963).
62. W. Griehl, P. F. Förster. Faserforsch. u. Textiltechn., 7, 463 (1956).
63. В. А. Мягков, Л. П. Репина. Хим. волокна, № 3, 25 (1963).
64. И. П. Лосев, О. В. Смирнова, Е. В. Смурова. Высокомол. соед., 2, 1665 (1960).
65. И. П. Лосев, О. В. Смирнова, Е. В. Смурова. Высокомол. соед., 5, 57 (1963).

66. E. Schwenk, K. Gulbins, M. Roth, G. Benzing, R. Maysenhölder, K. Hamann. *Makromol. Chem.*, **51**, 53 (1962).
67. А. Н. Пудовик, Г. И. Евстафьев. *Высокомол. соед.*, **5**, 886 (1963).
68. Я. Кио-суй, Лу Хэу-шу, Чен Чин-чио. *Труды Чанчунского ун-та*, **№ 2**, 81 (1957).
69. В. М. Харитонов, Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак. *Изв. АН СССР, ОХН*, **1957**, 1002.
70. N. Ogata. *Makromol. Chem.*, **43**, 117 (1961).
71. Г. Н. Челнокова, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак. *ДАН СССР*, **64**, 353 (1949).
72. В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, П. Н. Грибкова. *Высокомол. соед.*, **1**, 208 (1959).
73. С. Эбихира, А. Окада, Т. Муруи, Т. Юруги, И. Икама. *Bull. Text. Res. Inst.*, **№ 57**, 19, 27 (1961); *РЖХим*, **1962**, 19П 641, 19П 642.
74. Б. А. Жубанов, Л. В. Павлитенко. *Симпозиум по макромолекулярной химии в Праге в 1965 г. (Preprint, p. 448)*.
75. О. Я. Федотова, С. П. Брысина. *Высокомол. соед.*, **2**, 875 (1960).
76. О. Я. Федотова, М. И. Штильман, И. П. Лосев, В. М. Богданова, Т. В. Зеленцкая. *Высокомол. соед. «Гетероцепные высокомолекулярные соединения»*. М., Изд-во АН СССР, 1964, стр. 139.
77. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, С. А. Закошников. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **№ 5**, 58 (1958).
78. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, С. А. Закошников. *Высокомол. соед.*, **5**, 531 (1963).
79. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Н. М. Козырева, Г. В. Барабанова, Н. А. Гурочкина. *Высокомол. соед.*, **5**, 900 (1963).
80. О. Я. Федотова, А. С. Курочкин. *Высокомол. соед.*, **2**, 1688 (1960).
81. О. Я. Федотова, А. Б. Шапиро. Там же, стр. 153.
82. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Ю. П. Брысин, Н. Ф. Пугачевская. Там же, стр. 899.
83. О. Я. Федотова, Мао Бин-цунань. Там же, стр. 952.
84. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, М. А. Аскаров, Р. Г. Костина. *ЖОХ*, **29**, 672 (1959).
85. И. П. Лосев, О. Я. Федотова. *Труды Московского Ордена Ленина химико-техн. ин-та им. Д. И. Менделеева*, вып. 20. М., «Сов. наука», 1955, стр. 153.
86. О. Я. Федотова, И. П. Лосев. Там же, стр. 158.
87. О. Я. Федотова, М. И. Штильман, И. П. Лосев, Э. И. Хофбауэр. *Высокомол. соед.*, **6**, 1565 (1964).
88. А. Н. Несмеянов, А. А. Стрепихеев, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, Е. И. Васильева, Г. Б. Овакимян, А. А. Беер, Р. Г. Петрова, Ш. А. Карапетян, В. Н. Толчибашева, Т. И. Шейн, М. А. Беспрзванный. *Chem. Techn.*, **9**, 139 (1957).
89. Х. Комото, К. Саотомэ. *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec.*, **66**, 1728 (1963).
90. Г. Кларе. *Химия и технология полиамидных волокон*. М., Гизлегпром, 1956, стр. 74.
91. J. Charles, J. Colonge, G. Descotes. *C. r.*, **256**, 3107 (1963).
92. R. Aelion. *Ann. Chim.*, **3**, 5 (1948).
93. R. Vergoz. *Ann. Chim.*, **8**, 101 (1953).
94. J. F. Pue. *Ann. Chim.*, **5**, 469 (1960).
95. G. Champetier, B. Chauvel, M. Lavalou. *C. r.*, **252**, 4081 (1961).
96. M. Lavalou. *Ann. Chim.*, **6**, 835 (1961).
97. J. Colonge, E. Fichet. *Bull. Soc. Chim. France*, **1955**, 412.
98. G. Champetier, J. Khaladji. *Bull. Soc. Chim. France*, **1955**, 1623.
99. P. J. Flory. *Амер. пат.* 2172374 (1939).
100. Э. И. Левитес, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев. *Высокомол. соед.*, **5**, 875 (1963).
101. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев. *ДАН СССР*, **127**, 1221 (1959).
102. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев. *Хим. волокна*, **№ 5**, 13 (1959).
103. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев. *Высокомол. соед.*, **1**, 1724 (1959).
104. А. В. Волохина, М. Н. Богданов, Г. И. Кудрявцев. *Высокомол. соед.*, **12**, 92 (1960).
105. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, С. М. Скуратов, А. К. Боненцкая. *Международный симпозиум по макромолекулярной химии, секция 2*. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 465.
106. N. Morosoff, D. Lim, H. Morawetz. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3167 (1964).
107. В. В. Коршак, К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко. *Изв. АН СССР, ОХН*, **1954**, 663; **1955**, 1112.
108. К. Т. Порошин, Ю. И. Хургин, Т. Д. Козаренко. *ДАН СССР*, **124**, 105 (1959).
109. Т. Д. Козаренко, К. Т. Порошин. *Изв. АН СССР, ОХН*, **1959**, 1484.
110. Т. Д. Козаренко, К. Т. Порошин, Ю. И. Хургин. *Изв. АН СССР, ОХН*, **1957**, 593, 640.
111. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко, Ю. И. Хургин. *Изв. АН СССР, ОХН*, **1956**, 974; **1956**, 1500; **1957**, 642.

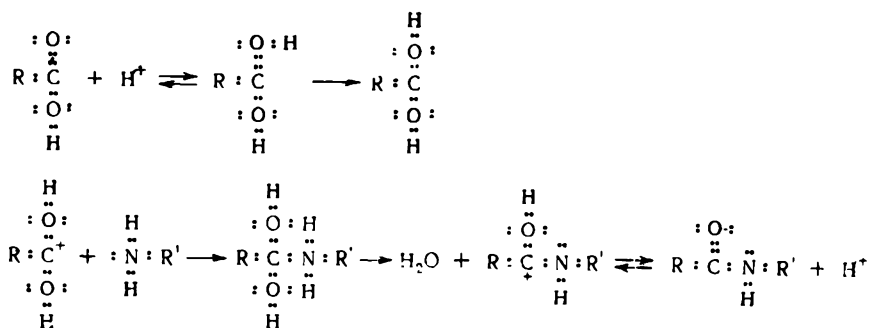
112. Ю. И. Хургин, Т. Д. Козаренко, К. Т. Порошин. Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 941, 1328.
113. К. Т. Порошин, Ю. И. Хургин, М. Г. Дмитриев, Т. Д. Козаренко. Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 2215.
114. К. Т. Порошин, Ю. И. Хургин, Н. И. Прохорова. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 1428.
115. К. Т. Порошин, Н. И. Прохорова, Ю. И. Хургин. Высокомогл. соед., 1, 907 (1959).
116. А. М. Полякова, Л. Ф. Верещагин, А. А. Сахарова, Е. С. Тамбовцева. Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 142.
117. L. A. Sluylterman, I. Veenendaal. Rec. trav. Chim. Pays-Bas, 73, 1001 (1954).
118. Г. Н. Челнокова, В. В. Коршак. Сборник статей по общей химии, т. 2. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 1070.
119. Б. Я. Макаров-Землянский, Ю. С. Бюков, Я. Я. Макаров-Землянский, С. А. Павлов. Научн. труды Моск. технол. ин-та легкой пром-сти, вып. 23, 35 (1961); РЖХим, 1962, 23П 118.
120. S. V. Vinogradova, V. V. Korshak, M. G. Vinogradov. J. Polymer Science, 1967—С, 2565.
121. С. В. Виноградова, М. Г. Виноградов, В. В. Коршак. Кинетика и катализ, 5, 247 (1964).
122. Г. С. Колесников. Диссертация. «Исследования в области полиариленакилов». М., ИОХ АН СССР, 1953.
123. Г. С. Колесников, В. В. Коршак. ДАН СССР, 85, 95 (1952).
124. Г. С. Колесников, В. В. Коршак. Труды Киевского совещания 2—5 июня 1952 г. по проблемам механизма органических реакций.
125. Г. С. Колесников, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 232.
126. Г. С. Колесников, В. В. Коршак. Там же, стр. 239.
127. В. В. Коршак, Г. С. Колесников. ДАН СССР, 76, 69 (1951).
128. Г. С. Колесников, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 761.
129. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 1123.
130. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова. Там же, стр. 767.
131. Итоги науки. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Гетероцепные соединения. М., «Наука», 1967.
132. Итоги науки. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. вып. 1, кн. 1. М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 147; кн. 2, стр. 604, 720.
133. Итоги науки. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений, Гетероцепные соединения. М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 15, 89, 119, 209.
134. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Синтетические гетероцепные полиамиды. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 119.
135. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Гетероцепные полиэфиры. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 107.
136. В. В. Коршак. Методы высокомолекулярной органической химии. М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 510.
137. T. Bogislaw. Zast. mater, 11, 70 (1963).
138. Г. С. Петров, К. А. Андрианов, С. И. Дженчельская. Пром. орг. химии, 5, 619 (1938).
139. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак. ЖОХ, 14, 983 (1944).



# ГЛАВА IV КАТАЛИЗАТОРЫ РАВНОВЕСНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Скорость поликонденсации, как и других химических процессов, значительно меняется в зависимости от присутствия в системе катализаторов и от их природы. Иногда роль катализаторов могут играть и сами исходные мономеры.

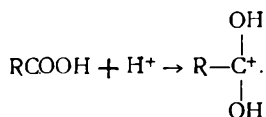
Механизм действия кислых катализаторов в процессе поликонденсации связан с присоединением протона к кислоте, эфиру или амиду и может быть изображен для случая образования амидов следующей схемой [1]:



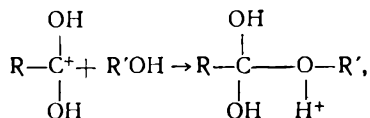
Реакция взаимодействия дикарбоновых кислот с гликолями ускоряется в присутствии таких кислых катализаторов, как *n*-толуолсульфокислота, однако эта реакция с достаточным успехом может быть проведена и без катализаторов, поскольку исходные момеры, т. е. гликоль и кислота, сами способны катализировать указанный процесс [2,3].

Каталитическое действие кислоты в реакции поликонденсации гликолей с дикарбоновыми кислотами может быть объяснено следующей схемой превращений [4].

На первом этапе образуется продукт присоединения протона к кислоте:



Затем происходит образование промежуточного соединения со спиртовой группой гликоля:



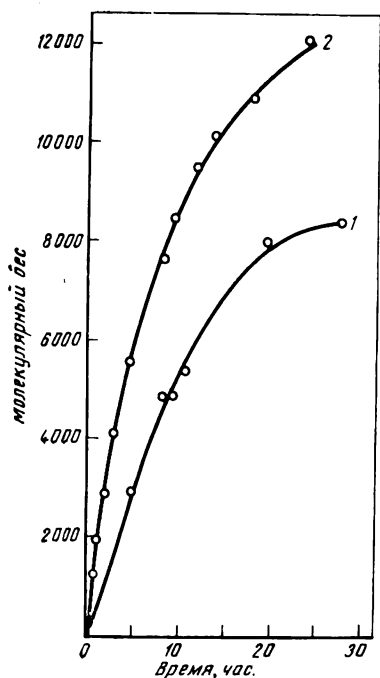
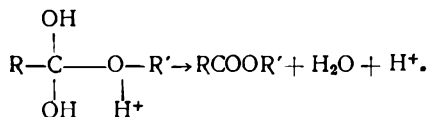


Рис. 104. Изменение молекулярного веса полиэтиленсебагината во времени при поликонденсации ди-(β-оксиэтил)себагината в вакууме при 200°С  
1 — без катализатора; 2 — 0,5 вес. % LiOH

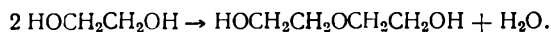
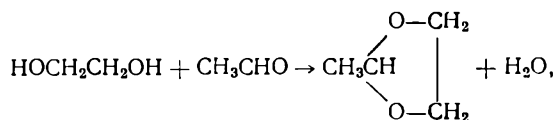
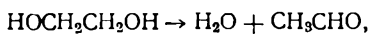
и распад этого продукта с выделением воды, освобождением протона и образованием эфирной связи:



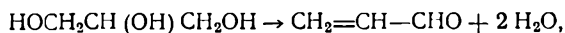
В противоположность полиэтерификации, протекающей по механизму прямой этерификации, образование полиэфиров по механизму алкоголиза или эфиринолиза, т. е. поликонденсацией эфира дикарбоновой кислоты с гликолем или эфира дикарбоновой кислоты с эфиром гликоля, в отсутствие катализатора или совсем не происходит или протекает значительно медленнее. На рис. 104 дано изменение молекулярного веса полиэтиленсебагината, получаемого поликонденсацией ди-(β-оксиэтил)себагината (при 200°С в вакууме 1—2 мм рт. ст.) в отсутствие катализатора и в присутствии в качестве катализатора гидроокиси лития. Из рисунка видно, что катализатор значительно ускоряет процесс полиэтерификации [5].

В качестве катализаторов процесса полиэтерификации предложено большое число веществ. Одни из них более эффективны в процессе прямой полиэтерификации, другие в процессе перезетерификации, многие эффективны как для того, так и для другого процесса.

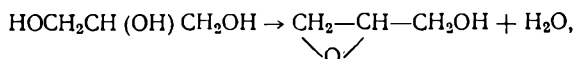
Необходимо отметить, что применение кислых катализаторов для осуществления реакции дикарбоновой кислоты с этиленгликолем связано с опасностью побочных превращений последнего в ацетальдегид, его ацетали, а также дигликоль; это может неблагоприятно отразиться на реакции и качестве получающегося полиэфира:



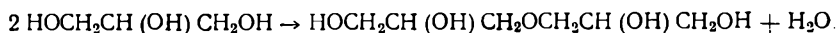
Глицерин в присутствии катализатора превращается в акролеин [6]:



в эпоксиды [6]:



а также в диглицерин и полиглицерин:



Максоров [7] систематически исследовал каталитическое действие различных веществ, взятых в количестве 1%, на процесс поликонденсации фталевого ангидрида с глицерином при 130°C. Им было испытано 36 веществ, которые на основании полученных результатов он разбил на три группы. К первой относятся вещества, ускоряющие реакцию и не вызывающие побочных превращений. Это — фосфорная кислота, окись тория, окись урана, ангидрид танталовой кислоты, сернокислый алюминий, мочеви́на и бензидин. Ко второй группе относятся вещества, которые, хотя и ускоряют реакцию, но вызывают потемнение продукта. Это — хлористый цинк, хлорное олово,

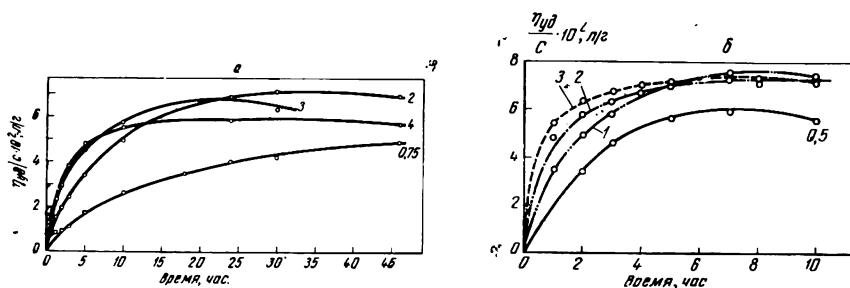


Рис. 105. Изменение вязкости во времени в процессе поликонденсации гександиола с дикарбоновыми кислотами (в 15%-ном растворе толуола) в присутствии различных количеств катализатора (*n*-толуолсульфокислоты)

а — щавелевая кислота; б — янтарная кислота. Цифры у кривых — процент катализатора

хлористый кальций, хлористый алюминий и т. д. К третьей группе относятся катализаторы, вызывающие выделение акролеина и быстрый переход смолы в неплавкое состояние. Это — бисульфиты натрия и калия, β-нафтолсульфокислота, сульфосалициловая кислота и др. По данным Максорова, хлорная ртуть, хлористое олово, окись алюминия, окись циркония, азотнокислый висмут, азотнокислый церий, сернокислое железо, полухлористая медь, металлическое олово и алюминий не оказывают заметного влияния на процесс. Металлическое железо, диэтиланилин и фенол — умеренные катализаторы.

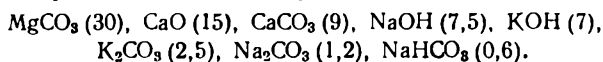
Ругерберг [8] для ускорения поликонденсации изофталевой кислоты или фталевого ангидрида с многоатомными спиртами предложил использовать различные сульфамиды, например 1-*N*-*n*-бутилсульфамид-3,5-бензолдикарбоновую кислоту, 1-*N*-этилсульфамид-3,5-бензолдикарбоновую кислоту и др. В отличие от известных катализаторов этерификации (хлористого цинка, металлоорганических соединений) сульфамиды входят в состав полиэфира и не вызывают ухудшения его свойств в процессе эксплуатации. Хорошие результаты получаются при использовании в качестве катализаторов в процессе полиэтерификации кетонов, окисленных кислотой Каро ( $H_2SO_5$ ), органическими и неорганическими перекисями [9]. Проведение поликонденсации в присутствии таких катализаторов позволяет осуществлять процесс при температуре, не превышающей 100°C, причем реакция завершается менее чем через час.

При поликонденсации ω-оксиэйкозановой кислоты [10], а также эйкозандикарбоновой кислоты с гликолями [11] благоприятным оказалось использование в качестве катализатора *n*-толуолсульфокислоты: были получены полиэфиры с мол. весом около 25 000, в то время как в отсутствие катализатора получались полиэфиры с мол. весом всего лишь около 1000.

*n*-Толуолсульфокислота применяется как катализатор и при поликонденсации гександиола с различными дикарбоновыми кислотами, причем, как можно видеть из рис. 105, скорость поликонденсации, оцениваемая по величине приведенной вязкости образуемого полимера, зависит от количества взятого в реакцию катализатора [12].

Скорость поликонденсации метилового эфира *n*-(ω-оксиэтил)ванилиновой кислоты при 190—200°C в вакууме (4 мм рт. ст.) или при нормальном давлении

заметно увеличивается в присутствии щелочных катализаторов. В зависимости от природы взятого катализатора продолжительность реакции колеблется от 0,6 до 30 час. [13]. По своей активности в данном поликонденсационном процессе исследованные катализаторы можно расположить в следующий ряд (в скобках указана продолжительность реакции процесса в часах):



Сумото и Кито [14] исследовали каталитическое действие девяти ацетатов различных металлов на процесс поликонденсации диметилизофталата с этиленгликолем. Во всех случаях наблюдался индукционный период. Взаимодействие ацетатов металлов с гидроксильными группами протекает в две стадии. Вначале медленно образуется гидроокись металла, затем быстро — алкоголь, которому авторы и приписывают каталитическое действие в процессе перэтерификации.

Заморский [15] изучал влияние природы и количества катализатора на поликонденсацию диметилового эфира фурандикарбоновой кислоты и этиленгликоля. В качестве катализаторов им были использованы пемза, углекислый натрий, металлы (Zn, Mg, Cu, Al, Fe), уксуснокислый цинк, борнокислый цинк, борнокислый марганец и борнокислый кобальт, окиси сурьмы, олова и бора. Лучшим катализатором до температуры 250° С оказался борнокислый цинк, взятый в количестве 0,03—0,05 вес. %.

Большое число соединений было испытано в качестве катализаторов при получении полиэтилентерефталата. В табл. 28 и 29 приведены данные Коршака, Замятиной и Бекасовой [16—18] о каталитическом действии различных веществ на реакцию поликонденсации диметилтерефталата с этиленгликолем.

Из табл. 28 видно, что применение в качестве катализатора гидратов окиси лития, калия и натрия дает возможность получить примерно одинаковые по молекулярному весу полиэфиры. Что касается смешанного катализатора, состоящего из гидрата окиси лития и окиси алюминия, то в его присутствии получается полиэфир со значительно большей удельной вязкостью.

Едкие щелочи с успехом могут применяться как катализаторы полиэтерификации, хотя время нагревания в вакууме при этом удлиняется (см. табл. 29). Окись свинца, несмотря на то, что с ней получают хорошие результаты по вязкости образующегося полимера, является не совсем удачным катализатором, так как полиэфиры, полученные в ее присутствии, часто бывают окрашенными. Двуокись германия, как одна, так и с добавкой гидроокиси лития, дает хороший результат, однако не лучший, чем окись алюминия совместно с гидроокисью лития [19].

Особенно наглядно влияние катализатора на процесс поликонденсации ди(β-оксиэтил)терефталата можно видеть из рис. 84 (см. стр. 144), где представлена кинетика этого процесса как в присутствии, так и в отсутствие катализатора [17].

При выборе катализатора процесса синтеза полиэтилентерефталата важно учитывать степень глубины термодеструктивных процессов, вызываемых катализаторами. Некоторые катализаторы способствуют таким побочным процессам, как дегидратация этиленгликоля, термодеструкция диметилтерефталата, термоокислительная деструкция полимера, вызывают окраску полимера и т. д. Из обычно применяемых катализаторов для синтеза полиэтилентерефталата, по мнению Петухова и Тереховой [20], наименее удачен ацетат цинка. Хорошими катализаторами являются соединения марганца и кобальта.

Вообще же соединения, использованные в качестве катализаторов реакций образования полиэтилентерефталата, весьма разнообразны. Это щелочные соли терефталевой кислоты [21, 22], ацетаты различных металлов [23—29], цинковые соли жирных кислот и органические фосфины [30], комплексные соли сурьмы, катехина и спирта [31], соединения мышьяка [32], магниевая стружка и метилат магния [33], соли сурьмы и марганца [34] и многие другие [35].

Таблица 28

Влияние природы катализатора на поликонденсацию диметилтерефталата с этиленгликолем

Продолжительность нагрева в вакууме при 275°C 7 час.

Катализатор		Продолжи- тельность нагрева в токе азота при 170— 275° С, час.	Удельная вязкость полиэфира в трикре- золе	Катализатор		Продолжи- тельность нагрева в токе азота при 170— 275° С, час.	Удельная вязкость полиэфира в трикре- золе
состав	количе- ство, вес. %			состав	количе- ство, вес. %		
LiOH·H <sub>2</sub> O	0,1	6	0,26	NaOH	0,20	6	0,32
LiOH·H <sub>2</sub> O	0,15	6	0,40	LiOH·H <sub>2</sub> O	0,10	8	0,49
KOH	0,15	6	0,21	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05		
KOH	0,20	6	0,32	LiOH·H <sub>2</sub> O	0,15	8	0,52
NaOH	0,05	6	0,35	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05		
NaOH	0,075	6	0,33	LiOH·H <sub>2</sub> O	0,20	8	0,57
NaOH	0,10	6	0,40	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07		
NaOH	0,15	6	0,40				

Примечание. Во всех опытах был получен полиэфир белого цвета.

Таблица 29

Влияние природы катализатора на поликонденсацию ди-(β-оксипропил)терефталата

Загрузка диэтилолте- рефталата, г	Катализатор		Продолжительность нагрева, час.		Свойства полиэфира	
	состав	количе- ство, вес. %	в токе азота при 240—275° С	в вакууме при 275° С	удельная вязкость в трикрезоле	цвет
350	GeO <sub>2</sub>	0,2	7	6	0,42	Белый
	LiOH·H <sub>2</sub> O	0,2				
350	PbO	0,2	8	7	0,45	Серый
350	PbO	0,02	8	7	0,47	Желтоватый
350	PbO	0,005	9	7	0,28	Белый
350	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07	7	6	0,49	»
	LiOH·H <sub>2</sub> O	0,2				
365	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07	7	7	0,50	»
	LiOH·H <sub>2</sub> O	0,16				
350	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07	9	6	0,48	»
	LiOH·H <sub>2</sub> O	0,17				
350	LiOH·H <sub>2</sub> O	0,15	6	11	0,42	»
360	NaOH	0,1	7	15	0,41	»
350	NaOH	0,2	8	15	0,43	»
350	Без катали- затора		7	15	0,37	»

## Возможные катализаторы полиэтерификации

№ п/п	Соединения
1	Литий, натрий, калий, кальций, бериллий, магний, цинк, кадмий, стронций, алюминий, свинец, хром, молибден, марганец, железо, кобальт, германий, никель, медь, серебро, ртуть, олово, платина, бис, сурьма, висмут, палладий, титан и церий в виде металлов, их окислов, гидридов, формиатов, ацетатов, алкоголятов или гликолятов
2	Надбораты и бораты цинка и свинца
3	Сукцинаты, бутираты, адипинаты и т. д. цинка, марганца, кобальта, магния, кадмия, кальция, стронция, бария
4	Хлориды и бромиды кальция, цинка, алюминия и стронция
5	Двойные соли сурьмы (тартрат калия и сурьмы), а также соли сурьмяных кислот (пироантимонат калия)
6	Литиевые, цинковые и марганцовые соли дитиокарбаминовых кислот
7	Нафтенат кобальта
8	Алкилортотитанаты, четыреххлористый и четырехбромистый титан
9	Свинцовые, цинковые, кадмиевые или марганцовые соли моноалкилового эфира фенилендикарбоновой кислоты
10	Органические и неорганические соли урана
11	Пирокатехиновый комплекс сурьмы с аминспиртом или амином и спиртом
12	Диэтилсульфат
13	Третичные амины
14	Органические четвертичные аммониевые, сульфониевые, фосфониевые и оксониевые основания и их соли

Большое влияние на полиэтерификацию оказывает природа выбранного катализатора и при синтезе поликарбонатов из *бис*-фенолов и дифенилкарбоната. Такие кислые катализаторы, как борная кислота, *n*-толуолсульфокислота, не являются очень эффективными катализаторами данного процесса. Сравнительно неэффективны в нем и смеси ацетатов различных металлов: магния, кадмия, цинка, кальция и других — с соединениями сурьмы. Значительно ускоряют процесс полипереетерификации основные катализаторы, такие, как щелочные или щелочноземельные металлы, их окиси, гидриды, амиды, а также окиси цинка, свинца, сурьмы. Титан- и алюминийорганические соединения, использованные в качестве катализаторов в данном процессе, часто приводят к образованию окрашенных поликарбонатов и стимулируют побочные процессы разложения. Обычно при получении поликарбонатов этим способом тот или иной катализатор берут в реакцию в количестве 0,00001 — 0,1% от веса поликарбоната [36].

Представление о том, насколько разнообразен круг соединений, используемых в качестве катализаторов полиэтерификации, можно получить из табл. 30, представленной в статье Вилфонга [37].

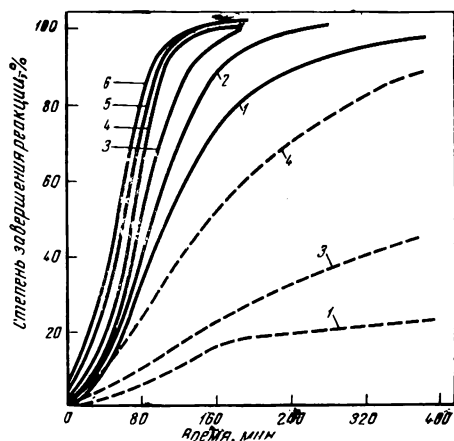
Значительно менее исследовано применение катализаторов в реакции образования полиамидов. В качестве катализаторов поликонденсации аминокислот или диаминов с дикарбоновыми кислотами были испытаны хлористый цинк [38], фосфорная кислота [38, 39], окись магния [40], борная кислота [40], тетраэтилпирофосфат [41] и некоторые другие.

На рис. 106 показано, как изменяется скорость поликонденсации  $\omega$ -аминоэнантовой кислоты в твердой и расплавленной фазах в присутствии различных количеств окиси магния. Приведенные данные свидетельствуют о том, что окись магния значительно ускоряет процесс [40].

Волохина и Кудрявцев [40] исследовали каталитическое влияние ряда веществ на поликонденсацию  $\omega$ -аминоэнантовой кислоты в твердой фазе при 184°С

Рис. 106. Изменение скорости поликонденсации  $\omega$ -аминоэнантовой кислоты в твердой фазе при 175°С (пунктирные кривые) и в расплаве при 184°С (сплошные линии) в присутствии различных количеств MgO

1— без MgO; 2—0,1% MgO; 3—0,2% MgO; 4—0,5% MgO; 5—1% MgO; 6—2% MgO



и обнаружили, что наиболее эффективными катализаторами, как это видно из данных табл. 31, являются борная кислота и окись магния; двуокись титана, наоборот, оказалась совершенно неактивной в этом процессе.

Таблица 31

Поликонденсация  $\omega$ -аминоэнантовой кислоты в твердой фазе при 184°С в присутствии различных катализаторов

Катализатор	Количество катализатора, %	Время полного завершения реакции, мин.	Катализатор	Количество катализатора, %	Время полного завершения реакции, мин.
Окись магния	0,2	180 *	Сернокислый аммоний	1	300
	0,1	220 *		0,5	300
Углекислый натрий	0,2	300 *	Щавелевокислый аммоний	1	240
Камфорсульфокислота	1	300		0,5	200
	0,5	300	Хлористое олово	0,5	380
Уксусная кислота	0,6	300	Уксуснокислый цинк	0,5	240
Борная кислота	2	320	Двуокись титана	1	420
	1	180	Полиэнантоамид	1	420
	0,5	300	То же	9	420
			Без катализатора		420

\* При большем количестве катализатора реакция протекает в жидкой фазе.

В некоторых случаях присутствие катализатора влияет на направление процесса. Так, при нагревании N-( $\gamma$ -аминобутирил)- $\gamma$ -аминомасляной кислоты как самой, так и в растворе *n*-фенилфенола Мурохаши с сотр. [41] наблюдал образование циклического  $\gamma$ -пирролидона. Если же этот мономер нагре-

вался при 100° С в растворе диэтилфосфиновой кислоты в присутствии тетраэтилпирофосфита, то получался полибутанамид.

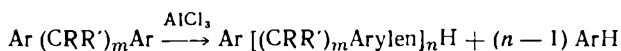
Как было отмечено выше, весьма чувствительна к присутствию катализатора поликонденсация эфиров α-аминокислот [42]. Особенно активными катализаторами в этой реакции являются кислоты, в том числе ангидрид угольной кислоты. Порошин, Козаренко и Хургин [43] механизм поликонденсации эфиров α-аминокислот в присутствии углекислого газа представляют себе следующим образом. На первой стадии происходит образование эфира N-карбоксиаминокислоты, который с эфиром аминокислоты образует карбонатное соединение типа:



энергично разлагающееся при температурах выше 55° С.

Исследование каталитического действия ряда веществ на реакцию поликоординации 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида с ацетилацетонатом бериллия показало, что бензойная кислота и хлористая медь практически не оказывают никакого влияния на процесс. Проведение же поликоординации в присутствии каталитических количеств едкого натра сопровождалось значительным уменьшением молекулярного веса образуемого полимера [44].

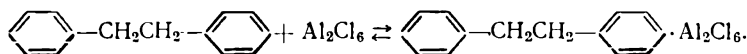
Весьма своеобразно действие катализатора при поликонденсации, протекающей по механизму переарилирования [45, 46]. Этот тип поликонденсации, приводящий к образованию полиариленалкилов:



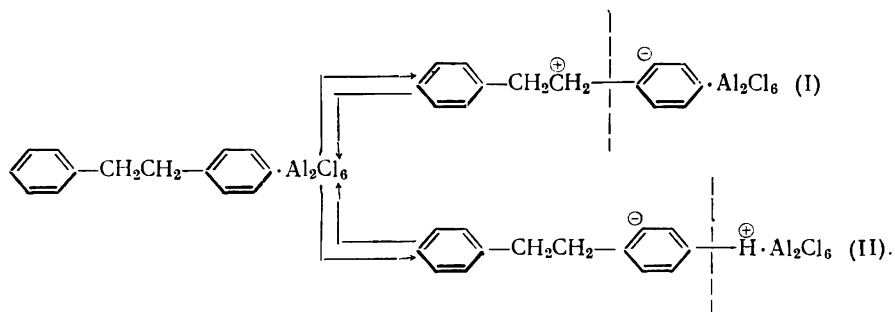
(Ar — ароматический радикал; R и R' — атомы водорода или алифатические радикалы; Arylen — ароматический бирадикал, например C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—; m=1,2,3 и т. д.), связанный с разрывом углерод-углеродной связи и с выделением ароматического углеводорода, не может протекать в отсутствие катализаторов, какими являются галогениды металлов (хлористый алюминий, бромистый алюминий, хлористый цирконий и т. п.). В отсутствие катализаторов углерод-углеродные связи в диарилалканах весьма прочны. При термическом воздействии в таких углеводородах обычно происходит разрыв углерод-углеродной связи между алифатическими атомами углерода, не приводящий к образованию полимера. В присутствии же катализатора углерод-углеродная связь (между ароматическим и алифатическим углеродом) проявляет несвойственную ей лабильность, уподобляясь в этом отношении кислород-углеродной сложноэфирной связи, углерод-азотной амидной связи и другим реакционноспособным элемент-углеродным связям.

Процесс полипереарилирования, например 1,2-дифенилэтана, в присутствии хлористого алюминия можно представить следующей схемой [45, 46].

Вначале происходит образование комплексного соединения 1,2-дифенилэтана с катализатором:

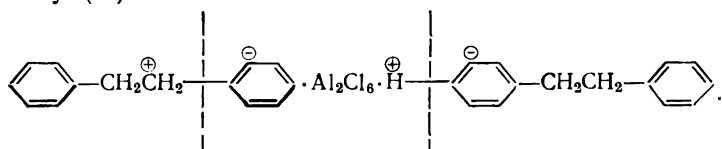


Под влиянием хлористого алюминия в дифенилэтане происходит поляризация связей:

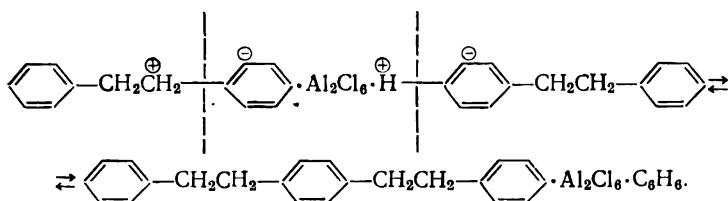




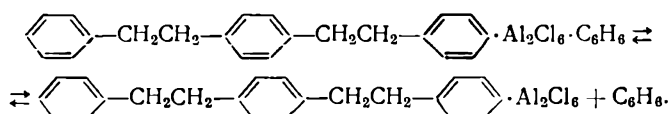
Образовавшиеся комплексы могут содержать несколько молекул дифенилэтана, причем часть молекул в комплексе может быть поляризована по типу (I), а часть по типу (II):



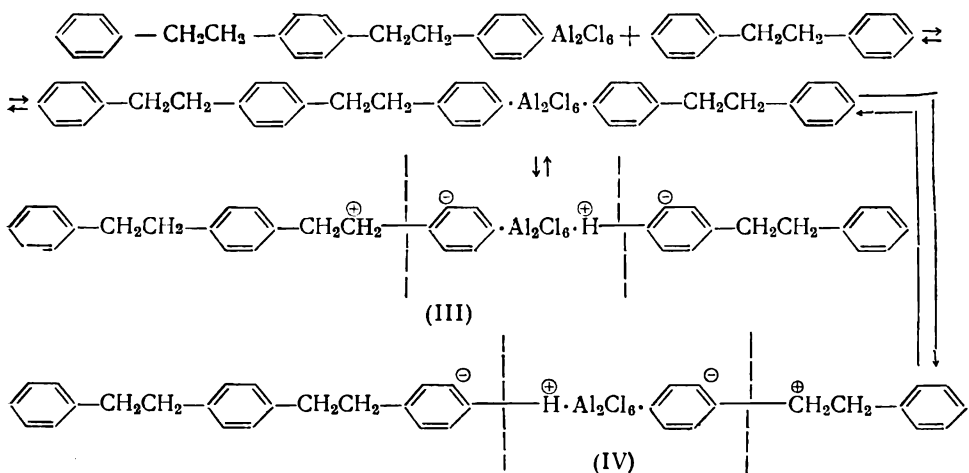
Такие разнотипно поляризованные молекулы взаимодействуют внутри комплекса между собою с образованием бензола и бис- $\{n\text{-(}\beta\text{-фенилэтил)}\}$ бензола:



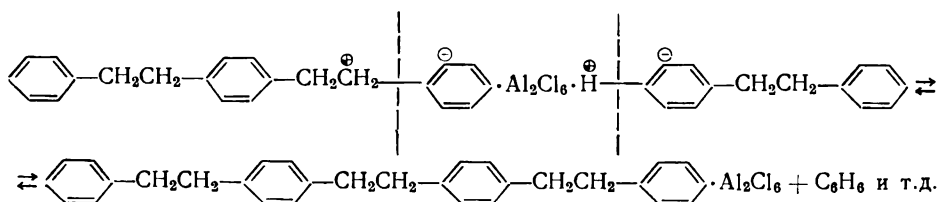
При повышенных температурах такой комплекс разлагается с выделением бензола:



Комплекс хлористого алюминия и бис-*n*-(β-фенилэтил)-бензола реагирует с дифенилэтаном, снова образуя тройной комплекс, в котором также возможны два типа поляризации:



Взаимодействие поляризованных молекул протекает внутри этих комплексов и приводит к образованию бензола и удлинению полимерной цепи:



Возможность поляризации углерод-водородных (ароматических) и углерод-углеродных (между алифатическим и ароматическим углеродом) связей на всем протяжении линейного продукта переарилирования обуславливает

образование боковых цепей и межцепное взаимодействие молекул полифенилен-этила.

Образование разветвленных молекул в определенных условиях может привести к полимеру трехмерного строения. Межцепное же взаимодействие способствует выравниванию молекулярного веса и уменьшению полидисперсности образующегося полимера.

Скорость процесса переарилирования увеличивается, если процесс проводят в токе хлористого водорода. Это объясняется тем, что хлористый водород, вытесняя бензол из реакционного комплекса, в известной степени устраняет деструкцию образованного полимера бензолом [47].

Полипереарилирование 1,2-дифенилэтана катализируется не только хлористым алюминием, но также бромистым алюминием и хлористым цирконием, причем бромистый алюминий является более активным катализатором, чем хлористый алюминий. Каталитическая же активность хлористого циркония значительно ниже, чем хлористого алюминия [47].

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Синтетические гетероцепные полиамиды. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 117.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. ДАН СССР, 77, 277 (1951).
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. ЖОХ, 22, 1176 (1952).
4. В. В. Коршак. Сб. «Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул». М., «Наука», 1968.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 537.
6. L. Levasseur. *Paintures Pigment Vernis.*, 30, 44 (1954).
7. Б. А. Максоров. Сб. «Вопросы изоляции в электротехнике». (Труды Конференции по электроизолирующим материалам). М.—Л., 1930, стр. 128.
8. W. H. C. Rueggerberg. Амер. пат. 3008928 (1961); РЖХим, 1963, 1Т148.
9. J. Mussberger, A. Chalupná. Чехосл. пат. 89996 (1959); РЖХим, 1961, 19Т152.
10. Y. J. Fontán, S. R. Garzón. An. Real. soc. esp. fis. y quim., B57, 529 (1961).
11. Y. J. Fontán, S. R. Garzón. Там же, стр. 529.
12. H. Batzer, H. Lang. *Makromol. Chem.*, 15, 211 (1955).
13. I. Tachi, K. Murakami. J. Japan. Wood Res. Soc., 5, 177 (1959); РЖХим, 1961, 14Р113.
14. М. Симоно, А. Кито. Bull. Goot. Industr. Res. Inst., Osaka, 12, 214 (1961).
15. Z. Zátorský. *Chem. průmysl.*, 11, 387 (1961).
16. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова. *Высокомолекуляр. соед.*, 1, 1586 (1959); В. В. Коршак, В. А. Замятина, И. И. Юкельсон, Н. И. Бекасова. *Хим. наука и пром.*, 4, 546 (1959).
17. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, В. А. Замятина. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 486.
18. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 482.
19. Н. И. Бекасова. Диссертация. М., ИХЭОС АН СССР, 1958.
20. Б. В. Петухов, Г. М. Терехова. *Хим. волокна*, 1961, 24.
21. N. Mungo, D. MacLean. Англ. пат. 782036 (1957); РЖХим, 1959, 76795 П.
22. F. V. Smetter. Амер. пат. 3024220 (1962); РЖХим, 1963, 21Т97 П.
23. Р. С. Муромова, И. А. Шаропова. *Хим. волокна*, № 1, 19, 1963.
24. С. Кадзама, С. Цунаваки, Я. Итикова. Япон. пат. 3840 (1961); РЖХим, 1963, 11Т512 П.
25. E. Isaacs, N. Mungo. Англ. пат. 802921 (1958); РЖХим, 1960, 37023 П.
26. Х. Нагао, А. Мифунэ. Япон. пат. 8644 (1957); РЖХим, 1961, 12П152.
27. Х. Нагао, А. Мифунэ. Япон. пат. 6392 (1957); РЖХим, 1961, 9П143.
28. E. Siggel, J. Kleine. Пат. ФРГ 961397 (1957); РЖХим, 1959, 21580 П.
29. N. Fletcher. Англ. пат. 838663 (1960); РЖХим, 1961, 20П97.
30. R. G. Linville, R. J. Osborne, C. L. Smart. Амер. пат. 2989499 (1961); РЖХим, 1962, 15П356.
31. А. Миякэ. Япон. пат. 9897 (1959); РЖХим, 1962, 24П464.
32. А. Мифунэ, С. Цунаваки. Япон. пат. 4794 (1960); РЖХим, 1962, 7П187.
33. М. Соспен. Пат. ФРГ 974160 (1960); РЖХим, 1961, 21П244.
34. J. Lincoln. Англ. пат. 828707 (1960); РЖХим, 1961, 22П140.
35. Итоги науки. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Гетероцепные соединения. М., «Наука», 1967.
36. H. Schnell. *Chemistry and Physics of Polycarbonates*. New York — London — Sydney, Interscience Publishers, 1964.
37. R. E. Wilfong. J. Polymer Science, 54, 385 (1961).

38. Г. Н. Челнокова, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак. ДАН СССР, 64, 353 (1949).
39. О. Я. Федотова, М. А. Аскаров, Л. Н. Седов. ЖОХ, 28, 774 (1958).
40. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев. Высокомол. соед., 1, 1724 (1959).
41. S. Murohoshi, H. Sekiduchi, H. Juki. C. R. Acad. Sci., 248, 1521 (1959).
42. В. В. Коршак, К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко. Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 663; 1955, 1112.
43. Ю. И. Хургин, Т. Д. Козаренко, К. Т. Порошин. Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 941, 1328.
44. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Виноградов. Высокомол. соед., 5, 1771 (1963).
45. Г. С. Колесников, В. В. Коршак. ДАН СССР, 85, 95 (1952).
46. Г. С. Колесников, В. В. Коршак. Проблемы механизма органических реакций. (Труды Киевского совещания 2—5 июня 1952 г.). Киев. Изд-во АН УССР, 1953.
47. Г. С. Колесников. Автореферат диссертации. Исследование в области полиариленакилов. М., ИОХ АН СССР, 1953.

## ГЛАВА V

### ПОБОЧНЫЕ РЕАКЦИИ В ПРОЦЕССЕ РАВНОВЕСНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

---

В поликонденсационном процессе наряду с основной синтетической реакцией, приводящей к образованию полимера, могут протекать и побочные реакции, изменяющие строение получаемого полимера или вообще препятствующие его образованию. Возможность возникновения побочных реакций определяется как условиями проведения поликонденсации, так и химическим строением исходных веществ.

Выше нами уже были рассмотрены реакции поликонденсационного процесса, препятствующие образованию полимера, а именно: конкурирующие реакции циклизации и реакции, приводящие к дезактивации функциональных групп мономера и растущей полимерной цепи. В настоящем разделе мы остановимся лишь на побочных реакциях, сопутствующих поликонденсационному процессу, которые приводят к изменению строения получаемого полимера, по сравнению с ожидаемым.

Вследствие того что процессы полиамидирования и полиэтерификации, как правило, проводятся довольно продолжительное время и при высоких температурах, возникает возможность протекания наряду с основным поликонденсационным процессом и таких реакций, которые приводят к разветвлению полимерной цепи и даже к структурированию полимера. Этот процесс ускоряется в присутствии небольших количеств кислорода, однако он может протекать и при полном отсутствии последнего. Следствием этих побочных реакций разветвления или структурирования является изменение свойств полученного полимера (растворимости, вязкости растворов, температуры плавления). Коршак, Фрунзе и Лу И-нань [1], например, наблюдали, что при нагревании в течение 30 час. полиамиды становились нерастворимыми. Коршак и Фрунзе [2] объяснили плохую растворимость полиамидов ароматических диаминов образованием в процессе их синтеза поперечных связей и превращением полимеров в трехмер.

Фельтенштейн [3] показал, что полиамид, образующийся при поликонденсации *n*-аминофенилпропионовой кислоты, не растворим в крезоле и других растворителях и его температура размягчения возрастает с увеличением продолжительности нагревания (рис. 107), что может быть отнесено за счет разветвления и структурирования полимера.

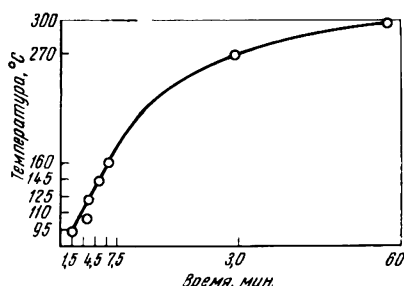
Федотова и Лосев [4] при нагревании поли-4,4'-дифенилметанадипинамида обнаружили, что с ростом температуры наблюдается возрастание температуры плавления полиамида, который при 260°C становится неплавким и нерастворимым. При поликонденсации N,N'-диэтил-*n,n'*-диамино-*m,m'*-диметилдифенилметана с адипиновой кислотой при температуре 265—275°C в присутствии каталитических количеств фосфорной кислоты образуются неплавкие и нерастворимые полимеры, что, по-видимому, является следствием структурирования отдельных полиамидных цепей [5].

В процессе поликонденсации 11-N-фениламиноундекановой и 11-N-изопропиламиноундекановой кислот, начиная с 300°C, наблюдалось образование

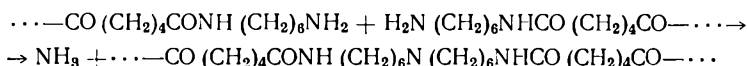
нерастворимых продуктов, причем уменьшение содержания концевых карбоксильных групп в процессе протекания поликонденсации было больше, чем аминогрупп. Шампетье с сотр. [6] считают, что это обусловлено вторичными реакциями, сопровождающимися образованием поперечных мостиков между макромолекулами.

Шампетье и Ламблинг [7] полагают, что на определенном этапе межцепного обмена у полиамидов образуются разветвленные полиамидные цепи, что находит свое отражение в том, что молекулярные веса смешанных полиамидов, синтезированных обменным взаимодействием, определенные различными методами (осмометрии или по концевым группам), значительно отличаются.

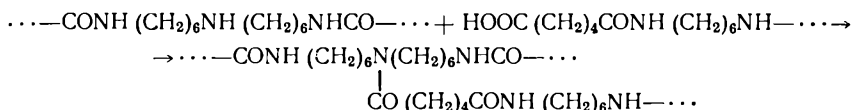
Рис. 107. Зависимость температуры размягчения поли-*n*-фениленпропионамида от продолжительности нагревания



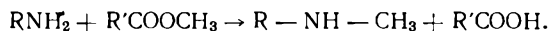
Основной причиной, вызывающей структурирование полиамидов при длительном нагревании, является, по мнению Микока [8], а также Камербека, Кресса и Гролле [9], образование вторичных аминогрупп по следующей реакции:



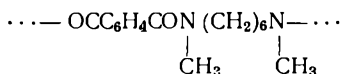
Эти аминогруппы далее вступают в реакцию с концевыми карбоксильными группами других макромолекул, образуя разветвленные полиамиды:



При получении полиамидов из диаминов и эфиров дикарбоновых кислот при высоких температурах, как показал Томас [10], возможно алкилирование диамина при действии исходного эфира по такой схеме:



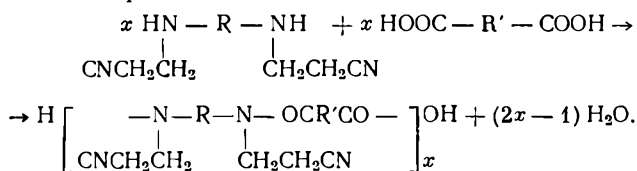
Получаемый при этом полиамид содержит в боковых ответвлениях метильные группы:



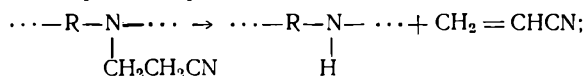
Присутствие боковых метильных групп в полиамидной цепи понижает, как правило, температуру плавления полиамида. Именно этот процесс алкилирования и является одной из причин того, что при поликонденсации диаминов с эфирами дикарбоновых кислот образуются полиамиды с более низкими температурами плавления, чем температуры плавления тех же продуктов, получаемых из диаминов и дикарбоновых кислот.

Федотова и др. [11], осуществившие синтез *N*-цианэтилированных полиамидов, отметили, что *N*-цианэтилированные полиамиды с теоретическим содержанием нитрильных групп могут быть получены поликонденсацией в расплаве лишь при температуре, не превышающей 160°C. Это обусловлено тем, что при проведении поликонденсации при более высоких температурах

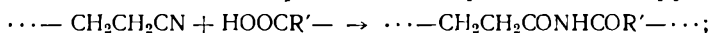
процесс полиамидирования:



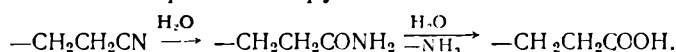
осложняется побочными реакциями, вызываемыми реакционноспособными нитрильными группами. К числу таких реакций могут быть отнесены: 1) реакция отщепления акрилонитрила:



2) реакция взаимодействия нитрильных и карбоксильных групп:

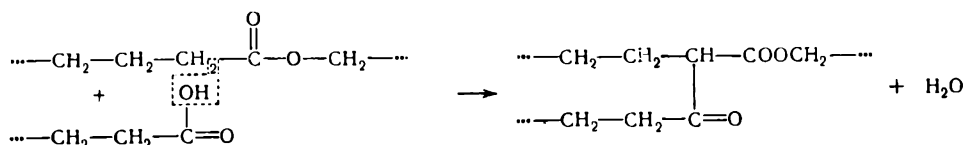


3) реакция омыления нитрильных групп:

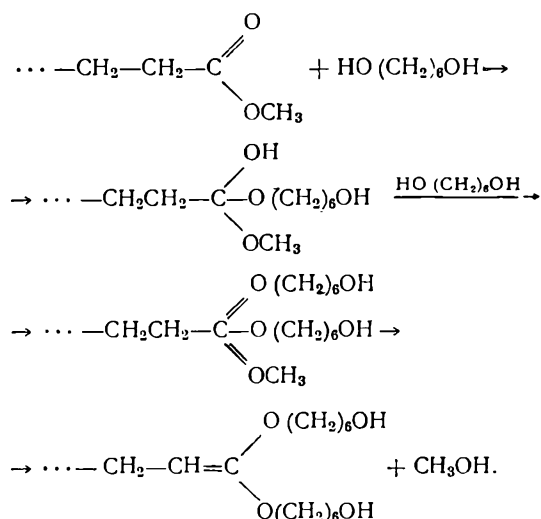


Авторы отмечают, что развитие подобных побочных реакций приводит к тому, что полиамидирование при 220 С сопровождается образованием полиамидов пространственного строения.

Процессы разветвления и структурирования возможны и при полиэтерификации. Штаудингер и Шмидт [12] считают, что при длительном нагревании при температуре 250°С в вакууме полиэфира из гексаметиленгликоля и себаценовой кислоты образуется разветвленный и даже нерастворимый трехмерный продукт вследствие образования сшивок:

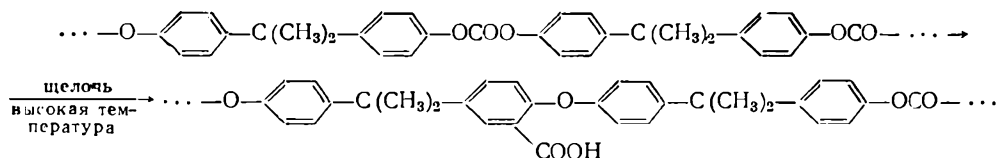


Кроме того, они допускают следующую возможность разветвления макромолекул, приводящую в конечном итоге к трехмеру:

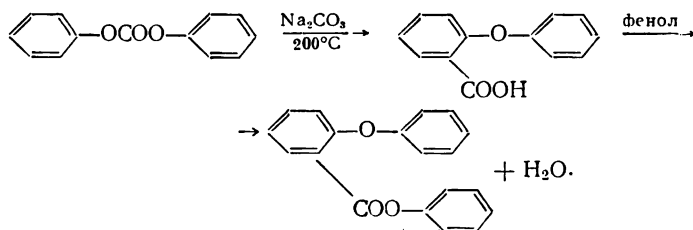


При получении поликарбонатов взаимодействием дифенилкарбоната с бисфенолами при высокой температуре в присутствии щелочных катализаторов

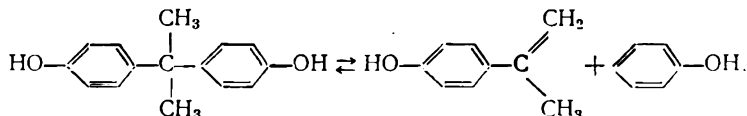
возможна побочная реакция типа Кольбе, которая может привести к образованию полиэфиров разветвленных и сшитых структур [13, 14]. В начале реакции происходит перегруппировка, в результате которой в полимерной цепи появляется простая эфирная связь, а в боковых — боковая карбоксильная группа, способная стать центром разветвления:



То, что эта реакция в процессе поликонденсации может иметь место, подтверждается образованием *o*-феноксibenзойной кислоты и ее фенилового эфира при нагревании дифенилкарбоната выше 200°C в присутствии карбоната натрия [14, 15]:

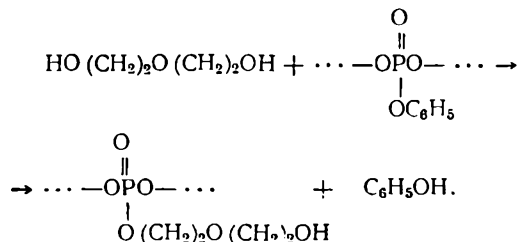


Шнелл [14] также указывает и на другую побочную реакцию, которая может протекать в процессе синтеза поликарбонатов реакцией переэтерификации. При температурах выше 150°C в присутствии щелочей 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропан может расщепляться на изопропенилфенол и фенол:



Если такое превращение будет затрагивать и концевые группы растущей полимерной цепи, то возможно образование полимеров разветвленных и сшитых структур за счет последующей побочной реакции полимеризации.

В качестве побочной реакции, приводящей к образованию разветвленных продуктов, при синтезе полиэфиров фенилфосфорной кислоты [16] может быть реакция переэтерификации, протекающая по схеме:



При поликонденсации малеинового ангидрида или фумаровой кислоты с гликолями уменьшается ненасыщенность полиэфирных смол [17—25]. Это явление объясняется возникновением в поликонденсационном процессе побочных реакций. Так, например, в ненасыщенных полиэфирах, полученных поликонденсацией в расплаве малеинового ангидрида или фумаровой кислоты с пропан- и бутандиолом-1,2 или бутандиолом-2,3, содержание двойных связей было на 11,8—25,2% меньше, чем вычисленное на основании состава исходной смеси. Причиной потери неопределенности может служить побочная реакция присоединения гликоля по двойной связи [18].

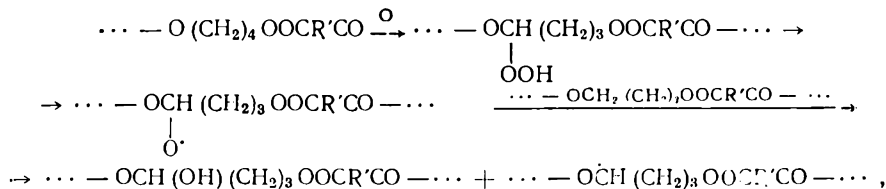




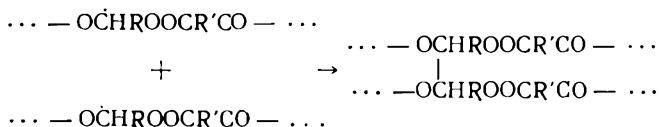
приводит уже к «сшиванию» макромолекул и превращению их в сегчатую трехмерную структуру.

Процесс обычной полиэтерификации, конечно, проводится в отсутствие перекисей. Однако аналогичные процессы структурирования полиэфирных цепей при высоких температурах возможны в самом поликонденсационном процессе под влиянием кислорода.

Первым этапом такого процесса структурирования, по-видимому, должно являться образование гидروперекиси, далее распадающейся с образованием свободных радикалов:

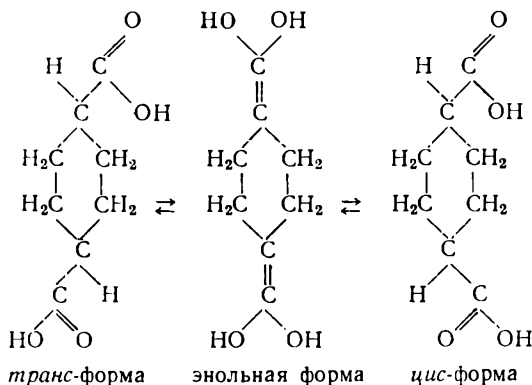


которые могут вызывать соединение друг с другом цепей различных макромолекул:



обуславливая тем самым образование разветвленного, а в конечном итоге и сшитого трехмерного полиэфира.

При поликонденсации соединений, которые могут существовать в различных изомерных формах, в качестве побочного процесса возможна изомеризация менее стабильной формы в более стабильную. Фрунзе, Коршак и Петрова [29] обнаружили, что при поликонденсации гексаметилендиамина как с *цис*-, так и *транс*-изомерами гексагидрофталевых кислот образуются полиамиды с одинаковыми свойствами, соответствующими *транс*-изомеру. Авторы объясняют это тем, что *цис*-гексагидрофталевые кислоты в процессе поликонденсации изомеризуются в *транс*-гексагидрофталевые, очевидно, через промежуточную энольную форму по схеме:



В процессе получения полиамидов роль энוליзирующего агента может выполнять гексаметилендиамин, а так как реакция протекает при достаточно высоких температурах, то, очевидно, устойчивыми формами в этом случае оказываются *транс*-формы кислот, которые и содержатся в получаемом полиамиде.

В ряде исследований по синтезу ненасыщенных полиэфиров на основе малеинового ангидрида было обращено внимание на изомеризацию в процессе поликонденсации малеиновой кислоты в фумаровую [21, 25, 30—37]. Известно, что малеиновая и фумаровая кислоты устойчивы при комнатной температуре.

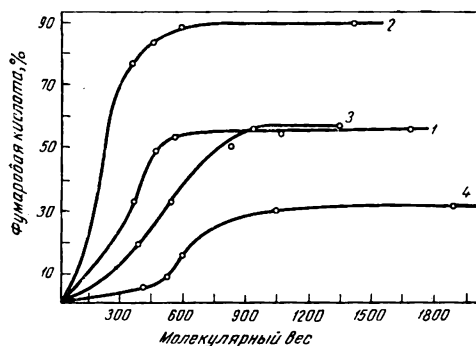


Рис. 108. Зависимость степени изомеризации малеинового ангидрида в фумаровую кислоту при поликонденсации его с гликолями от молекулярного веса полиэфира

1 — этиленгликоль; 2 — 1,2-пропиленгликоль; 3 — 1,3-бутиленгликоль; 4 — диэтиленгликоль

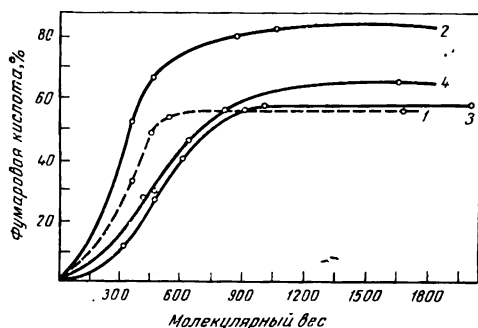


Рис. 109. Изомеризация как функция молекулярного веса при поликонденсации этиленгликоля с малеиновым ангидридом и другим кислотным агентом:

1 — малеиновый ангидрид; 2 — малеиновый и фталевый ангидриды; 3 — малеиновый ангидрид и ангидрид янтарной кислоты; 4 — малеиновый ангидрид и себациновая кислота

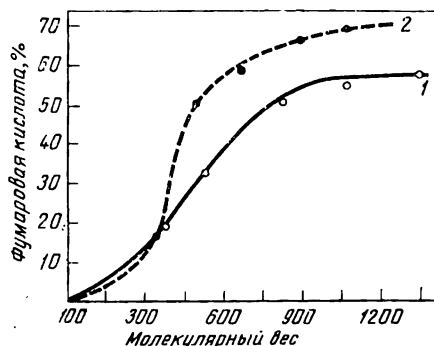
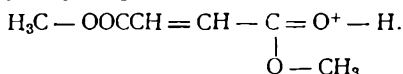


Рис. 110. Изомеризация как функция молекулярного веса при поликонденсации 1,3-бутиленгликоля с малеиновым ангидридом (1) и с малеиновым и фталевым ангидридами (2)

Однако при нагревании в расплаве при температуре выше  $130^{\circ}\text{C}$  малеиновая кислота превращается в фумаровую. Энергия активации превращения диметилмалеината в диметилфумарат в интервале температур  $279\text{--}390^{\circ}\text{C}$  составляет  $25,6\text{ ккал/моль}$  [37]. Эта изомеризация катализируется, например, хлористым водородом, который является донором протонов. Предполагают, что изомеризация диметилмалеината протекает через следующую промежуточную стадию [37]:



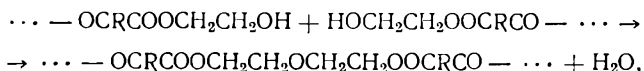
Ненасыщенные полиэфиры, полученные поликонденсацией малеинового ангидрида с диолом при обычном температурном режиме полиэтерификации, содержат в своем составе  $10\text{--}30\%$  малеиновых звеньев и  $70\text{--}90\%$  фумаратных звеньев, т. е. степень изомеризации малеиновой кислоты в фумаровую в процессе поликонденсации обычно составляет  $70\text{--}90\%$  [37]. Вообще же, степень изомеризации малеиновой кислоты в фумаровую в процессе синтеза полиэфиров в значительной степени определяется условиями проведения процесса: температурой и продолжительностью реакции, кислотностью среды, химической природой исходных мономеров. Так, при изучении поликонденсации малеинового ангидрида с этилен-, диэтилен-, 1,2-пропилен- и 1,3-бутиленгликолями при  $160\text{--}175^{\circ}\text{C}$  в течение  $12\text{--}14$  час. было установлено, что степень изомеризации зависит от природы гликоля и молекулярного веса полиэфира, достигая при его увеличении постоянного значения, различного для разных гликолей (рис. 108). Постоянная степень изомеризации достигалась при коэффициенте полимеризации, равном примерно 10.

Наибольшая степень изомеризации отмечена для 1,2-пропиленгликоля, наименьшая — для диэтиленгликоля (рис. 108). При синтезе смешанных полиэфиров, получаемых из смеси малеинового ангидрида, янтарной, себациновой или фталевой кислот, степень изомеризации увеличивалась в присутствии фталевой кислоты и уменьшалась при использовании себациновой и янтарной кислот (рис. 109 и 110) [31]. Скорость изомеризации малеиновой кислоты в фумаровую возрастает с увеличением температуры поликонденсации [21]. По мнению

Наито и Сима [32], для изомеризации полиэфиров необходимы такие же низкие энергии активации, как и для изомеризации мономеров.

*цис-транс*-Изомеризация, протекающая в качестве побочного процесса поликонденсации ангидрида малеиновой кислоты с различными диолами, приводит к существенному изменению свойств образуемого полиэфира, поскольку свойства гомополиэфира малеиновой кислоты существенно отличаются от свойств соответствующего полиэфира фумаровой кислоты.

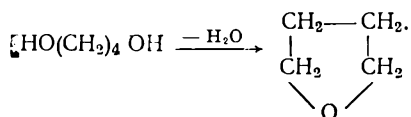
В процессе полиэтерификации дикарбоновых кислот с гликолями в присутствии кислых катализаторов возможна побочная реакция дегидратации спиртовых групп мономера или растущей полимерной цепи:



приводящая к образованию в полимерной цепи простой эфирной связи, что безусловно будет сопровождаться изменением свойств получаемого полиэфира.

Ордельт и Циганек [38] нашли, что в процессе поликонденсации циклогександиола-1,2 с фталевым или малеиновым ангидридом имеет место дегидратация циклогександиола-1,2, глубина которой быстро увеличивается при температурах, превышающих 200° С.

Пудовик и Евстафьев [39] при изучении закономерностей поликонденсации диэтилового эфира этилфосфиновой кислоты и диэтилфосфористой кислоты с бутандиолом-1,4 наряду с образованием полиэфира наблюдали образование значительных количеств тетрагидрофурана за счет побочной реакции:



По-видимому, фосфорные соединения и продукты их поликонденсации катализируют этот побочный процесс.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Лу И-нань. Высокомол. соед., 2, 984 (1960).
2. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 551.
3. E. Feltenstein. Ann. Chim., 2, 616 (1957).
4. О. Я. Федотова, И. П. Лосев. Труды Московского Ордена Ленина химико-технологич. ин-та им. Д. И. Менделеева, вып. 20. М., «Сов. наука», 1955, стр. 158.
5. О. Я. Федотова, М. А. Аскаров, Л. Н. Седов. ЖОХ, 28, 774 (1958).
6. G. Champetier, B. Chauvel, M. Lavalou. C. R. Acad. sci., 252, 4081 (1961).
7. G. Champetier. Chim. Ind., 88, 599 (1962).
8. G. Meacock. J. Appl. Chem., 4, 172 (1954).
9. B. Kamerbeek, Jr., G. Croes, Jr., W. Crolle. Report on the Symposium of Thermostability of Polymers. London, 1960.
10. P. R. Thomas. Kurzmitteilungen, Symposium über Makromoleküle in Wiesbaden, Bundesrepublik, Deutschland, Oktober 1959; Sektion IV, Vortrag IV, Verlag Chemie, 1959.
11. О. Я. Федотова, М. И. Штильман, И. П. Лосев, В. М. Богданова, Т. В. Зеленецкая. Сб. «Гетероцепные высокомолекулярные соединения». М., Изд-во АН СССР, 1964, стр. 139.
12. H. Staudinger, H. Schmidt. J. Prakt. Chem., 155, 129 (1940).
13. H. Schnell. Angew. Chem., 68, 633 (1956).
14. H. Schnell. Chemistry and Physics of Polycarbonates. New York — London — Sydney, Interscience Publishers, 1964.
15. W. C. Hardin, E. E. Reid. J. Am. Chem. Soc., 54, 4325 (1932).
16. В. Д. Майборода, Л. А. Дацкевич. Высокомол. соед., 6, 1907 (1964).
17. M. Felici, C. Meneghini, E. Bertotti, W. Sbrolli. Chim. e ind., 45, 169 (1963).
18. S. Knödler, W. Funke, K. Hamann. Makromol. Chem., 53, 212 (1962).
19. З. Ордельт. Высокомол. соед., 4, 1110 (1962).
20. P. Fijolka, I. Lenz, F. Runge. Makromol. Chem., 26, 61 (1958).
21. V. Zvonar, A. Sternschuss. Plaste und Kautschuk, 7, 228 (1960).

22. А. Я. Дринберг. ЖПХ, 17, 606 (1944).
23. Н. Batzer, В. Mohr. Makromol. Chem., 8, 217 (1952).
24. М. Bohdanecký, J. Mleziva, А. Sternschuss, V. Zvonar. Makromol. Chem., 47, 201 (1961).
25. J. Voigt. Plaste und Kautschuk, 4, 3 (1957).
26. L. Turunen. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. and Developm., 1, № 1, 40 (1962).
27. М. Lavalou. Ann. Chim. (France), 6, 835 (1961).
28. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Гетероцепные полиэфиры. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 222, 230.
29. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. Ф. Петрова. Высокомол. соедин., 1, 349 (1959).
30. Г. С. Петров, К. П. Власова. Сб. «Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений». М., Изд-во АН СССР, 1952, стр. 68.
31. I. Vancsó-Szmercsányi, К. Maros-Greger, Е. Makay-Bodi. Международный симпозиум по макромолекулярной химии, секция II. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 504.
32. К. Naito, Н. Shima. Bull. Osaka Ind. Res. Inst., 9, 96, 100, 143 (1958); РЖХим, 1960, 11891.
33. W. Funke, Н. Janssen. Makromol. Chem., 50, 188 (1961).
34. J. Tsuzuki. Bull. Chem. Soc. Japan, 10, 17 (1935).
35. А. Я. Дринберг, В. В. Жебровский. ЖПХ, 13, 6, 10 (1940).
36. S. Feuer, Т. Bochstahler, С. А. Brown, J. Rosental. Ind. Eng. Chem., 46, 1643 (1954).
37. Н. V. Boenig. Unsaturated Polyesters. Structure and Properties. Amsterdam — London — New York, Elsevier Publishing Company, 1964.
38. Z. Ordelt, F. Ciganek. Chem. průmysl., 11, 669 (1961).
39. А. Н. Пудовик, Г. И. Евстафьев. Высокомол. соедин., 5, 886 (1963).

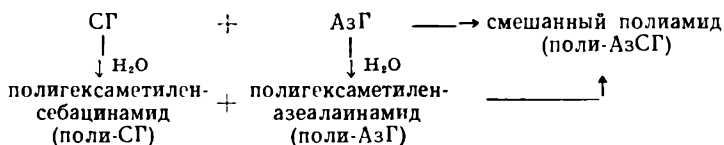
## СОВМЕСТНАЯ РАВНОВЕСНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Совместная поликонденсация представляет собой процесс, в котором участвуют два или более мономера, остатки которых образуют получаемый сополимер. Этим они отличаются от однородных или так называемых гомополимеров, синтезируемых поликонденсацией одного полимеробразующего вещества, например аминок- или оксикарбоновой кислоты, бис-(β-оксиэтил)себагината и т. п., или двух различных веществ, каждое из которых имеет в своей молекуле одностипные реакционноспособные функциональные группы, например, дикарбоновой кислоты и гликоля, дикарбоновой кислоты и диамина и т. п.

В отличие от реакций совместной полимеризации винильных мономеров, в которых не всякая пара мономеров способна образовать сополимер, совместная реакция двух или нескольких полимерообразующих мономеров в равновесной поликонденсации всегда приводит к получению сополимеров — смешанных полимеров.

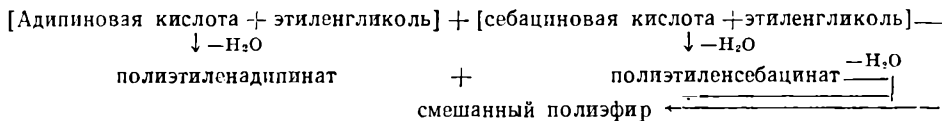
Существенная особенность процесса совместной равновесной поликонденсации нескольких мономеров, отличающая его от винильной сополимеризации, — большая роль обменных реакций между макромолекулами полимеров в процессе их синтеза. Это приводит к тому, что состав и строение макромолекул смешанного полимера определяются не скоростью реакции отдельных мономеров, а положением равновесия и соотношением исходных веществ.

Эта же особенность процесса равновесной поликонденсации обуславливает и то, что смешанные полимеры могут быть получены двумя путями: как из мономеров, так и из соответствующих однородных полимеров (см. стр. 97). При нагревании полигексаметиленазелаинамида (поли-АзГ) и полигексаметиленсебагинамида (поли-СГ) был получен тот же смешанный полиамид (поли-АзСГ), какой получается при нагревании смеси гексаметилендиаммонийазелаината (АзГ) с гексаметилендиаммонийсебагинатом (СГ) [1]. Это показано на следующей схеме:

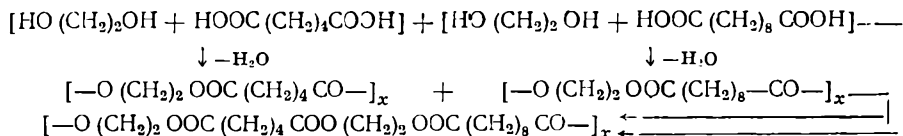


Точно так же при нагревании смеси трех полиамидов: полигексаметиленазелаинамида (поли-АзГ), полигексаметиленадипинамида (поли-АГ) и поликапролактама (поли-Кл) был получен тот же смешанный полиамид (анид Г-669 или поли-ААзГКл), который образуется при нагревании смеси мономеров АзГ + АГ + Кл [1]. Нагревание полигексаметиленадипинамида и поликапролактама сопровождалось образованием такого же сополимера, какой получается при поликонденсации соли адипиновой кислоты и гексаметилендиамина с ε-капролактамом [2].

Аналогичная картина наблюдалась и у других полимеров, синтезируемых поликонденсацией. Для полиэфиров это можно выразить следующей схемой:

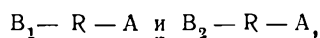


или уравнением:

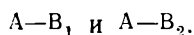


Закономерности образования смешанных полимеров равновесной поликонденсацией, пожалуй, наиболее глубоко изучены на примере полиамидов, т. е. на реакциях совместной поликонденсации аминокислот, солей диаминов с дикарбоновыми кислотами, межцепном обмене различных полиамидов (последний случай совместной поликонденсации был уже нами подробно рассмотрен на стр. 97).

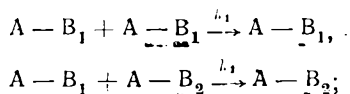
Теорию совместной поликонденсации двух аминокислот рассмотрел Лавалу [3]. Она сводится к следующему: предположим, имеются две  $\omega$ -аминокислоты, которые схематически можно представить следующим образом:



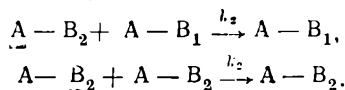
где А, В<sub>1</sub> и В<sub>2</sub>, — концевые функциональные группы. При поликонденсации этих веществ образуются молекулы двух типов:



Группы В<sub>1</sub> исчезают в результате следующих реакций:



аналогично исчезают группы В<sub>2</sub>



Если N<sub>1</sub> и N<sub>2</sub> — число групп В<sub>1</sub> и В<sub>2</sub> в момент времени t, то скорости исчезновения концевых групп каждого типа для бимолекулярной реакции можно выразить следующими уравнениями:

$$\begin{cases} -\frac{dN_1}{dt} = k_1 N_1^2 + k_1 N_1 N_2, \\ -\frac{dN_2}{dt} = k_2 N_2^2 + k_2 N_1 N_2, \end{cases}$$

или

$$\begin{cases} -\frac{dN_1}{dt} = k_1 N_1 (N_1 + N_2), \\ -\frac{dN_2}{dt} = k_2 N_2 (N_1 + N_2). \end{cases}$$

Разделив почленно уравнения, получим:

$$\frac{dN_1}{dN_2} = \frac{k_1 N_1}{k_2 N_2} \quad \text{или} \quad \left( \frac{N_1}{N_{1,0}} \right)^{1/k_1} = \left( \frac{N_2}{N_{2,0}} \right)^{1/k_2},$$

где N<sub>1,0</sub> и N<sub>2,0</sub> — число групп В<sub>1</sub> и В<sub>2</sub> до реакции.

Исходя из этого соотношения, представим предыдущую систему уравнений следующим образом:

$$\begin{cases} -\frac{dN_1}{dt} = k_1 N_1 \left[ N_1 + N_{2,0} \left( \frac{N_1}{N_{1,0}} \right)^{k_2/k_1} \right], \\ -\frac{dN_2}{dt} = k_2 N_2 \left[ N_2 + N_{2,0} \left( \frac{N_2}{N_{2,0}} \right)^{k_1/k_2} \right]. \end{cases}$$

Поскольку в каждом из этих уравнений переменные отделяются, можно, например, первое из них написать так:

$$k_1 dt = - \frac{dN_1}{N_1 \left[ N_1 + N_{2,0} \left( \frac{N_1}{N_{1,0}} \right)^{k_2/k_1} \right]},$$

или, приняв

$$-k_1 = k, \quad N_1 = x, \quad \frac{k_2}{k_1} - 1 = m$$

$$N_{2,0} \cdot N_{1,0}^{-k_2/k_1} = \alpha,$$

получим:

$$k \cdot dt = - \frac{dx}{x^2 (1 + \alpha x^m)}.$$

Лавалу [3] отмечает, что решение полученного уравнения возможно лишь в отдельных случаях, например для классической совместной поликонденсации с идентичными константами скоростей реакции для двух исходных мономеров ( $k_1 = k_2$ ). Приняв  $N_1 + N_2 = c$ , получим:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2,$$

т. е. классическую кинетическую формулу реакции второго порядка.

Решение возможно также при  $k_1 \gg k_2$ , т. е. когда одна реакция, в данном случае вторая, протекает с такой незначительной скоростью, что практически вообще не имеет места, и соединение  $B_2-R-A$  играет роль обрывателя цепи; поэтому  $N_2$  остается постоянным и равным  $N_{2,0}$ , т. е. для данной реакции будет справедливо уравнение;

$$-\frac{dN_1}{dt} = k_1 N_1 (N_1 + N_{2,0}).$$

Лавалу считает, что общая теория совместной поликонденсации, даже если ограничиться только реакцией второго порядка, не может дать решения для совместной поликонденсации, если элементарные реакции в ней протекают со сравнимыми, но неодинаковыми скоростями, т. е. когда  $k_1$  и  $k_2$  не являются абсолютно различными. В начале такого процесса будет наблюдаться тенденция к образованию полимерных цепей, состоящих из остатков более реакционноспособного компонента. По мере же протекания реакции разница в реакционной способности компенсируется изменением концентрации и на втором этапе будут возникать полимерные цепи, обогащенные блочными участками второго менее реакционноспособного компонента. Если в таком поликонденсационном процессе будут созданы условия, препятствующие протеканию обменного взаимодействия между различными полимерными молекулами, то «блочность» полимерной цепи, возникшую в результате различной реакционной способности исходных веществ, можно сохранить, что, в свою очередь, может придать таким сополимерам комплекс своеобразных свойств. Можно полагать, например, что при совместной поликонденсации N-замещенных аминокислот появление у азота объемистых заместителей будет затруднять межцепной обмен таких полиамидов.

Трудность, возникшую в результате невозможности интегрирования рассмотренной выше системы кинетических уравнений, в конкретных случаях можно в известной степени устранить, применив метод приближения. Так,

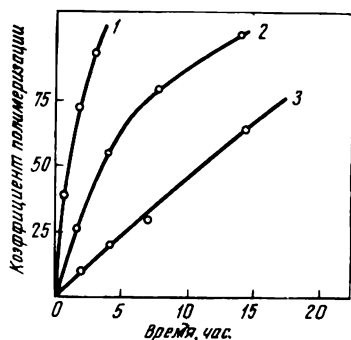


Рис. 111. Зависимость коэффициента полимеризации от продолжительности поликонденсации

1 — 11-аминоундекановая кислота; 2 — смесь 11-амино- и 11-метиламиноундекановой кислоты (весовое соотношение 8 : 2); 3 — 11-метиламиноундекановая кислота

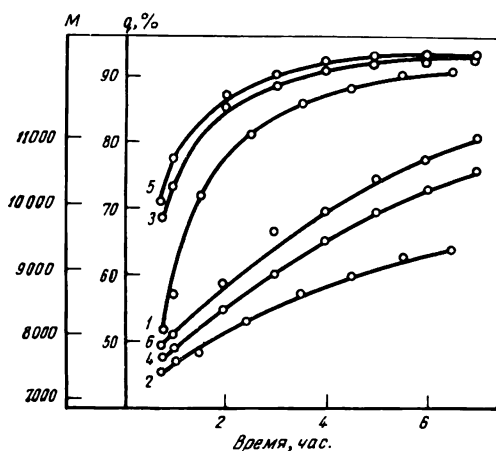


Рис. 112. Изменение выхода ( $q$ ) и молекулярного веса ( $M$ ) полиамида в процессе совместной поликонденсации солей АГ и АзГ

1, 2 — соответственно  $q$  и  $M$  при  $w = 1$ ,  $C = 10,72\%$ ; 3, 4 — то же,  $w = 1$ ,  $C = 16,00\%$ ; 5, 6 — то же,  $w = 2$ ,  $C = 16,00\%$ .  $w$  — исходное молярное соотношение солей АзГ : АГ;  $C$  — общая весовая концентрация

Шовель [4], воспользовавшись методом Рунге-Кутты, с помощью электронной вычислительной машины обработал экспериментальные данные, полученные им при изучении совместной поликонденсации 11-аминоундекановой кислоты с 11-метил-, 11-этил- и 11-пропиламиноундекановой кислотой. В своих расчетах Шовель исходил из трех теоретических предположений.

1. Концевые аминогруппы исчезают согласно реакции второго порядка:

$$\begin{cases} -\frac{dN_1}{dt} = k_1 N_1 (N_1 + N_2), \\ -\frac{dN_2}{dt} = k_2 N_2 (N_1 + N_2). \end{cases}$$

2. Концевые аминогруппы реагируют с карбоксильными согласно реакции третьего порядка; концевые карбоксильные группы катализируют две реакции:

$$-\frac{dN_1}{dt} = k_1 N_1 (N_2 + N_1)^2,$$

$$-\frac{dN_2}{dt} = k_2 N_2 (N_1 + N_2)^2.$$

3. Первичные концевые аминогруппы реагируют согласно реакции второго порядка, а концевые вторичные аминогруппы исчезают согласно реакции третьего порядка:

$$-\frac{dN_1}{dt} = k_1 N_1 (N_1 + N_2)^2,$$

$$-\frac{dN_2}{dt} = k_2 N_2 (N_1 + N_2).$$

В результате Шовель пришел к выводу, что при совместной поликонденсации 11-аминоундекановой кислоты с соответствующими N-метил-, N-этил- и N-пропилзамещенными аминокислотами имеет место третий случай, т. е. первичные концевые аминогруппы реагируют в процессе поликонденсации по уравнению второго порядка, тогда как вторичные аминогруппы расходуются по реакции третьего порядка. Поскольку аминокислоты находятся в ионной форме:  $R-NH^+$ ,  $RR'NH_2^+$ , и первая из них является более сильной кислотой, можно полагать, что она играет роль катализатора процесса поликонденсации концевых вторичных аминогрупп.

На рис. 111 показано изменение коэффициента полимеризации полиамидов, обнаруженное Шовелем для поликонденсации аминокислот: 11-амино-



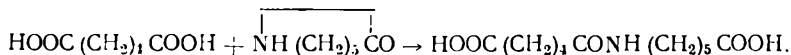
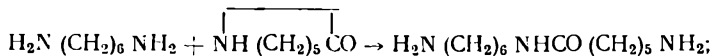
ундекановой кислоты с 11-метиламиноундекановой. Из рисунка видно, что вторичная аминогруппа реагирует медленнее, чем первичная.

Кинетику процесса образования смешанных полиамидов из солей гексаметилендиаминна с адипиновой (АГ) и азелаиновой (АзГ) кислотами, а также из этих же солей с  $\epsilon$ -капролактамом (Кл) в растворе трикрезола исследовали Харитонов, Фрунзе и Коршак [5—7]. На рис. 112 и 113 представлены полученные ими данные по кинетике совместной поликонденсации гексаметилендиаммонийадипината и гексаметилендиаммонийазелаината. Из этих данных можно заключить, что в этом поликонденсационном процессе сначала в реакцию вступает главным образом соль более активной адипиновой кислоты. Далее, по мере течения процесса, достигается равновесие и состав образующегося сополимера становится таким же, как и состав исходной смеси мономеров.

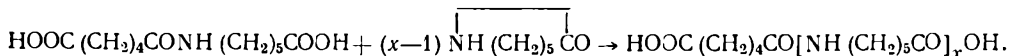
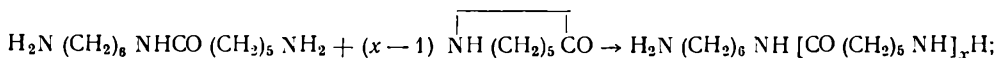
Это усреднение состава сополимера происходит в результате обменных реакций.

При совместной поликонденсации  $\epsilon$ -капролактама с гексаметилендиаммонийазелаинатом [7] (результаты представлены на рис. 114—116), в первую очередь в реакцию вступает гексаметилендиаммонийазелаинат (АзГ) как более активный мономер;  $\epsilon$ -капролактама реагирует значительно медленнее. Так, через 2 часа при 205°C  $\epsilon$ -капролактама вступает в реакцию в количестве только 30—35%, в то время как соль АзГ прореагировала уже на 90%. По мере же протекания процесса, к концу реакции состав образующегося полимера приближается, а затем становится равным составу исходной смеси (см. рис. 116).

При взаимодействии  $\epsilon$ -капролактама и гексаметилендиаммонийазелаината смешанный полиамид образуется в результате двух реакций: полимеризации  $\epsilon$ -капролактама и поликонденсации соли гексаметилендиаминна и дикарбоновой кислоты. Коршак и Фрунзе [8] полагают, что на первом этапе реакции  $\epsilon$ -капролактама полимеризуется под влиянием соли гексаметилендиаминна:



Получившиеся в результате этих реакций продукты присоединения молекулы активатора к молекуле  $\epsilon$ -капролактама далее взаимодействуют со следующими молекулами  $\epsilon$ -капролактама (до полного исчерпания последних), образуя молекулы полимера по схеме:



Одновременно с этим процессом полимеризации  $\epsilon$ -капролактама наблюдается процесс поликонденсации взятой в реакцию соли гексаметилендиаминна с дикарбоновой кислотой, а также поликонденсация полиамидов, образовавшихся в результате всех указанных выше реакций.

Поликонденсация соли АГ протекает быстрее, чем полимеризация  $\epsilon$ -капролактама. Однако по мере образования молекул полиамида по двум указанным

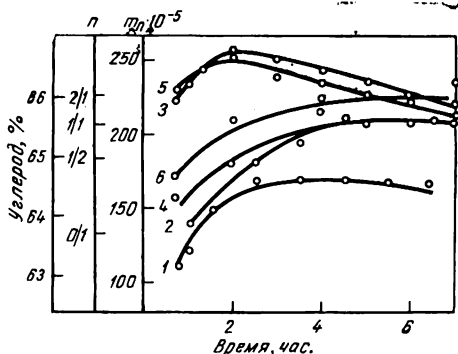


Рис. 113. Изменение числа молей  $m_n$  полиамида и его состава  $n = \frac{(\text{АзГ} - 2\text{H}_2\text{O})}{(\text{АГ} - 2\text{H}_2\text{O})}$  в процессе совместной поликонденсации солей АГ и АзГ

1, 2 — соответственно  $m_n$  и  $n$  при  $w = 1$ ,  $C = 10,72\%$ ; 3, 4 — то же,  $w = 1$ ,  $C = 16,00\%$ ; 5, 6 — то же,  $w = 2$ ,  $C = 16,00\%$ .  $w$  — исходное соотношение АзГ: АГ;  $C$  — общая весовая концентрация

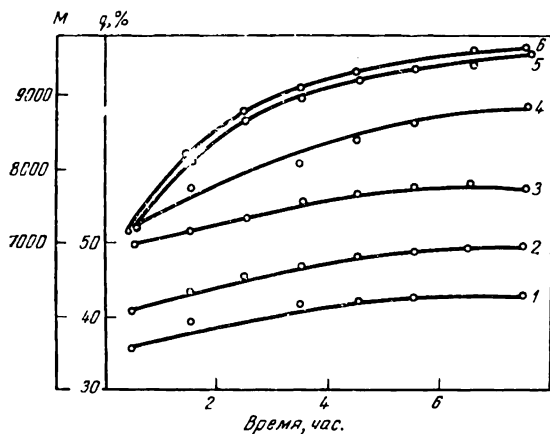


Рис. 114. Изменение выхода ( $q$ ) и молекулярного веса ( $M$ ) сополимера в процессе совместной поликонденсации соли АзГ и  $\epsilon$ -капролактама при различных молярных соотношениях ( $n$ )  $\epsilon$ -капролактама : соль АзГ в исходной смеси

1, 4 — соответственно  $q$  и  $M$  при  $n=7$ ; 2, 5 — то же,  $n=5$ ; 3, 6 — то же,  $n=3$

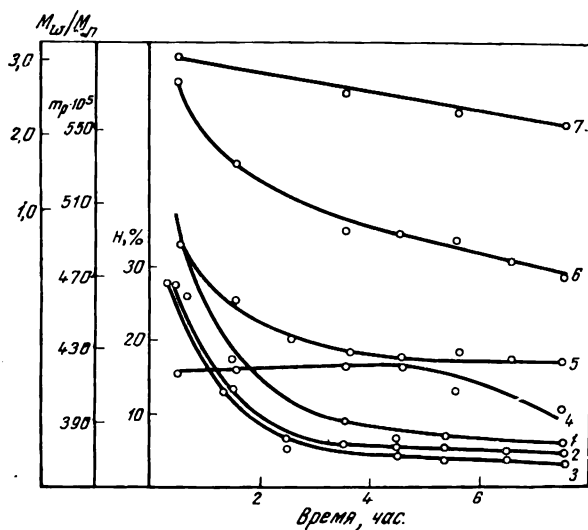


Рис. 115. Изменение содержания спирторастворимых низкомолекулярных соединений ( $H$ ) в сополимере и количества молей полиамида ( $m_p$ ) в процессе совместной поликонденсации  $\epsilon$ -капролактама и соли АзГ при различных молярных соотношениях реагентов в исходной смеси ( $n$ )

1, 4 — соответственно  $H$  и  $m_p$  при  $n=7$ ; 2, 5 — то же,  $n=5$ ; 3, 6 — то же,  $n=3$ ; 7 — изменение коэффициента полидисперсности сополимера при  $n=7$

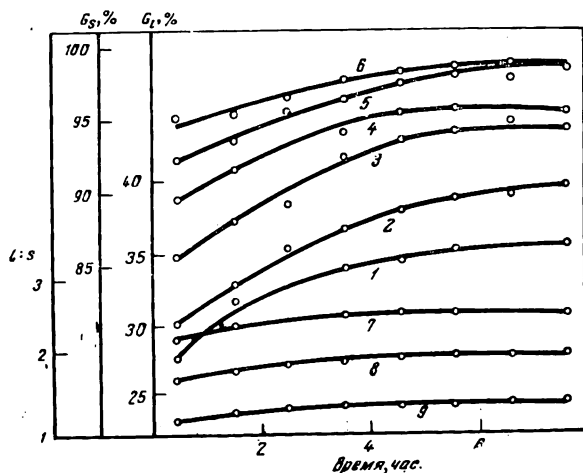


Рис. 116. Изменение в ходе реакции количества вступивших в реакцию  $\epsilon$ -капролактама ( $G_t$ ), соли АзГ ( $G_s$ ) и соотношения этих продуктов в сополимере ( $l:s$ ) при различных соотношениях исходных веществ ( $n$ )

1, 4, 7 — соответственно  $G_t$ ,  $G_s$  и  $l:s$  при  $n=7$ ; 2, 5, 8 — то же,  $n=5$ ; 3, 6, 9 — то же,  $n=3$

путям они вступают во взаимодействие друг с другом и с молекулами исходных веществ, в результате чего происходит образование сополимера, по своему составу отвечающего взятой смеси мономеров.

Приведенные выше данные четко показывают, что в процессах образования смешанных полиамидов состав образующегося сополимера на конечных стадиях процесса определяется не кинетикой отдельных этапов реакции, а соотношением исходных веществ, т. е. термодинамическими факторами.

Для получения смешанных полиамидов были использованы многочисленными исходные вещества различной химической природы и строения, некоторые из которых приведены в табл. VIII (см. стр. 360).

Кинетика совместной поликонденсации соли *m*-ксилилендиамин и адипиновой кислоты с аминокондрановой кислотой в растворе *m*-крезола была исследована Жубановым и Павлитенко [9]. Оказалось, что данный процесс подчиняется закономерностям реакций второго порядка. Энергия активации совместной поликонденсации 25,0 ккал/моль.

Совместное полиамидирование, как можно видеть из рис. 117—120, может быть успешно осуществлено и в твердой фазе [10]. Причем совместная поликонденсация  $\omega$ -аминоэнантовой кислоты и соли гексаметилендиамина с адипиновой кислотой (соль АГ), пиперазинадипината и *n*-аминоэтилфенилпропионовой кислоты, соли АГ и декаметилендиаминовой соли *цис*-гексагидротерефталевой кислоты, гексаметилендиаминовых солей адипиновых и изофталевых кислот в твердой фазе протекает при более низких температурах, чем гомополиконденсация соответствующих мономеров. При одинаковой температуре скорость совместной поликонденсации больше, чем скорость поликонденсации каждого из мономеров в отдельности. Соплимеры, полученные совместной поликонденсацией в твердой фазе, близки по своему строению сополимерам, синтезированным совместной поликонденсацией в расплаве.

Совместная поликонденсация широко используется и для получения смешанных полиэфиров [11—31]. Так же, как и для смешанных полиамидов, состав образуемых совместной поликонденсацией смешанных полиэфиров при проведении процесса в условиях, обеспечивающих достижение поликонденсационного равновесия, будет определяться не кинетикой отдельных этапов, а соотношением исходных веществ.

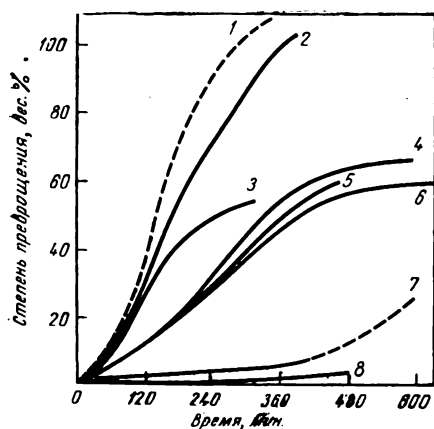
Числовую и весовую доли молекул, получаемых совместной поликонденсацией двух дикарбоновых кислот  $A_1$  и  $A_2$  и гликоля, содержащих произвольное количество мономера  $A_1$ , Сито [22] предложил определять, пользуясь выведенными им формулами. Рассматривая вопрос распределения молекулярных фракций в смешанных полиэфирах, он основывался на следующих положениях: дикарбоновые кислоты и гликоль взяты в реакцию в эквимолекулярном соотношении, реакционная способность карбоксильных групп  $A_1$  и  $A_2$  одинакова, реакционная способность всех функциональных групп в процессе поликонденсации неизменна. Тогда, согласно Сито, числовая доля молекул, содержащих  $n_1$  единиц  $A_1$ , может быть представлена следующими формулами:

$$n_1 P(N) = \frac{1}{2} (1 - p^2) (1 + p) [\alpha^n p^{2(n_1 - 1)} / \{1 - (1 - \alpha) p^2\}^{n_1 + 1}] \quad n_1 \geq 1$$

$${}_0P(N) = \frac{1}{2} (1 - p) + \frac{1}{2} (1 - p^2) (1 + p) [(1 - \alpha) / 1 - (1 - \alpha) p^2] \quad (n_1 = 0),$$

где  $n_1 P(N)$  — числовая доля молекул, содержащих  $n_1$  единиц  $A_1$ ;  $p$  — степень завершенности реакции;  $\alpha$  — молярная доля  $A_1$  в обеих кислотах;  ${}_0P(N)$  — числовая доля молекул без кислоты;  $A_1$ .  ${}_0P(N)$  быстро уменьшается или с увеличением первоначального количества кислоты  $A_1$ , или с увеличением степени полимеризации.

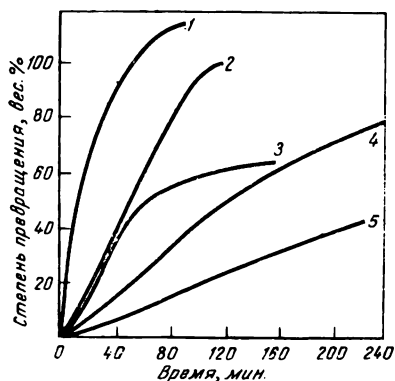
Для совместной полиэтерификации использовались дикарбоновые кислоты и диолы или их производные самого разнообразного строения. Так, например, осуществлена совместная поликонденсация этиленгликоля с диметилтерефталатом и метиловым эфиром *n*-оксизтоксibenзойной кислоты [23], этиленгликоля с терефталевой и 2,5-фурандикарбоновыми кислотами [24], этиленгликоля и полиэтиленоксида с диметилтерефталатом [25—27] и т.д. В табл. IV (стр. 314)



**Рис. 117.** Сополиконденсация аминоксанантоновой кислоты (АЭК) с солью АГ

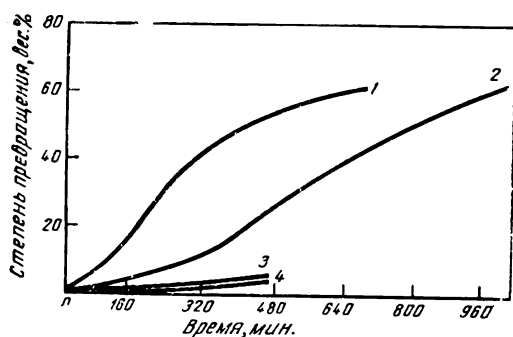
1 — АГ + АЭК (3 : 7), 165° С; 2 — АГ, 180° С; 3 — АЭК, 180° С; 4 — АГ + АЭК (7 : 3) + 1%  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 155° С; 5 — АГ + АЭК (1 : 1) + 1%  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 155° С; 6 — АГ + АЭК (3 : 7) + 1%  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 155° С; 7 — АГ + АЭК (7 : 3), 156,5° С; 8 — АГ + 1%  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 157° С

Сплошные кривые — реакция в твердой фазе, пунктирная — расплав



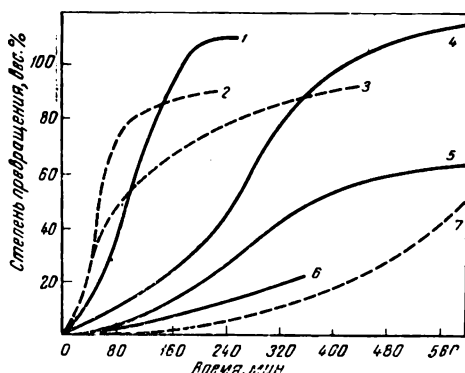
**Рис. 118.** Сополиконденсация пиперазин-адипината (ПА) с *p*-аминоэтилфенилпропионовой кислотой (АПК) в твердой фазе

1 — ПА + АПК (1 : 1), 231° С; 2 — ПА, 235° С; 3 — ПА + АПК (1 : 1), 205° С; 4 — АПК, 220° С; 5 — ПА, 220° С



**Рис. 119.** Сополиконденсация соли АГ с солью декаметиленамина и гексагидротерефталевой кислоты (ГТД) в твердой фазе

1 — АГ + ГТД (1 : 1) + 1%  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 155,5° С; 2 — АГ + ГТД (1 : 1), 155,5° С; 3 — ГТД + 1%  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 157° С; 4 — АГ + 1%  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 157° С



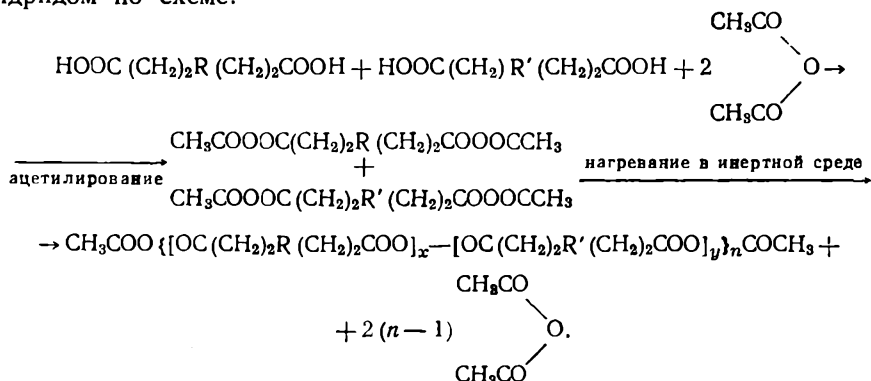
**Рис. 120.** Сополиконденсация солей гексаметилендиамина с адипиновой (АГ) и изофталевой (ИГ) кислотами

1 — АГ, 185° С; 2 — АГ + ИГ (7 : 3), 185° С; 3 — АГ + ИГ (1 : 1), 185° С; 4 — АГ + ИГ (1 : 1), 169° С (считая, что реагирует только АГ); 5 — АГ + ИГ (1 : 1), 169° С (считая, что реагируют обе соли); 6 — АГ, 171° С; 7 — ИГ, 194° С

Сплошные кривые — реакция в твердой фазе, пунктирные — расплав

приведены данные о некоторых исходных веществах, использованных для получения смешанных полиэфиров.

Совместная поликонденсация успешно применяется и для синтеза смешанных полиангидридов [32—35]. Иода [32] осуществлял совместную поликонденсацию терефталевой, фуран-2,5-ди-(β-пропионовой), тетрагидрофуран-2,5-ди-(β-пропионовой), тиофен-2,5-ди-(β-пропионовой), N-метилпирролл-2,5-ди-(β-пропионовой), N-метилпирролидин-2,5-ди-(β-пропионовой) кислот с уксусным ангидридом по схеме:



Совместной поликонденсацией можно получить и полиамидоэфиры [36—41]. Так же, как и для полиамидов и полиэфиров, этот процесс может быть осуществлен или совместной поликонденсацией низкомолекулярных исходных веществ или, как было рассмотрено выше (см. стр. 97), обменным взаимодействием полиамидов с полиэфирами. Полиамидоэфиры образуются, например, совместной поликонденсацией соли гексаметилендиамина и адипиновой кислоты с этиленгликолем и адипиновой кислотой [36], диметилтерефталата с аминопропанолом-1,3 и гексаметиленгликолем [37], солей себаценовой кислоты с этаноламином и ароматическим диамином [38], этаноламина, фенилдиэтианоламина и различных дикарбоновых кислот [39], этаноламина, этиленгликоля и себаценовой (или адипиновой) кислоты [40] и др.

Совместная поликоординация двух различных лигандов с металлическим производным, например хинизарина и 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида с ацетилацетонатом бериллия, или одного лиганда с двумя металлическими производными, например хинизарина с ацетатами цинка и меди и др. [42,43], приводит к образованию смешанных координационных полимеров.

Таким образом, совместная поликонденсация охватывает весьма разнообразный круг исходных мономеров. Это открывает широкие возможности химической модификации свойств высокомолекулярных соединений в желаемом направлении, как за счет использования для поликонденсации исходных веществ различного химического строения, так и за счет варьирования их соотношений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. ДАН СССР, 97, 675 (1954).
2. Я. Э. Бернгардская, Г. И. Кудрявцев. Искусственные волокна, сб. 3. М., Гизлегпром, 1952, стр. 88.
3. M. Lavalou. Ann. Chim. (France), 6, 835, 879 (1961).
4. B. Chavel. Kurzmitteilungen, Symposium über Makromoleküle in Wiesbaden, Bundesrepublik, Deutschland, Oktober 1959. Sektion IV. Verlag Chemie. Weinheim/Bergstr., 1959.
5. В. М. Харитонов, Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1002.
6. В. М. Харитонов, Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1136.
7. В. М. Харитонов, Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 115.
8. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 372.

9. Б. А. Жубанов, Л. В. Павлитенко. Симпозиум по макромолекулярной химии в Праге в 1965 г. (Preprint, p. 448).
10. Э. И. Левитес, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев. Высокомол. соедин., 5, 875 (1963).
11. А. Я. Якубович, Г. Я. Гордон, Л. И. Масленникова, Е. М. Гробман, К. И. Третьякова, Н. И. Кокорева. Международный симпозиум по макромолекулярной химии, секция 3. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 44.
12. М. М. Тепляков. Диссертация. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1965.
13. В. В. Коршак, В. В. Голубев, Г. В. Карпова. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 88.
14. N. Munzo. Англ. пат. 769405 (1957).
15. P. Kresse. Faserforsch. u. Textiltechn., 11, 353 (1960).
16. W. H. Charch, J. C. Shibles. Text. Res. J., 29, 536 (1959).
17. M. L. Clachan, N. S. McPherson, K. R. Tatchell, T. A. Abbott. Англ. пат. 898775 (1962); РЖХим, 1963, 9Т166 П.
18. M. Sashia. Франц. пат. 1217175 (1960); РЖХим, 1962, 2П 182.
19. Т. Окамура, М. Мацуганэ. Япон. пат. 14035 (1961); РЖХим, 1963, 11Т 174.
20. P. Kresse. Faserforsch. u. Textiltechn., 11, 355 (1960).
21. H. Schnell. Chemistry and Physics of Polycarbonates. New York — London — Sydney, Interscience Publishers, 1964.
22. H. Sato. J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 82, 1441, A93 (1961); РЖХим, 1962, 23Р 45.
23. М. Н. Богданов, Б. В. Петухов, С. М. Кондрашова. Хим. волокна, № 6, 21 (1959).
24. Ф. М. Медведева, Н. В. Андрианова. Пласт. массы, № 2, 14 (1963).
25. D. Coleman. J. Polymer Science, 14, 15 (1954).
26. I. L. Valentine. Fibres—Nat. and Synthet., 16, 12 (1955).
27. В. Крамер. Textil-Praxis., 10, 482 (1955).
28. Итоги науки. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений, вып. 1, кн. 2. М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 611 сл.
29. Итоги науки. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Гетероцепные соединения. М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 87 сл.
30. Итоги науки. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Гетероцепные соединения. М., Изд-во АН СССР, 1967, стр. 200.
31. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Гетероцепные полиэфиры. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 120.
32. N. Yoda. Makromol. Chem., 56, 10 (1962).
33. В. В. Коршак. Прогресс полимерной химии. М., «Наука», 1965, стр. 241.
34. Итоги науки. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Гетероцепные соединения. М., «Наука», 1967.
35. P. W. Morgan. Condensation Polymers: By Interfacial and Solution Methods. New York—London — Sydney, Interscience Publishers, 1965, p. 416.
36. М. М. Врубакер, R. E. Christ, P. D. Coffman. Пат. ФРГ 926935; РЖХим, 1957, 21028.
37. K. Thinius, K. Wingerter. Plaste und Kautschuk, № 2, 78 (1960).
38. J. Soc. Text. and Cellulose. Inst., Japan, 15, 716 (1959).
39. R. E. Holman. Амер. пат. 2706191 (1955); РЖХим, 1956, 79616 П.
40. R. E. Christ. Англ. пат. 561108 (1944); С. А., 39, 5130 (1945).
41. У Бань-юань. Диссертация. М., ИНЭОС АН СССР, 1962.
42. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Т. Морозова. Высокомол. соедин., 3, 1500 (1961).
43. В. В. Коршак, А. А. Слинкин, С. В. Виноградова, Т. М. Бабчиничер. Высокомол. соедин., 3, 1624 (1961).

## СПОСОБЫ ПРОВЕДЕНИЯ РАВНОВЕСНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Равновесную поликонденсацию обычно проводят при повышенной температуре в атмосфере инертного газа. Она может быть осуществлена тремя путями: в расплаве, в растворе и в твердой фазе.

Как было отмечено выше, для успешного протекания равновесной поликонденсации необходимо возможно более полное удаление из сферы реакции выделяющихся низкомолекулярных соединений, высокая степень чистоты исходных веществ, соблюдение в большинстве случаев эквимолекулярности соотношения исходных веществ, проведение поликонденсационного процесса в условиях, исключающих побочные реакции.

Использование для поликонденсации недостаточно хорошо очищенных исходных веществ приводит к значительному понижению молекулярного веса получаемых полимеров, а часто и к получению окрашенных полимеров. То, какое большое влияние на молекулярный вес полимера, получаемого равновесной поликонденсацией, оказывает степень очистки исходных веществ, наглядно показывают данные табл. 32, в которой приводятся молекулярные веса полиэфиров, синтезированных в одинаковых условиях (в расплаве) из исходных веществ разной степени очистки [1].

Таблица 32

Влияние загрязнений на молекулярные веса полиэфиров, полученных в одинаковых условиях [1]

Исходные вещества	Температура плавления, °С		Средний молекулярный вес
	гликоль	кислота	
Декандиол-1,10 + себадиновая кислота	70,0	133,0	4400
	71,5	133,0	14800
Гександиол-1,6 + себадиновая кислота	44,0	132,0	7700
	44,0	133,5	11100
11-Оксиундекановая кислота		66,0—66,5	9000
		67,0—67,5	45600

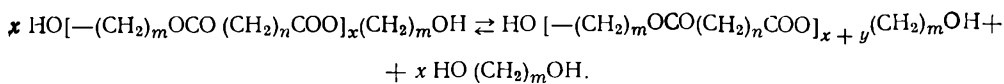
Из табл. 32 видно, что применение декандиола-1,10 с т.пл. 71,5° С приводит к полиэфиру с молекулярным весом почти в 3 раза большим, чем при применении гликоля с т. пл. 70,0° С. Особенно резкое изменение молекулярного веса наблюдается для полиэфиров 11-оксиундекановой кислоты: повышение температуры плавления исходной кислоты всего на 1°С вызывает увеличение молекулярного веса полиэфира более чем в 5 раз.

О большом влиянии чистоты исходных веществ на молекулярный вес получаемого полиэфира говорят и данные, получаемые при проведении поликонденсации в растворе [2]. Например, полиэфир, полученный из гексаметиленгликоля и себаценовой кислоты, которая была очищена 10-кратной перекристаллизацией из различных растворителей, имел мол. вес 25000—30000. Полиэфир же, полученный в тех же условиях из гексаметиленгликоля и более тщательно очищенной себаценовой кислоты (двукратная перекристаллизация из толуола и воды после предварительной очистки кислоты через ее диметилвый или диэтиловый эфир), имел мол. вес 50000—70000.

Исходные вещества в реакцию равновесной поликонденсации чаще всего берутся в эквимолекулярном соотношении. Однако в некоторых случаях, особенно при полиэтерификации дикарбоновых кислот с низшими гликолями, гликоль берется в реакцию в избытке. Это обусловлено следующими обстоятельствами.

1. Во время поликонденсации вместе с образующимися низкомолекулярными соединениями возможен унос из реакционной среды и более легко летучего компонента. Это приводит к нарушению эквивалентного соотношения исходных веществ, результатом чего, в конечном итоге, является остановка роста цепи. Чаще всего в процессе полиэтерификации более летучим компонентом является гликоль, поэтому введение последнего в избытке компенсирует его унос в процессе поликонденсации.

2. В некоторых случаях избыточное количество в реакционной смеси гликоля оказывает положительное влияние на ход процесса потому, что на определенном этапе все концевые группы полимера являются гидроксильными. Тогда дальнейший рост цепи будет осуществляться не за счет реакции этерификации, а путем переэтерификации с выделением гликоля:



Это особенно важно для полиэфиров тех дикарбоновых кислот, которые склонны к декарбоксилированию. Вводя в реакционную смесь избыток гликоля и получая промежуточные продукты с концевыми гидроксильными группами, мы тем самым уничтожаем возможность отщепления концевой карбоксильной группы, т. е. остановку роста цепи.

Реакция равновесной поликонденсации проводится при самом разнообразном температурном режиме. Как можно было видеть из данных, приведенных на стр. 130 и сл., скорость поликонденсации и молекулярный вес полимеров возрастают с повышением температуры реакции. Однако, конечно, выбор температурных условий реакций в значительной степени определяется свойствами исходных веществ и получаемого полимера.

На рис. 121 приведены полученные Кэршаком и Рогожиным [3] данные о влиянии температуры реакции на молекулярный вес полиэфиров, синтезируемых поликонденсацией этиленгликоля с янтарной, адипиновой и себаценовой кислотами. Из рисунков видно, какую большую роль при этом играет природа дикарбоновой кислоты. В то время как с янтарной кислотой полиэфир максимального молекулярного веса получается при 265° С. с адипиновой кислотой — при 250° С, в случае себаценовой кислоты молекулярный вес полиэфира непрерывно увеличивается с ростом температуры до 280° С.

Биггс, Эриксон и Фуллер [4] для получения полиэфиров янтарной, адипиновой и себаценовой кислот рекомендовали проводить реакцию при 200—260° С в зависимости от применяемой дикарбоновой кислоты. Полиэфиры янтарной и адипиновой кислот следует получать при температуре не выше 220° С, так как при более высокой температуре полиэфиры янтарной кислоты темнеют, а полиэфиры адипиновой кислоты разлагаются с образованием цикlopентанона. Для получения же полиэфиров себаценовой кислоты возможно нагревание и при 260° С.



Особенно ссторожно к выбору температурного режима поликонденсации следует подходить при синтезе полимеров на основе термически нестойких дикарбоновых кислот (щавелевая, малоновая и др.).

На молекулярный вес полимера оказывают влияние и продолжительность проведения поликонденсации. На рис. 122 и 123 приведены данные [1,2] по изменению молекулярного веса полиэфиров во времени при проведении поликонденсации в расплаве при 200° С (рис. 122) и в растворе толуола при температуре кипения растворителя (рис. 123). Из этих рисунков видно, что поликонденсация по истечении определенного времени сопровождается деструкцией образовавшегося полимера.

Таким образом, проведение поликонденсации при высокой температуре имеет как положительную, так и отрицательную сторону. При более высоких температурах наблюдается более сильное смещение равновесия в сторону образования полимерной молекулы, но в то же время возможна и деструкция как образующегося полимера, так и исходных продуктов реакции. Поэтому к выбору температурного режима поликонденсации надо подходить несомненно с учетом индивидуальных особенностей исходных компонентов и получаемого полимера (их температуры кипения, плавления, термической стойкости, растворимости друг в друге и т. д.).

Поликонденсационный процесс можно успешно провести в более мягких температурных условиях в присутствии катализатора. Нами уже было рассмотрено влияние катализатора на процесс равновесной поликонденсации. Здесь же мы остановимся лишь на конкретном примере. В табл. 33 приведены результаты поликонденсации себазиновой кислоты или ее диметилового эфира с гександиолом-1,6 в отсутствие и в присутствии катализатора (*n*-толуолсульфокислоты) [1]. Из таблицы ясно видно, что в присутствии катализатора получается полимер большего молекулярного веса и при более низкой температуре проведения процесса, чем без катализатора.

Однако проведение поликонденсации в присутствии катализатора в ряде случаев имеет и недостатки, поскольку иногда после реакции возникает необходимость специальной очистки полученного полимера от катализатора. Это

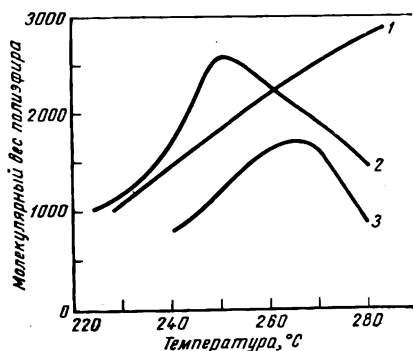


Рис. 121. Зависимость молекулярного веса полиэфиров от температуры поликонденсации

1 — полиэтиленсебагинат; 2 — полиэтиленадипинат; 3 — полиэтиленсукцинат

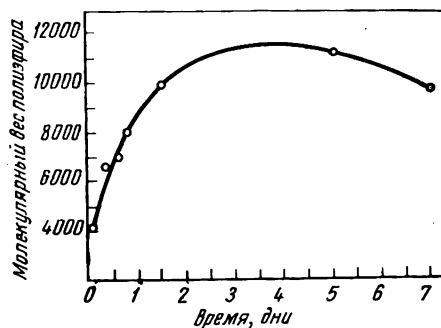


Рис. 122. Зависимость молекулярного веса полиэфира от времени поликонденсации (температура 200°С)

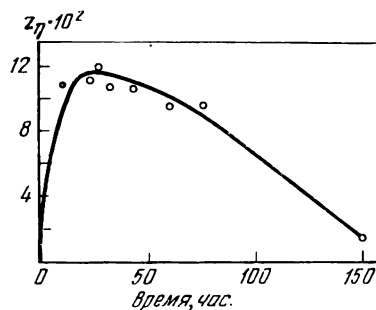


Рис. 123. Зависимость числа вязкости ( $Z_{\eta}$ ) полигексаметиленсукцината от времени поликонденсации в растворе толуола высшей степени очистки

Таблица 33

## Влияние катализатора на молекулярный вес полиэфира

Исходные вещества	Температура реакции, °С	Наличие катализатора	Молекулярный вес полиэфира
Себациновая кислота + гександиол-1,6	180	Без катализатора	3200
	100	С катализатором	8400
Диметилловый эфир себациновой кислоты + гександиол-1,6	180	Без катализатора	1000
	110	С катализатором	5800

относится, в частности, к полиэфирам, синтезируемым в присутствии *n*-толуолсульфокислоты, которая при хранении полимера на воздухе стимулирует его деградацию влагой воздуха [1]<sup>1</sup>. Ниже приведено изменение молекулярного веса полигексаметиленсебацината при хранении его на воздухе при 20°С в течение длительного времени.

Продолжительность деградации, часы	Молекулярный вес	Продолжительность деградации, часы	Молекулярный вес
0	8600	120	4000
24	7500	144	3800
72	4200	576	3250
96	4200		

Поскольку многие полимеры, синтезируемые равновесной поликонденсацией, содержат в составе своей макромолекулы группировки, способные при высоких температурах под действием кислорода претерпевать изменения, одной из причин проведения поликонденсации в инертной среде является стремление исключить влияние на поликонденсационный процесс кислорода воздуха. Ниже приведены данные о деградации полигексаметиленсебацината кислородом воздуха при температуре 160°С [1]:

Продолжительность деградации, мин.	Молекулярный вес	Продолжительность деградации, мин.	Молекулярный вес
0	10 000	60	9 200
15	9 900	120	7 100
30	9 800	240	3 200

Из этих данных видно, что полиэфиры весьма чувствительны к действию кислорода при высокой температуре. Особенно чувствительны к действию кислорода воздуха при повышенной температуре полиамиды, используемые для их синтеза исходные диаминны, а также и некоторые другие поликонденсационные полимеры. Поэтому при проведении поликонденсации в среде инертного газа необходимо тщательно следить за его очисткой от следов кислорода.

## ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ В РАСПЛАВЕ

Поликонденсацию в расплаве можно проводить в одну или две стадии. При двустадийном проведении процесса смеси исходных веществ вначале нагревают в токе инертного газа (азот, углекислота, аргон), затем с целью более

<sup>1</sup> Полимер не деградирует, если его хранят в эксикаторе под вакуумом в присутствии пятиокси фосфора или сразу же после реакции его очищают от *n*-толуолсульфокислоты двукратным переосаждением из бензольного раствора метанолом.

полного удаления образующихся низкомолекулярных продуктов нагревание реакционной смеси продолжают в вакууме. Нагревание в токе инертного газа преследует несколько целей:

а) проведение процесса в отсутствие кислорода воздуха, вызывающего деструкцию образующегося высокомолекулярного соединения или исходных продуктов реакции;

б) перемешивание реакционной смеси (если ток инертного газа пропускают через нее);

в) облегчение удаления из реакционной среды низкомолекулярных продуктов реакции.

Иногда ограничиваются проведением поликонденсации под атмосферным давлением в токе инертного газа или проведением процесса сразу в вакууме. Однако почти всегда поликонденсационный процесс проводят в две стадии.

Многие полимеры, полученные поликонденсацией в расплаве в отсутствие катализатора при длительном нагревании на последней стадии реакции в вакууме при высоких температурах (порядка 200—280° С), как правило, не требуют дополнительной очистки переосаждением, так как нагревание полимера в вакууме является само по себе хорошим методом очистки [5].

Вторая стадия поликонденсации обычно проводится при нагревании реакционной смеси (в атмосфере инертного газа или без него) в вакууме порядка 1—2 мм рт. ст. С целью получения полимера высокого молекулярного веса применяют более глубокий вакуум (до  $10^{-5}$  мм рт. ст. и даже ниже), перемешивание реакционной массы мешалкой или процесс проводят в тонком слое.

Проведение поликонденсации при перемешивании реакционной массы сопровождается образованием значительно более высокомолекулярного полимера, чем без перемешивания, причем на величину молекулярного веса полимера большое влияние оказывает форма мешалки, обуславливающая большую или меньшую интенсивность перемешивания реакционной массы.

Ниже приведены данные по изменению вязкости раствора полиэтилентерефталата, полученного поликонденсацией в вакууме (2 мм рт. ст.) низкомолекулярного полиэтилентерефталата ( $\eta_{уд}$  0,5%-ного раствора в крезоле 0,06—0,07) с концевыми гидроксильными группами, в зависимости от формы используемой для перемешивания реакционной массы мешалки [6]:

Лопасть . . . . .	0,57
Якорная . . . . .	0,41
Пропеллерная . . . . .	0,32
Многоярусная . . . . .	0,30
Винтовая . . . . .	0,22
Без перемешивания . . . . .	0,14

Данные табл. 34 [1] иллюстрируют влияние условий проведения поликонденсации в расплаве на молекулярный вес образующихся полиэфиров. Поликонденсацию проводили в две стадии. Первая стадия — «предварительная» поликонденсация — проводилась в токе азота при изменении давления от 760 до  $10^{-3}$  мм рт. ст. Вторая стадия — «основная» поликонденсация — проводилась при нагревании полимера в глубоком вакууме (порядка  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  мм рт. ст.).

Температурный режим поликонденсации в расплаве для разных полимеров довольно различен. По мере течения процесса температуру реакции постепенно повышают. Например, полиэтерификацию осуществляют обычно при 100—280° С. Нижний и верхний температурные пределы поликонденсации определяются свойствами исходных веществ и образующегося полимера. Поликонденсация в расплаве в ряде случаев не рекомендуется проводить сразу при высоких температурах, поскольку это может вызвать частичное удаление из сферы реакции исходных веществ.

Таблица 34

Влияние условий проведения реакции на молекулярный вес полиэфира

Исходные вещества	«Предварительная» конденсация		«Основная» конденсация		Катализатор	Молекулярный вес полиэфира
	температура, °C	продолжительность реакции, часы	температура, °C	продолжительность реакции, часы		
Себациновая кислота + гександиол-1,6	—	—	200	96	—	9 700
	145	48	200	169	—	9 300
	200	72	200	72	—	9 900
	180	72	180	72	—	11 100
	180	72	200	72	—	10 100
	140	48	180	25	—	11 070
	120	94	180	106	Серебряный сосуд	8 400
	120	94	180	106	Платина	2 300
	120	68	180	98	Триэтиламин	6 500
	120	68	180	98	NH <sub>3</sub>	8 000
	120	68	180	98	CO <sub>2</sub>	6 900
	120	68	180	98	—	6 700
	110	51	110	61	<i>n</i> -Толуолсульфокислота (1%)	13 500
	110	51	110	61	То же (0,5%)	9 900
	110	40	110	40	Кварц, <i>n</i> -толуолсульфокислота (0,5%)	7 600
	110	40	110	40	То же (1%)	9 500
	110	72	115	6	<i>n</i> -Толуолсульфокислота (1%)	8 400
	110	47	120	115	То же	13 000
	110	63	125	78	» »	13 500
	110	60	115	65	» »	11 100
	105	50	110	72	» »	10 500
	105	101	110	66	» »	15 300
	110	70	110	70	» »	12 500
	120	94	180	106	—	7 900
Диметилсебацнат + гександиол-1,6	140	72	180	6	—	>1 000
	110	72	115	6	<i>n</i> -Толуолсульфокислота (1%)	5 800
Янтарная кислота + гександиол-1,6	110	47	120	115	То же	9 700
	80	99	100	72	» »	9 800
Адипиновая кислота + гександиол-1,6	110	47	120	115	» »	10 100
Адипиновая кислота + декандиол-1,10	110	63	125	78	» »	10 200
Себациновая кислота + декандиол-1,10	110	63	115	78	» »	14 800
Себациновая кислота + гександиол-1,16	110	47	120	115	» »	21 000
Гексадекандикарбоновая кислота + гександиол-1,6	110	63	115	78	<i>n</i> -Толуолсульфокислота	4 000
Гексадекандикарбоновая кислота + гексадекандиол-1,16	110	63	115	78	То же	5 600
11-Оксидекановая кислота	105	98	110	72	» »	45 600
	105	98	110	72	» »	39 600
	140	99	180	66	» »	19 500

Примечание. Молекулярные веса полиэфиров рассчитывались по уравнению Штаудингера ( $K_{\text{эв}}$  для бензольных растворов принято равным  $0,93 \cdot 10^{-4}$ ).

## Аппаратура

В лабораторных условиях поликонденсация в расплаве может быть осуществлена в различной аппаратуре [7,8]. Для синтеза, в частности, полиамидов и полиэфиров, широко применяются конденсационные пробирки (рис. 124, а).

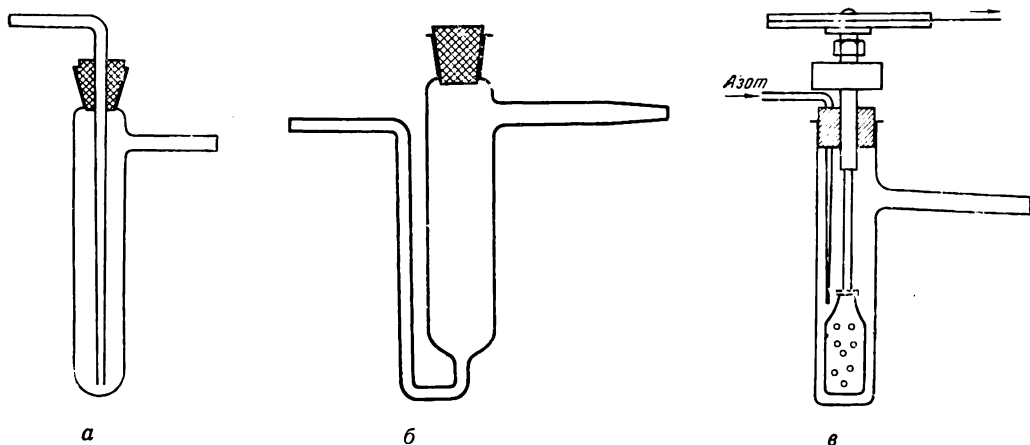
В верхнее отверстие пробирки вставляют на пробке стеклянную трубочку, доходящую почти до дна пробирки, которая служит для подачи азота или другого инертного газа, в токе которого ведется процесс. Боковой отвод пробирки соединяют с приемником низкомолекулярного продукта реакции и затем с трубкой, погруженной в воду (для того чтобы иметь возможность следить за скоростью прохождения через реакционную смесь инертного газа). На второй стадии реакции поликонденсации (нагревание в вакууме) боковой отвод пробирки через промежуточную склянку соединяют с вакуумной установкой. Исходные компоненты загружаются в конденсационную пробирку через верхнее отверстие, после чего в него вставляют трубку для подачи азота. До начала реакции система освобождается от воздуха пропусканием тока инертного газа. Конденсационную пробирку с реакционной смесью нагревают в металлической бане со сплавом Вуда или в специальном металлическом блоке с гнездами для пробирок. Постоянная температура поддерживается электрической плиткой, соединенной с электроконтактным термометром, настроенным на необходимую температуру и погруженным в сплав Вуда или блок, и электромагнитным или ртутным реле.

Возможно также и одновременное проведение серии опытов в одинаковых условиях. Для этого азот или другой инертный газ подается в конденсационные пробирки через распределительную гребенку. Скорость подачи азота регулируют кранами гребенки. Данная установка описана в работе Коршака и Фрунзе [9] и представлена на рис. 137 (см. стр. 231).

Боковые отводы конденсационных пробирок соединяются через счетчики пузырьков азота с общей коллекторной трубкой, имеющей общий отвод, погруженный в воду. Азот тщательно очищают, пропуская его последовательно через щелочной раствор пирогаллола, кварцевую трубку (заполненную силикагелем, покрытым медью), нагреваемую до  $450^{\circ}\text{C}$ , расплавленный полиамид и колонки с хлористым кальцием и пятиокисью фосфора.

Поликонденсацию в расплаве можно осуществлять и в конденсационных пробирках с нижним подводом инертного газа (рис. 124, б).

Исходные компоненты загружают через верхнее отверстие пробирки, после чего его запаивают. Ток инертного газа подают через нижнюю трубку.



**Рис. 124.** Конденсационные пробирки, применяемые в реакции поликонденсации  
а — простейшая пробирка; б — с нижним подводом инертного газа; в — пробирка, снабженная мешалкой

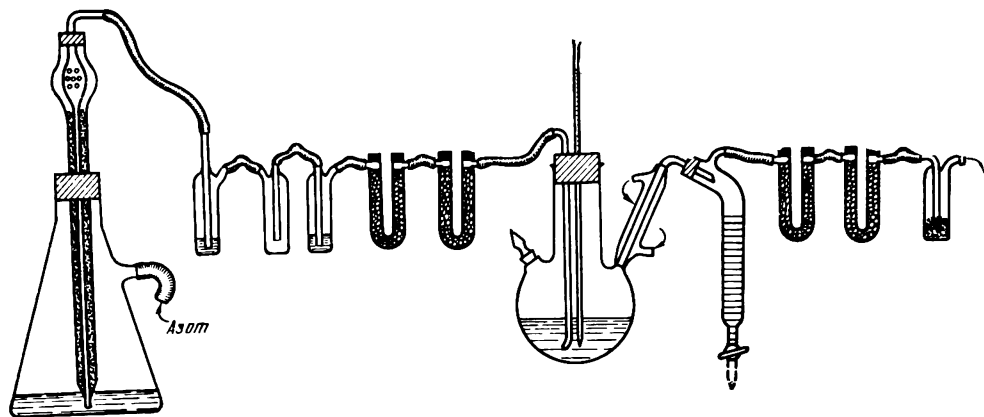


Рис. 125. Прибор для изучения реакции поликонденсации

Для обеспечения лучшего перемешивания реакционной массы можно применять конденсационные пробирки, снабженные различными мешалками, в том числе и магнитными. Один из видов таких конденсационных пробирок представлен на рис. 124,в.

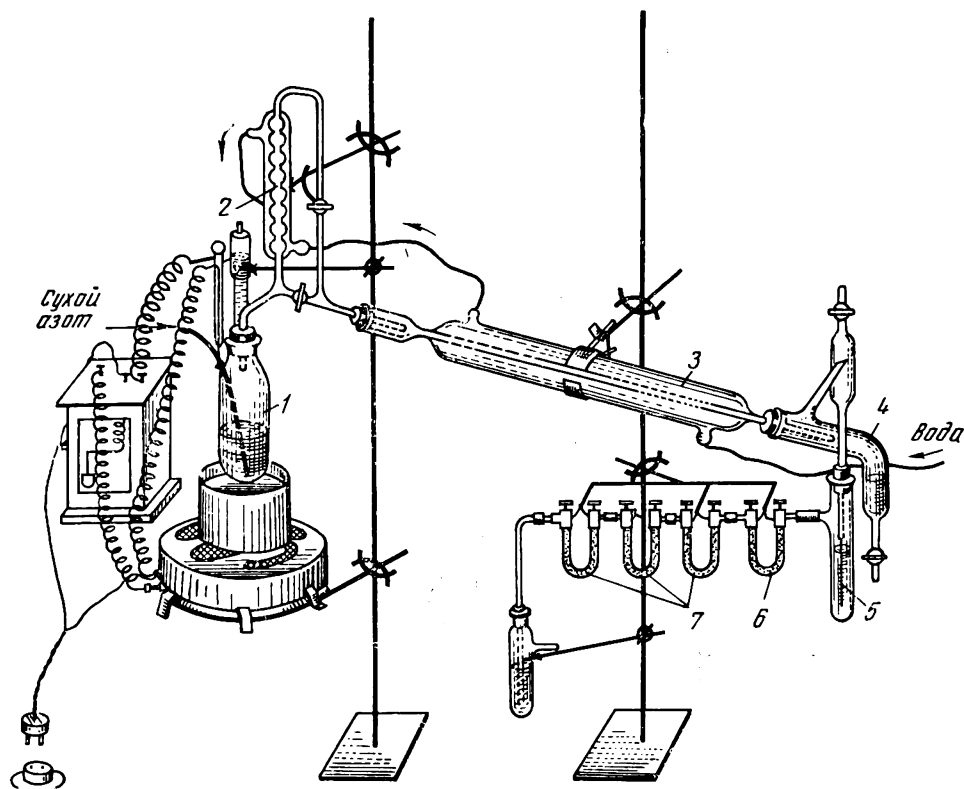
Коршак и Рафиков [10,11] проводили изучение поликонденсации гексаметилендиамина с адипиновой кислотой в приборе, изображенном на рис. 125. В реакционную колбу, снабженную термометром и трубкой для подачи предварительно очищенного и сухого азота, помещают исходные компоненты. Колбу нагревают на бане со сплавом Вуда при постоянной температуре. В начале реакции, примерно в течение двух часов, через холодильник Либиха, работающий как обратный холодильник, пропускают ток холодной воды. Затем холодильник переводят в горизонтальное положение для отгонки низкомолекулярных продуктов реакции. Подобный прибор может быть применен и для изучения кинетики реакции поликонденсации, тогда одно горло колбы используют для отбора проб в процессе реакции.

Коршак и Рогожин [3] проводили исследование декарбоксилирования дикарбоновых кислот в процессе их полиэтерификации с гликолями в приборе, изображенном на рис. 126. Скорость разложения дикарбоновой кислоты определялась по количеству выделявшейся двуокиси углерода, которая либо поглощалась титрованным раствором щелочи, либо пропусклась через взвешенные U-образные трубки, наполненные натронным асбестом. Реакция проводилась в токе сухого азота, предварительно очищенного от кислорода и двуокиси углерода. Для проведения реакции кислота и гликоль в эквимолекулярном соотношении загружались в пробирку, нагреваемую на бане со сплавом Вуда. При поликонденсации этиленгликоля с янтарной, адипиновой и себадиновой кислотами продолжительность реакции составляла 9 час. В течение первых двух часов азот проходил через холодильники 2 и 3, унося с собой углекислоту и другие летучие продукты. Наличие холодильника 2 позволяло избежать потери исходных веществ вследствие их летучести. По истечении двух часов, когда исходные соединения практически полностью вступали в реакцию, азот, содержащий пары воды и двуокись углерода, проходил только через холодильник 3, в котором конденсировалась основная масса паров воды. Оставшиеся следы паров воды поглощались в дренселе 5 с концентрированной серной кислотой и в U-образной трубке с прокаленным хлористым кальцием. Освобожденный от паров воды азот и образовавшаяся в результате разрушения карбоксильных групп двуокись углерода поступали в поглотительную систему, где двуокись углерода поглощалась.

Бигс, Эриксон и Фуллер [4] рекомендовали проводить получение полиэфира в приборе, изображенном на рис. 127,а. Смесь реагирующих веществ

загружается в реакционный сосуд и нагревается в токе водорода при той или иной температуре, выбранной в зависимости от природы исходных веществ. В верхней части реакционный прибор обогревается таким образом, чтобы вода, образующаяся в процессе реакции, могла удаляться из системы через ректификационную колонку, а гликоль конденсировался и возвращался обратно в реакционный сосуд. Продолжительность первой стадии реакции от 30 мин. до нескольких часов. По истечении этого времени образовавшийся низкомолекулярный полиэфир продолжают нагревать в вакууме. Для этого ректификационную колонку заменяют приспособлением 6, соединяющим реакционную систему с вакуумной установкой. Обогрев в верхней части прибора регулируют таким образом, чтобы не было конденсата. Давление постепенно снижают до  $\sim 5$  мм рт. ст., изменяя соответственно этому и ток водорода.

Поликонденсация может быть осуществлена и в приборе, изображенном на рис. 127,6 [12]. Он состоит из внешнего сосуда 1, содержащего нагревающую жидкость. Внутри внешнего сосуда вставлен на шлифу второй сосуд 2 (высота сосуда 25 см, диаметр 3 см), в котором и проводится поликонденсация. Реакционный сосуд снабжен мешалкой и насадкой, с одного бока которой имеется шлиф 3 с трубкой для ввода азота, с другого бока — холодильник Либиха 4. Низкомолекулярный продукт поликонденсации собирается в градуированном сосуде 5. Перед выходом из прибора инертный газ проходит через U-образную трубку 6, наполненную активированным углем, где адсорбируется остаток низкомолекулярного продукта поликонденсации. При проведении поликонденсации в вакууме градуированный сосуд 5 заменяют колбой. Для поддержания в системе хорошего вакуума вокруг втулки мешалки имеется специальная



**Рис. 126.** Установка для изучения декарбоксилирования дикарбоновых кислот в процессе их конденсации с гликолями

1 — ампула для конденсации; 2 — обратный холодильник; 3 — прямой холодильник; 4 — приемник для реакционной воды; 5 — градуированная склянка с концентрированной серной кислотой; 6 — U-образная трубка с хлористым кальцием; 7 — поглотительные трубки: натронным асбестом

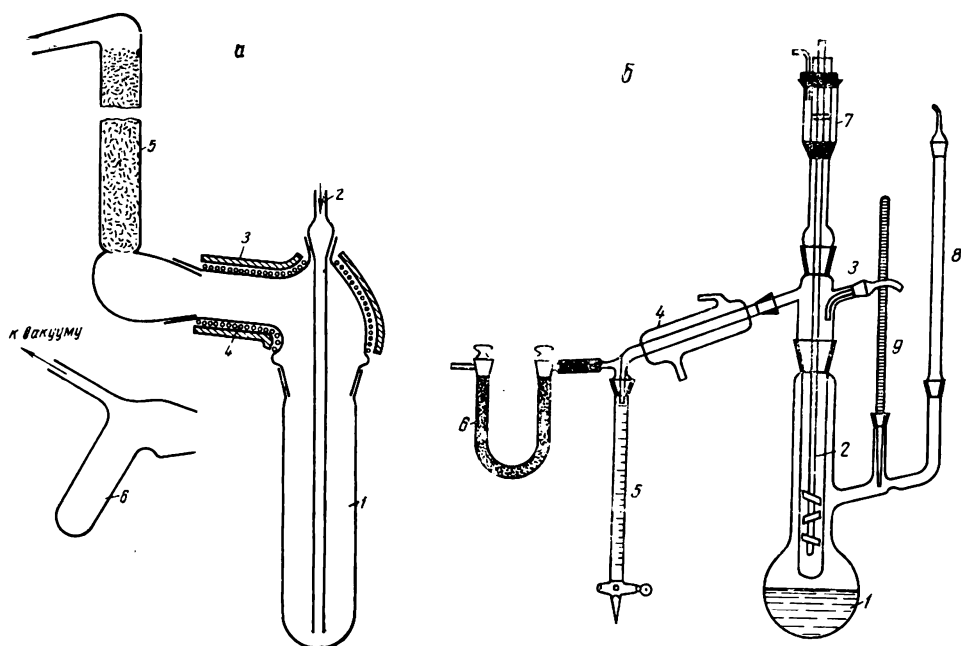


Рис. 127. Приборы для получения полиэфиров

насадка 7, держащая вакуум. Реакционный сосуд 2 обогревается парами жидкости, помещенной в сосуд 1. Эти пары конденсируются в боковом воздушном холодильнике 8 и снова поступают в нагревательный сосуд 1. Термометр 9 служит для контроля температуры поликонденсации.

Карозерс для получения высокомолекулярных полиэфиров рекомендовал проведение реакции полиэтерификации на второй стадии в молекулярном кубе (рис. 128) [13]. Наружная часть вакуумного перегонного аппарата 1 изготовляется из стекла пирекс и представляет собой два разъёмных полушария. Соприкасающиеся поверхности смазываются вакуумной смазкой; 2 — конденсатор, охлаждаемый током воды; 3 — стеклянная поддерживающая часть для нагревателя 4 и дистилляционного сосуда 5. Нагреватель и дистилляционный сосуд соединяются наружной медной чашкой, как показано на рисунке. Нагреватель содержит нихромовую спираль, намотанную на слюду, которая лежит на слое асбеста. Провода от нагревателя проходят через стеклянную подставку 3 и выходят, как показано на рисунке. Соединение с нагревателем производится при помощи спиральных проводов, которые делают возможным легкий демонтаж нагревателя. Нижняя часть аппарата представляет собой обыкновенную дистилляционную трубку, соединяющуюся с вакуумным насосом. Резиновые пробки в верхней и нижней частях аппарата покрывают воском, пчелиным и т. п. Термопара (на рисунке не показана) проходит через нижнюю восковую пробку 6. Спай помещается под сосудом 5. При сборке аппарата необходимо избегать опасности всасывания трубки вместе с испарительным сосудом внутрь, что приведет к соприкосновению верхней расширенной части конденсатора и испарительного сосуда в тот момент, когда аппарат будут эвакуировать. Поэтому надо заранее предусмотреть необходимое расстояние между этими частями прибора.

Обратимая реакция поликонденсации, сопровождающаяся образованием летучих продуктов, сильно ускоряется, если летучие продукты удаляются из реакционной среды тотчас после их возникновения. При этом особенно большие трудности возникают тогда, когда образующиеся продукты обладают низкой упругостью пара или вследствие небольшого количества этих продуктов (что характерно для последних этапов реакции поликонденсации) упругость их паров представляет ничтожно малую величину.



В молекулярном перегонном аппарате перегонку и непрерывное испарение можно производить даже в том случае, если давление паров перегоняемого вещества будет ниже  $10^{-5}$  мм рт. ст. Весьма существенны в такой системе высокий вакуум и достижение возможно более малого расстояния поверхности холодильника от поверхности испарения. Температура конденсатора должна быть столь низка, чтобы понижение давления паров дистиллята происходило до очень малой величины. При этих условиях свободный путь молекулы должен быть меньше, чем расстояние от конденсатора до поверхности испарения. Вследствие этого молекулы будут конденсироваться главным образом на поверхности холодильника и не будут иметь возможности вернуться обратно к поверхности испарения. Все вещества высокого молекулярного веса практически нелетучи, поэтому применение вакуума или молекулярного куба, обеспечивающее удаление летучих продуктов, намного увеличивает скорость процесса и глубину реакции.

Поликонденсация в тонком слое может быть осуществлена в лаборатории в специальном аппарате цилиндрической формы из нержавеющей стали (рис. 129). Внутренняя поверхность дна аппарата полирована. В центре его имеется углубление высотой 5 мм для термометра. Отверстие в крышке аппарата служит для загрузки и взятия проб. На время проведения процесса в него вставляется термометр. Стенки и дно аппарата обогреваются электрической спиралью. Аппарат снабжен специальными отверстиями для подачи инертного газа и для отвода газа и низкомолекулярного продукта реакции. Поликонденсация протекает в тонком слое на дне аппарата. Данный аппарат был с успехом использован для изучения в тонком слое поликонденсации полиэтилентерефталата. Исходным веществом для этого служил предварительно полученный низкомолекулярный полиэтилентерефталат (мол. вес 1000—3000) [6].

Поликонденсация в тонком слое может быть осуществлена в лаборатории и непрерывным способом в поликонденсационной трубе с насадкой в виде ступеней, изображенной на рис. 130, или в поликонденсационной колонке с дисковой насадкой (рис. 131) [6]. Остановимся несколько подробнее на последнем приборе. Колонка имеет внутренний диаметр 84 мм, высоту 1700 мм. В крышке колонки укреплены плавильник 1 для исходного продукта и штуцер для отвода инертного газа и паров низкомолекулярного продукта поликонденсации. На дне колонки имеется отверстие 2 для выпуска готового полимера и ввод для азота. Насадка колонки в верхней части состоит из нескольких колпачковых тарелок 3, за которыми следуют диски 4 и 5. Колпачковые тарелки имеют диаметр 75 мм, каждая из них вмещает 32—35 г продукта. Диски насадки двух размеров: верхние (4) имеют диаметр 65 мм, а нижние (5) — 75 мм. Они имеют конусообразную форму (угол наклона  $10^\circ$ ) и работают попарно. Диски собраны при помощи втулок на стальной трубке, которая укреплена в крышке. Таким образом, вся насадка висит в колонке, не касаясь ее стенок. Колонку обогревают с помощью электрической обмотки. Колонку нагревают до нужной температуры, пропуская через нее с умеренной скоростью инертный газ для вытеснения воздуха. Перед началом поликонденсации скорость инертного газа увеличивают до необходимой, контролируя ее с помощью реометра. Исходное вещество отдельными порциями через 5—10 мин. загружают в плавильник, нагретый до необходимой температуры. После расплавления вещество стекает на насадку и по мере прохождения через колонку подвергается поликонденсации.

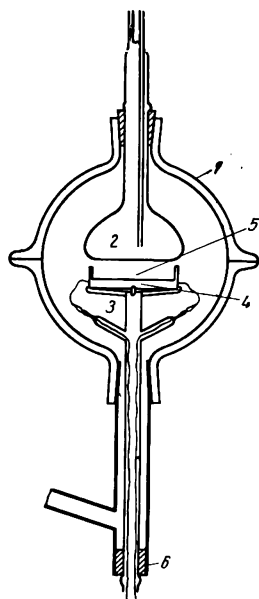


Рис. 128. Молекулярный куб

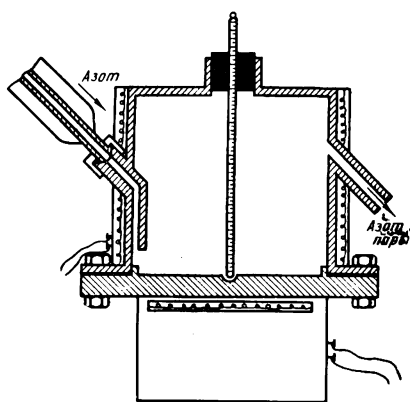


Рис. 129. Аппарат для проведения поликонденсации в тонком слое

Рис. 130. Трубка для проведения поликонденсации в тонком слое

1 — загрузочное отверстие; 2 — термометр; 3 — насадка; 4 — кожух

Рис. 131. Дисковая колонка для проведения поликонденсации в тонком слое

1 — плавильник; 2 — разгрузочное отверстие; 3 — колпачковая насадка; 4 — верхний диск; 5 — нижний диск; 6 — спираль электрического обогрева; 7 — термометр

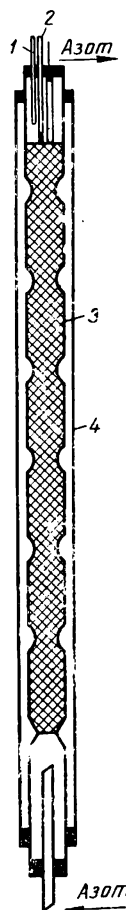


Рис. 130

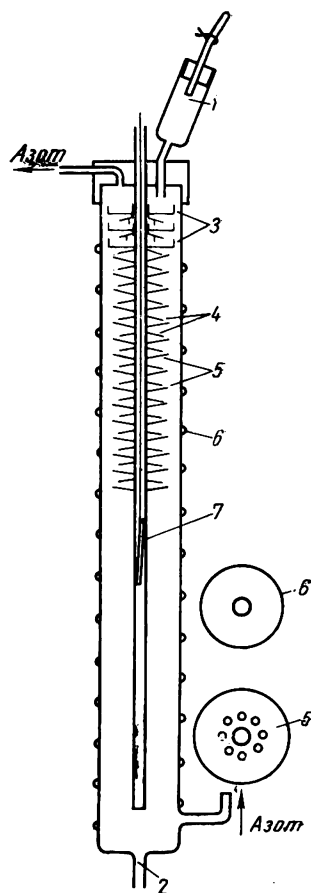


Рис. 131

Вначале расплав поступает на верхний диск в центре, растекается по его поверхности и затем стекает на нижний диск большего размера. По нижнему диску смола течет от края к центру и через отверстия попадает в центр следующего диска и т. д. Противотоком движению образующегося полимера в колонку подается инертный газ. Пары низкомолекулярного продукта поликонденсации собираются после выхода из колонки в специальном приемнике.

Температуру регулируют автотрансформатором, а измеряют термометром 8, опущенным внутрь металлической трубки, на которой собрана насадка.

Данная поликонденсационная колонка непрерывного действия была использована Коршаком, Замятиной и Бекасовой [6] при изучении поликонденсации ди-( $\beta$ -оксиэтил)терефталата. При загрузке ди-( $\beta$ -оксиэтил)терефталата со скоростью 100 г/час в этом аппарате ими был получен полиэтилентерефталат с  $\eta_{пр}$  в трикрезоле 0,48 дЛ/г, а при загрузке со скоростью 80 г/час — полимер с  $\eta_{пр}$  0,64 — 0,72 дЛ/г.

### ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ В РАСТВОРЕ

Равновесная поликонденсация может быть успешно осуществлена и в растворе. В частности, этим способом были получены некоторые алифатические полиэфиры [2], координационные полимеры [14—21], полиамиды [4, 22—26] и другие полимеры.

Проведение поликонденсации в растворе имеет ряд преимуществ по сравнению с поликонденсацией в расплаве:

## Влияние различных факторов на полиэтерификацию в растворе

Исходные вещества	Растворитель			Растворимость отщепляемого компонента в данном раствори- ле	Осушитель	Z <sub>п</sub> ·10 <sup>4</sup> (полимер в бензоле при 20°C)	Молекулярный вес нефракци- онированного по- лимера
	название	т. кип. °C	диэлектриче- ская посто- янная				
Себациновая кислота + гександиол	n-, m-Ксилол	139	2,38	Почти не растворим	Na	7,97	33 000
То же	Толуол	110	2,34	Очень слабо растворим	Na	13,32	69 000
Янтарная кислота + гек- сандиол	»	110	2,34	То же	Na	11,96	82 000
Малеиновая кислота + гександиол	»	110	2,34	» »	Na	3,38	21 000
Себациновая кислота + гександиол	Бензол	80	2,24	Трудно рас- творим	Na	7,50	30 000
То же	Хлорбензол	131	5,61	То же	Na	8,62	36 000
Фумаровая кислота + + гександиол *	»	131	5,61	» »	Na	9,70 **	28 000
То же *	»	131	5,61	» »	Натрон- ная из- весть	9,85 **	30 000
Себациновая кислота + + гександиол	Нитрометан	101	40	Мало рас- творим	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2,47	5 900
То же	Циклопента- нон	130	30	То же	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Полимер не получен	
» »	Тетрагидро- фуран	66	—	Растворим	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	То же	
» »	Диоксан	101	3,0	»	Na	» »	
Диметилсебацинат + гек- сандиол	Толуол	110	2,34	»	Na, KHSO <sub>3</sub> , CaCl <sub>2</sub>	1,65	3 600
Диэтилмалонат + гексан- диол	»	110	2,34	»	Na, KHSO <sub>3</sub> , CaCl <sub>2</sub>	1,15	2 400

\* После предварительной конденсации в расплаве.

\*\* В хлороформе.

а) Более простое аппаратное оформление процесса, поскольку исключается стадия нагревания реакционной смеси в условиях вакуума.

б) Возможность более успешного получения полимеров из термически нестойких исходных веществ (мягкие температурные условия поликонденсации), а также и возможность получения высокоплавких полимеров, температуры плавления которых лежат выше температур их разложения.

Успешное проведение поликонденсации в растворе определяется рядом факторов: температурой и продолжительностью процесса, природой выбранного растворителя и степенью его чистоты, концентрацией раствора исходных веществ и др.

В табл. 35 приведены данные Батцера с сотр. [2] о влиянии различных растворителей на молекулярные веса полиэфиров, получаемых полиэтерификацией в растворе. Из таблицы видно, что лучшие результаты получаются при проведении полиэтерификации в том растворителе, в котором низкомолекулярный продукт реакции плохо растворим. Имеет существенное значение и температура кипения растворителя. Она должна быть выше температуры кипения низкомолекулярного продукта реакции, выделяющегося в процессе

полиэтерификации, т. е. если речь идет об удалении воды, то надо брать растворитель, кипящий выше 100° С (в том случае, если он с водой не дает азеотропа).

При проведении поликонденсации в растворе при температуре кипения растворителя или его азеотропа с низкомолекулярным продуктом поликонденсации часть растворителя, удаляемая из сферы реакции вместе с низкомолекулярным продуктом реакции, обычно компенсируется или добавлением в сферу реакции свежих порций растворителя или чаще за счет возвращения в реакцию отогнанного растворителя после отделения от него низкомолекулярного продукта и после его осушки (если низкомолекулярным продуктом была вода). В последнем случае большое влияние на величину молекулярного веса образующегося полимера оказывает тщательность осушки растворителя перед поступлением его в зону реакции.

Судя по приведенным в табл. 35 данным, лучшие результаты при полиэтерификации в растворе были получены Батцером с сотр. [2] при применении в качестве растворителя толуола с натриевым осушителем, а также хлорбензола с натронной известью в качестве осушителя.

При проведении поликонденсации в растворе необходимо также обращать внимание и на тщательную очистку растворителя. В случае загрязненного растворителя возможны побочные реакции, приводящие к остановке роста полимерной цепи. Очень часто для получения хороших результатов необходимо, чтобы полимер, получающийся поликонденсацией в растворе, был хорошо растворим в данном растворителе и, конечно, чтобы растворитель был инертен в отношении исходных веществ и продуктов поликонденсации.

Т а б л и ц а 36

Изменение молекулярного веса полиэфира во времени при поликонденсации себациновой кислоты с гександиолом-1,6

(4,5 г полиэфира; 40 мл толуола высшей степени очистки; 75 мг *n*-толуолсульфокислоты)

Продолжительность реакции, часы	$Z_{\eta} \cdot 10^2$	Молекулярный вес	Продолжительность реакции, часы	$Z_{\eta} \cdot 10^2$	Молекулярный вес
2	2,94	7 420	66	9,90	45 200
6	5,20	17 000	88	9,80	44 500
18	10,02	46 200	99	9,76	44 200
23	10,04	46 400	112	9,60	43 200
29	10,03	46 300	123	9,60	43 200
41	10,03	46 300	138	8,89	38 500
51	10,00	45 800	147	8,41	35 500

В табл. 36 и 37 приведены данные по поликонденсации себациновой кислоты и гександиола-1,6 в толуоле разной степени очистки (реакция проводилась при температуре кипения толуола) [2]. Из таблиц видно, что поликонденсация в растворе более тщательно очищенного растворителя приводит к образованию заметно более высокомолекулярного полимера (максимальный мол. вес 46 400), чем при проведении процесса в растворителе меньшей степени чистоты (максимальный мол. вес полиэфира 34 600).

Полиэтерификация дикарбоновых кислот с гликолями в растворе невысококипящих растворителей практически не идет в отсутствие катализатора. Хорошие результаты получены при полиэтерификации гликолей с дикарбоновыми кислотами в растворе в присутствии в качестве катализаторов, например, ароматических сульфокислот [2].

В табл. 38 приведены данные, позволяющие судить о влиянии количества катализатора (*n*-толуолсульфокислоты) на скорость поликонденсации себа-

Таблица 37

Изменение молекулярного веса полиэфира во времени при поликонденсации себациновой кислоты с гександиолом-1,6  
(4,5 г полиэфира, 40 мл толуола менее чистого; 75 мг *n*-толуолсульфокислоты)

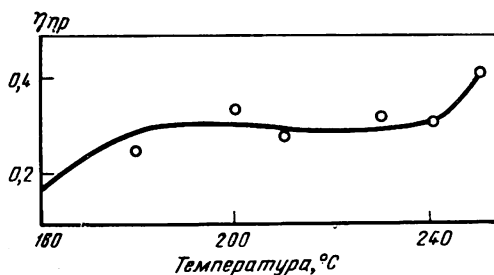
Продолжительность реакции, часы	$Z_{\eta} \cdot 10^3$	Молекулярный вес	Продолжительность реакции, часы	$Z_{\eta} \cdot 10^3$	Молекулярный вес
11	8,18	33 800	76	7,45	29 400
22	8,25	34 600	91	7,45	29 400
32	8,00	32 800	102	7,00	26 800
41	8,12	33 600	117	6,59	24 500
51	7,84	31 700	148	6,59	24 500
66	7,84	31 700	172	6,17	22 200

циновой кислоты с гександиолом в растворе толуола и молекулярный вес получаемого полигексаметиленсебагината [2].

В ряде случаев при проведении поликонденсации в растворе высококипящего растворителя хороших результатов можно достичь за счет проведения реакции при повышенной температуре или за счет использования на определенном этапе вакуума.

На рис. 132 дана зависимость приведенной вязкости координационного полимера 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида и бериллия, получаемого поликоординацией 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида с ацетилацетонатом бериллия в диниле (азеотропная смесь дифенила и дифенилоксида, кипящая при  $\sim 255^\circ\text{C}$ ), от температуры реакции. Условия проведения реакции были таковы: 25%-ный раствор исходных веществ в диниле нагревали в токе азота от  $110^\circ\text{C}$  до соответствующей температуры со скоростью  $1^\circ$  в минуту и затем раствор выдерживали еще при этой температуре в течение 10 час. (включая время подогрева до выбранной температуры реакции).

Рис. 132. Зависимость приведенной вязкости раствора координационного полимера в диметилформамиде от температуры реакции



Из рис. 132 видно, что при повышении температуры от  $160$  до  $200^\circ\text{C}$  приведенная вязкость увеличивается почти в 2 раза; при дальнейшем повышении температуры до  $240^\circ\text{C}$  она практически не меняется и несколько увеличивается при  $250^\circ\text{C}$  — температуре, близкой к точке кипения растворителя [17].

Координационный полимер довольно высокого молекулярного веса можно получить также при сравнительно низких температурах, если поликоординацию на определенном этапе проводить в вакууме. Например, при нагревании 25%-ного раствора тетракетона и ацетилацетоната бериллия в диниле в течение 50 мин. от  $110$  до  $160^\circ\text{C}$ , 2 часа — при  $160^\circ\text{C}$  и затем в течение 7 час. при той же температуре, но в вакууме (40—50 мм рт. ст.) образуется полимер с  $\eta_{\text{пр}} = 0,36 \text{ дЛ/г}$  [17].

Большое влияние на молекулярный вес образующегося полимера и, конечно, на скорость поликонденсации в растворе оказывает концентрация раствора.

Таблица 38

Влияние количества катализатора на полиэтерификацию себациновой кислоты с гександиолом в растворе толуола

Полиэфир, г	Толуол, мл	п-Толуолсульфокислота		Продолжи- тельность реакции, часы	$Z_{\eta} \cdot 10^2$	Молекулярный вес нефракцио- нированного поли- эфира
		мг	% к поли- эфиру			
4,5	40	150	3,3	{ 32 45	7,90 8,85	32 000 38 000
4,5	40	100	2,2	21	9,83	45 000
9,0	70	180	2,0	33	9,46	42 000
4,5	40	75	1,65	{ 6 23	3,25 10,65	9 000 50 000
9,0	60	135	1,50	25	10,75	51 000
4,5	40	56	1,25	{ 32 47 71	9,12 9,62 10,35	39 000 43 000 48 000
50,0 *	150	1000	2,0	{ 10 25	10,72 11,96	70 000 82 000

\* Полиэфир янтарной кислоты и гександиола-1,6.

Таблица 39

Влияние концентрации раствора исходных веществ на молекулярный вес образующегося полиэфира

Исходные вещества	Концентра- ция раствора, г/100 мл	Продолжи- тельность реакции, часы	$Z_{\eta} \cdot 10^2$	Молекуляр- ный вес не- фракциониро- ванного поли- эфира
-------------------	---	--	-----------------------	---

Растворитель толуол

Себациновая кислота + гександиол	10	28	10,7	50 000
То же	15	24	13,32	70 000
» »	1,5	48	4,83	15 000
Янтарная кислота + гександиол	30	22	11,96	82 000

Растворитель хлорбензол

Фумаровая кислота + гександиол	15	30	9,85	30 000
То же	5	48	6,30	15 000

\* После предварительной поликонденсации в расплаве.

Из данных табл. 39 видно, что лучшие результаты получаются, если реакцию полиэтерификации проводить в более концентрированных растворах [2].

Аналогичная картина наблюдалась и при исследовании влияния концентрации раствора исходных веществ на молекулярный вес получающегося полимера при поликоординации 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида с ацетил-ацетонатом бериллия в диниле [17].

Ниже дана зависимость приведенной вязкости раствора координационного полимера в диметилформамиде от концентрации исходных компонентов в реакционной смеси:

Концентрация, вес. %	$\eta_{пр}$ , дл.г
43	Не растворим
33	0,38
27	0,40
20	0,32
16	0,30
13	0,25

Как можно видеть из приведенных данных, координационный полимер большего молекулярного веса получается при поликоординации в более концентрированных растворах.

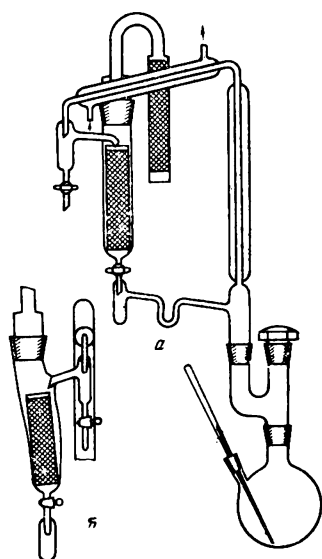
Проведение поликонденсации в растворах достаточно высоких концентраций необходимо и потому, что в разбавленных растворах, как было уже нами отмечено выше (см. стр. 88), для некоторых гетероцепных полимеров, в частности координационных полимеров *бис*- $\beta$ -дикетонов и бериллия, создаются условия для деструктивных процессов, приводящих к образованию макроциклических соединений.

### Аппаратура

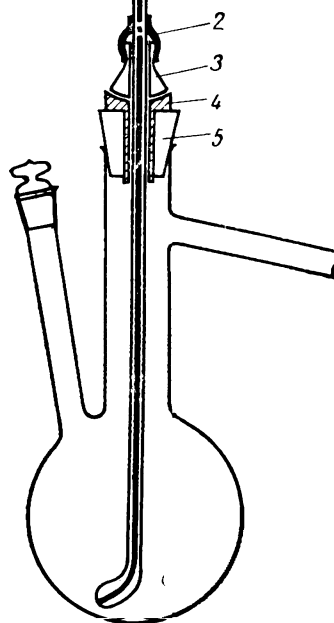
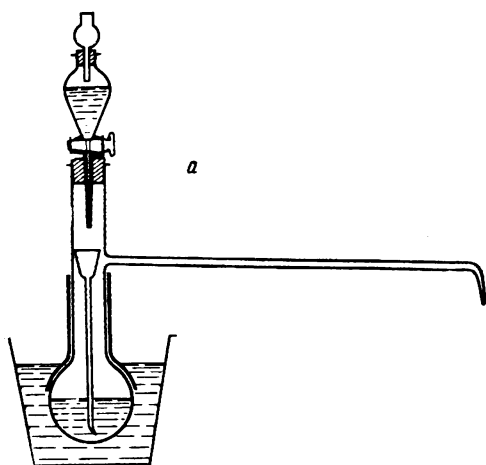
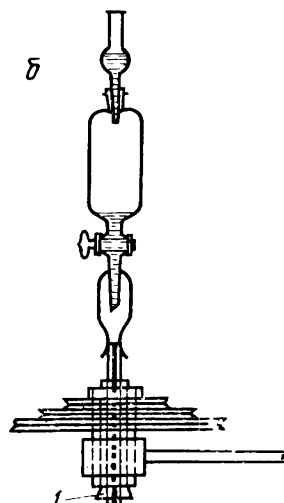
Батцер с сотр. [2] применяли для полиэтерификации в растворе аппарат, изображенный на рис. 133. В реакционную колбу загружают смесь исходных веществ и растворитель. Чаше всего реакцию ведут при температуре кипения растворителя. В процессе реакции растворитель отгоняется, унося с собой образующийся низкомолекулярный продукт и тем самым смещая равновесие в сторону образования полимерной молекулы. Прибор устроен таким образом, что отгоняющийся растворитель конденсируется, отделяется от значительной части низкомолекулярного продукта реакции (воды — в случае этерификации), поступает на окончательную сушку в осушительную колонку и затем уже сухим возвращается в реакционную колбу. В качестве осушительных средств могут применяться такие вещества, как карбонат калия, натронный асбест, перхлорат магния, натрий. При реакции переэтерификации хороший результат получается при наполнении абсорбционной колонки натрием, бисульфатом калия или хлористым кальцием.

Поликонденсацию в растворе с азеотропной отгонкой растворителя можно осуществлять и в приборах, изображенных на рис. 134 [26]. Первый из них предназначен для получения небольших количеств полимера, в частности 3—6 г полиэфира. Он представляет собой колбу типа Вюрца с удлиненной отводной трубкой, снабженной капельной воронкой. Внутрь колбы вставляют длинную воронку со слегка загнутым концом так, чтобы она упиралась в дно колбы. Объем колбы 25—40 мл. В колбу загружают исходные вещества и растворитель. Колбу нагревают в термостатированной бане со сплавом Вуда. По мере отгонки из колбы увлажненного растворителя в колбу непрерывно добавляют сухой растворитель. По истечении определенного времени воронку из колбы вынимают, капельную воронку заменяют на капилляр, через который подается инертный газ, а отводную трубку соединяют с вакуумом. Для лучшего удаления из сферы реакции низкомолекулярного продукта поликонденсации и растворителя не обогреваемую в бане часть колбы заключают в металлический кожух (листовая медь или алюминий, толщина 0,5—1 мм), нижнюю часть которого погружают в баню.

При работе с большими количествами исходных веществ ( $>0,05$  г/моль) более удобно проводить поликонденсацию в приборе, изображенном на рис. 134, б [26]. В качестве реактора служит колба типа Вюрца емкостью 100—250 мл с высоко припаянной удлиненной отводной трубкой, служащей прямым



**Рис. 133.** Прибор для проведения поли-  
этерификации в растворе  
*а* — общий вид; *б* — вид сбоку ректифика-  
ционной части



**Рис. 134.** Приборы для получения полиэфиров в растворе  
с азеотропной отгонкой растворителя



холодильником. Колба снабжена стеклянной мешалкой, изготовленной из капиллярной трубки с внутренним диаметром канала 1—2 мм. Погружаемый в колбу конец расплющивают, загибают, но капиллярное отверстие оставляют открытым. В качестве затвора для перемешивания под вакуумом используют сферический шлиф 3 из фторопласта. Содержимое колбы нагревают в металлической бане при определенном температурном режиме. По мере отгонки растворителя и низкомолекулярного продукта реакции в колбу вводят свежие порции растворителя. На последнем этапе реакции отводную трубку можно приключить к вакууму.

Поликонденсация в растворе высококипящего растворителя может быть успешно осуществлена и в поликонденсационной пробирке.

### ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

В последнее время в лабораторной практике получил применение способ проведения поликонденсации в твердой фазе [27—39]. Он заключается в том, что исходные вещества нагревают в инертной среде при температуре ниже их температуры плавления. Например, при поликонденсации в твердой фазе аминоксантоновой, аминопеларгоновой и аминондекановой кислот процесс с заметной скоростью происходит при температурах, на 5—20°С лежащих ниже температур плавления этих кислот и на 8—50°С ниже температур плавления соответствующих им полиамидов [27].

Иногда полиамидирование в твердой фазе проводят в две стадии: сначала в запаянной ампуле при температурах, обеспечивающих достаточно быстрое образование форполимера, который затем уже нагревают в токе инертного газа [33]. Температура первой стадии может быть выше температуры плавления соли. Вторую же стадию проводят при температуре, которая лежит ниже температуры плавления полимера. Для полиамидов на основе солей полиметилendiаминов и терефталевой и гексагидротерефталевой кислот оптимальным для второй стадии является интервал температур 280—330°С [33].

Кувер с сотр. [39] предложил подвергать поликонденсации в твердой фазе предварительно полученный в расплаве низкомолекулярный полиэфир (форполимер). Форполимер подвергают тщательному измельчению до прохождения всех частиц через сито 20 меш и 25 % частиц — через сито 200 меш. После этого полимер помещают в закрытую систему и нагревают в течение ~1 часа при температуре на 5—80°С ниже температуры плавления форполимера (обычно при 175—300°С) в токе сухого инертного газа. Частицы форполимера должны занимать  $\geq 5\%$  объема реакционной зоны и могут находиться в статистическом слое толщиной  $< 5$  мм или в аэрированном псевдооживленном состоянии. Инертный газ пропускают через реакционную зону при атмосферном давлении в количестве 10—1000 мл/мин на 1 г форполимера. Для повышения степени кристалличности частиц форполимера их можно предварительно обработать летучим растворителем (например, смесью воды с ацетоном) и затем высушить. Такая предварительная обработка полученного низкомолекулярного форполимера способствует увеличению его характеристической вязкости по крайней мере на 0,3.

Поликонденсация в твердой фазе по сравнению с поликонденсацией в расплаве осуществляется в более мягких температурных условиях. Поэтому этот способ может представить интерес для синтеза полимеров из недостаточно термостойких исходных веществ, а также для высокоплавких полимеров, температуры плавления которых лежат выше температур их разложения [28].

# ЛИТЕРАТУРА

1. H. Batzer. Makromol. Chem., 5, 5 (1950).
2. H. Batzer, H. Holtschmidt, F. Wiloth, B. Mohr. Makromol. Chem., 7, 82 (1951).
3. В. В. Коршак, С. В. Рогожин. Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 541.
4. B. S. Biggs, R. H. Erickson, C. S. Fuller. Ind. Eng. Chem., 39, 1090 (1947).
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. ЖОХ, 26, 539 (1956).
6. Н. И. Бекасова. Диссертация. М., ИНЭОС АН СССР, 1958.
7. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Гетероцепные полиэфиры. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 137 сл.
8. W. R. Sorenson, T. W. Campbell. Preparative Methods of Polymer Chemistry. New York — London, Interscience Publishers, INC, 1961.
9. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 163.
10. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. ЖОХ, 14, 974 (1944).
11. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. Синтез и исследование высокомолекулярных соединений. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 240.
12. H. Zinner, G. Sych, W. Ludwig. J. Prakt. Chem., 17, 154 (1962).
13. W. H. Carothers, J. W. Hill. J. Am. Chem. Soc., 54, 1559 (1932).
14. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. С. Артемова. Высокомол. соедин., 4, 492 (1962).
15. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. ДАН СССР, 138, 1353 (1961).
16. S. V. Vinogradova, V. V. Korshak, M. G. Vinogradov. J. Polymer Science, 1957—С, 2565.
17. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Виноградов. Высокомол. соедин., 5, 1771 (1963).
18. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Т. Морозова. Высокомол. соедин., 3, 1500 (1961).
19. В. В. Коршак, А. А. Слинкин, С. В. Виноградова, Т. М. Бабчиничер. Высокомол. соедин., 3, 1624 (1961).
20. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров. Под ред. В. В. Коршака. М., «Наука», 1966.
21. E. W. Berg, A. Alam. Analytica Chim. Acta, 28, 126 (1962).
22. Итоги науки. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений, вып. 1, кн. 2. М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 717.
23. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Синтетические гетероцепные полиамиды. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 102, 120, 122.
24. D. D. Coffman, G. J. Berchet, W. R. Peterson, E. W. Spanagel. J. Polymer Science, 2, 306 (1947).
25. W. J. Perrell. J. Polymer Science, 51, S64 (1961).
26. Ж. С. Согомонянц. ЖПХ, 2, 1632 (1959).
27. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев. ДАН СССР, 127, 1221 (1959).
28. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев. Хим. волокна, № 5, 13 (1959).
29. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев. Высокомол. соедин., 1, 1724 (1959).
30. А. В. Волохина, М. Н. Богданов, Г. И. Кудрявцев. Высокомол. соедин., 2, 92 (1960).
31. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, С. М. Скуратов, А. К. Бонецкая. Международный симпозиум по макромолекулярной химии, секция 2. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 465.
32. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 767.
33. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, М. В. Раева, М. Н. Богданов, В. Д. Калмыкова, Ф. М. Мандросова, Н. П. Окромгедлидзе. Хим. волокна, № 6, 30 (1964).
34. М. Н. Богданов, Г. И. Кудрявцев. ЖОХ, 29, 986 (1959).
35. Г. Кларе. Химия и технология полиамидных волокон. М., Гизлегпром, 1956, стр. 90.
36. F. Schambre. Bull. Soc. chim. France, 1947, 283.
37. I. Colonge, P. Guyot. С. г., 233, 1604 (1951).
38. H. Ludwig. Пат. ГДР 9346 (1955); С. А., 52, 5883 i (1958).
39. H. W. Coover, Jr., F. B. Joynner, N. H. Sheager, Jr. Амер. пат. 3075952 (1959); РЖ, Хим, 1964 22 140 П.

## ТИПЫ РАВНОВЕСНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

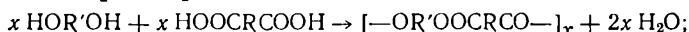
## ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИЯ

Полиэтерификация представляет собой реакцию поликонденсации в применении к получению полиэфиров. Этот процесс может быть осуществлен в нескольких вариантах, которые зависят от природы функциональных групп у исходных веществ, а также от их распределения (эти группы могут находиться в разных молекулах или в одной молекуле). Первый случай мы имеем при реакции диолов с дикарбоновыми кислотами, второй — при реакции оксикислот.

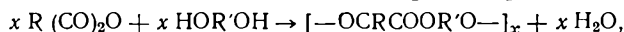
Реакция равновесной полиэтерификации в зависимости от типа превращения может быть осуществлена в двух вариантах [1—7]: 1) прямая этерификация; 2) переэтерификация (алкоголиз, ацидолиз, эфирилиз).

Реакция прямой этерификации — образование полиэфира в результате взаимодействия гидроксильных и карбоксильных или ангидридных групп исходных веществ, сопровождаемое выделением воды.

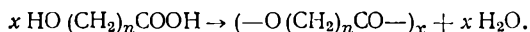
Примерами такой реакции являются взаимодействие гликолей с дикарбоновыми кислотами [8—25]:



ангидридов дикарбоновых кислот с диолами [26—28]:



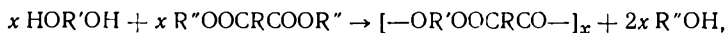
а также поликонденсация оксикислот [5—7, 29]:



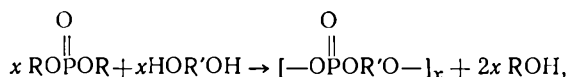
Реакция переэтерификации — взаимодействие сложного эфира со спиртом, кислотой или другим сложным эфиром с образованием новой сложноэфирной связи и выделением соответственно спирта, кислоты или нового сложного эфира.

Примерами реакции переэтерификации являются:

1) реакция сложного эфира дикарбоновой кислоты с диолом [5—7, 30—40, 13—18, 22—24]:

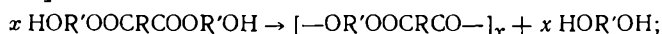


или диалкиловых эфиров фосфиновой [41]:

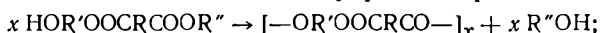


или фосфорной кислот и диола [42], протекающие как алкоголиз с выделением спирта или фенола;

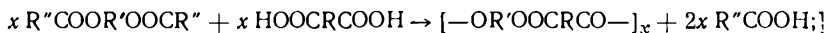
2) поликонденсация дигликолевых эфиров дикарбоновых кислот, протекающая так же, как алкоголиз, и сопровождающаяся выделением гликоля [11, 12, 43—66]:



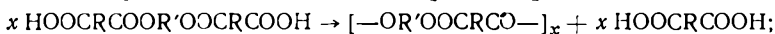
3) поликонденсация моногликолевых эфиров дикарбоновых кислот [67—69]:



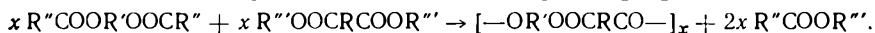
4) Perezтерификация сложных эфиров диолов с дикарбоновыми кислотами, протекающая, как ацидолиз, и сопровождающаяся выделением монокарбоновой кислоты [70—77]:



5) по такому же механизму протекает поликонденсация кислых эфиров гликолей с дикарбоновыми кислотами [11, 78]:



6) реакция эфиролита, представляющая собой взаимодействие сложного эфира диола с диалкиловым эфиром дикарбоновой кислоты, сопровождающаяся выделением низкомолекулярного сложного эфира [57]:



В табл. I—III (см. стр. 261—313) приведены данные о полиэфирах, синтезированных посредством полиэтерификации на основе различных дикарбоновых кислот и диолов, оксикислот и ди-β-оксиалкиловых эфиров.

При проведении реакции полиэтерификации, когда в реакцию берутся три и более дикарбоновые кислоты и диолы или их производные, а также несколько оксикислот или бис-(β-оксиалкиловых) эфиров, получаются смешанные полиэфиры.

Смешанные полиэфиры могут быть получены полиэтерификацией и обменным взаимодействием двух различных полиэфиров. Этот способ синтеза смешанных полиэфиров имеет преимущество перед синтезом их поликонденсацией смеси исходных веществ. При получении смешанных полиэфиров нагреванием смеси различных гомополиэфиров избегается потеря летучих исходных веществ и точнее сохраняется нужное соотношение исходных мономеров.

В табл. V (см. стр. 317) приведены некоторые из описанных в литературе смешанных полиэфиров.

### Методики получения некоторых полиэфиров<sup>1</sup>

**Поликонденсация оксиуксусной кислоты [79].** 15 г (0,197 моля) оксиуксусной кислоты смешивают с 0,015 г трифенилфосфита и 0,001 г трехокиси сурьмы и нагревают в токе азота при 197°C в течение 0,5—1 часа. Затем давление в системе снижают до 1,0 мм рт. ст. (или ниже) и нагревают смесь в течение 70—80 мин. При этом из сферы реакции удаляют воду и небольшое количество циклического димера. Расплав полимера начинает кристаллизоваться. Затем нагревание продолжают в течение 3—4 час. при 218°C в вакууме 1 мм. рт. ст. (или ниже), пропуская через расплав полимера медленный ток азота. Полученный таким образом полимер измельчают до частиц 20 меш, помещают в 50-миллилитровую круглодонную колбу, снабженную стеклянной лопастной мешалкой, и нагревают при перемешивании в вакууме 1 мм рт. ст. (или ниже) при 218°C не менее 8 час. (вообще реакцию можно оставить и на ночь, так чтобы продолжительность нагревания составила 16 час.). Для получения более светлого полимера необходимо работать с очень чистым мономером, проводить процесс при температуре, не превышающей 220°C, использовать в качестве цветостабилизатора трифенилфосфат.

Выход полиэфира 9—11 г (50—60%);  $\eta_{\text{пл}}$  (в смеси фенола и трихлорфенола, взятых в соотношении 60 : 40 вес. %) 0,6—1,0 дл/г при 30°C; т. пл. 230—235°C.

**Поликонденсация ω-оксидекановой кислоты.** I. 36 г ω-оксидекановой кислоты нагревают в вакууме 1 мм рт. ст. в течение 7 час. при 120—175°, а затем 25 час.—при 225°C. Полученный полиэфир перекристаллизовывают несколько раз из горячего ацетона. Получают полиэфир с мол. весом 9330 [80].

II. 10 г ω-оксидекановой кислоты и 0,2 г *n*-толуолсульфокислоты в качестве катализатора кипятят в 75 мл безводного бензола в течение 12 час. По окончании реакции полученный полиэфир выделяют добавлением к реакционной смеси петролейного эфира (т. кип. 25—40°C) и охлаждением до —10°C. Выпавший полиэфир отфильтровывают, промывают водой и сушат. Мол. вес 2572; т. пл. 74,5—76,5°C.

Если аналогичную поликонденсацию проводят в среде кипящего безводного цимолы, то получают полиэфир с мол. весом 5061.

<sup>1</sup> Во всех приведенных методиках использовался очищенный от кислорода сухой инертный газ.

После пятикратной перекристаллизации из этилацетата молекулярный вес полиэфира увеличивается до 7906; т. пл. 74—76°C [81].

**Поликонденсация *м*-ацетоксибензойной кислоты [79].** 10 г *м*-ацетоксибензойной кислоты и ~0,01% магния (от веса мономера) нагревают в токе азота при 220°C, постепенно снижая в системе давление до 60 мм рт. ст. При этом из сферы реакции отгоняется уксусная кислота. Спустя 2 часа температуру поднимают до 300°C и реакцию ведут в вакууме ~0,2 мм рт. ст. до тех пор, пока не достигнут максимального молекулярного веса. После охлаждения реакционной массы в атмосфере азота получают полимер с  $\eta_{\text{пл}}$  в смеси тетрахлорэтана и фенола (40 : 60 вес. %) ~0,5 дл/г (концентрация 0,23%) при 30°C, т. пл. 185—205°C. Полиэфир растворим в 1,1,2-трихлорэтаноле, *м*-крезоле и *N,N*-диметиланилине.

Поликонденсацию *м*-ацетоксибензойной кислоты можно провести и в среде 10—15 г *о*-терфенила или изомерной смеси дитоллилсульфонов при температуре 220—250°C и в таком вакууме, чтобы не допустить отгонки из сферы реакции растворителя.

Полученный полимер от растворителя освобождают экстракцией ацетоном. Этот полимер в порошкообразном состоянии может быть подвергнут дальнейшей поликонденсации в глубоком вакууме при 160—170°C. Таким образом удается получить полиэфир с  $\eta_{\text{пл}} = 0,9$  дл/г.

**Поликонденсация *м*-ацетоксибензойной и *п*-ацетоксибензойной кислот [82].** Смесь 5,5 г *м*-ацетоксибензойной кислоты, 4,5 г *п*-ацетоксибензойной кислоты и 0,01% магния (от веса мономеров) загружают в круглодонную колбу, емкостью 100 мл, снабженную вводом для азота, стеклянной мешалкой и отводом к вакууму. Содержимое колбы вначале нагревают при 220°C в атмосфере азота; затем давление в системе снижают приблизительно до 60 мм рт. ст., пропуская одновременно медленный ток азота. При этом из сферы реакции отгоняется уксусная кислота. На следующем этапе температуру реакции поднимают до 300°C, а давление снижают до 0,2 мм рт. ст. Через час или раньше вязкость расплава становится так высока, что перемешивание реакционной смеси прекращают.

Получают смешанный полиэфир с  $\eta_{\text{пл}}$  (соотношение тетрахлорэтана и фенола 40 : 60 вес. %), равной 0,5 дл/г (при 0,23%-ной концентрации), и температурой течения 221°C.

Молекулярный вес полимера можно увеличить, если поликонденсацию продолжать в твердой фазе. Так, если полученный полимер измельчают до частиц размером 0,8 мм (или меньше) и нагревают их при 265°C в течение 2—4 час. в вакууме 0,1 мм рт. ст., то получают полимер с  $\eta_{\text{пл}} = 0,9$  дл/г.

**Поликонденсация 6- (или 7-) карбокси-2-оксиметил-1,4-бензодиоксана [79].** 10 г оксикислоты нагревают в медленном токе азота и в вакууме менее 1 мм рт. ст. при 270°C в течение 17 час. Полученный полимер охлаждают в атмосфере азота.

Выход полиэфира 9 г;  $\eta_{\text{пл}} = 0,6 \div 0,7$  дл/г (в *м*-крезоле при 25°C); т. пл. 210°C.

**Поликонденсация этиленгликоля с малеиновым ангидридом [83].** I. В колбу, снабженную воздушным холодильником, через который проходит мешалка, и трубкой для ввода инертного газа, загружают малеиновый ангидрид и этиленгликоль в соотношении 1 : 1,2 (моли). Поликонденсацию проводят в токе углекислого газа при 190°C в течение 10 час.

Полученный полиэфир представляет собой вязкую, слегка окрашенную смолу с мол. весом 2858 (определен по кислотному числу).

II. 32,5 г малеинового ангидрида (0,33 моля) и 18,6 г этиленгликоля (0,30 моля) нагревают в течение 4 час. при 195—200°C и затем некоторое время при 210—215°C при пониженном давлении. Остаток в количестве 40 г растворяют в теплом дихлорэтаноле, нерастворимую часть отфильтровывают, а к фильтрату прибавляют холодный серный эфир.

Полученный полиэфир выделяется в виде масла, затвердевающего при стоянии через 2 часа при 5—10°C. Т. пл. 88—95°C. После сушки в вакууме он становится нерастворимым в большинстве растворителей, включая дихлорэтан, и не плавится до 250°C [28].

**Поликонденсация этиленгликоля (или декаметиленгликоля) с адипиновой кислотой [84].** В трехгорлую колбу, снабженную трубкой для подачи азота, газоотводной трубкой и термометром, загружают 13,2 г адипиновой кислоты и 5,6 г этиленгликоля. Реакционную смесь нагревают в токе азота (скорость пропускания азота через реакционную смесь 0,5 л/час) при 160—225°C в течение 13 час. (Первые два часа реакцию проводят при 160—170°C, затем температуру постепенно повышают со скоростью около 3°C в час.)

Выход полиэфира 98% от теорет.; т. пл. 46—47°C; средний молекулярный вес (определенный по вязкости или по конечным карбоксильным группам) равен 2240.

В аналогичном приборе осуществляют поликонденсацию 12,12 г адипиновой кислоты с 14,15 г декаметиленгликоля. Процесс проводят в токе азота при 180°C в течение 14 час.

Выход полидекаметиленадипината 99,2% от теорет.; т. пл. 75°C; средний молекулярный вес, определенный по вязкости, равен 4300, по конечным карбоксильным группам — 4080.

**Поликонденсация диадипината этиленгликоля [78].** В конденсационную пробирку загружают диадипинат этиленгликоля. Верхнее отверстие пробирки запаивают, а боковой отвод подключают к вакууму. Поликонденсацию проводят в вакууме 1—2 мм рт. ст. при 200°C в течение 6 час.

Получают полиэтиленадипинат с мол. весом 1440.

**Поликонденсация этиленгликоля с диэтилсебацинатом [10].** В конденсационную пробирку, снабженную трубкой для подачи азота, помещают диэтилсебацинат и этиленгликоль, взятые в соотношении 1 : 1,5 (моли), и 0,5% LiOH (от веса диэтилсебацината). Поликонденсацию

Условия проведения поликонденсации бис-(β-оксипропил)себагината

Катализатор *	Условия проведения поликонденсации						Мол. вес **
	~2 мм рт. ст.		~10 <sup>-1</sup> мм рт. ст.		~10 <sup>-4</sup> —10 <sup>-6</sup> мм рт.ст.		
	темпера- тура, °C	время, часы	темпера- тура, °C	время, часы	темпера- тура, °C	время, часы	
Без катализатора	200	12	—	—	—	—	5 000
LiOH	200	12	—	—	—	—	9 400
LiOH	200	32	200	15	200	27	40 000
LiOH	120—200	1	—	—	200	32	69 000 ***
	200	6					
LiOH	140—200	1	—	—	200	18	39 000 ***
	200	19					

\* Катализатор взят в количестве 0,5% от веса бис-(β-оксипропил)себагината.

\*\* Молекулярный вес полиэфира определен вискозиметрически и рассчитан по формуле  $Z_{\eta} = K\eta^x$  (при  $\eta = 350 \div 1100$ :  $K \cdot 10^4 = 4,21$ ;  $x = 0,69$ ; при  $\eta = 1600 \div 5500$ :  $K \cdot 10^4 = 5,06$ ,  $x = 0,664$ ), предложенной Батцлером и Вилотом [348] для полигексаметиленсебагината.

\*\*\* В процессе поликонденсации применялось перемешивание реакционной массы магнитной мешалкой.

проводят вначале в токе азота при постепенном подъеме температуры от 150 до 215°C в течение 20 час., после чего реакционную смесь нагревают 8 час. при 255°C. Затем трубку для подачи азота вынимают, верхнее отверстие конденсационной пробирки закрывают пробкой или запаивают и через боковой отвод подключают пробирку к вакууму.

Нагревание реакционной смеси в вакууме 2 мм рт. ст. продолжают в течение 30 час. при 255°C.

Получают полиэтиленсебагинат, приведенная вязкость которого в бензоле составляет 0,42 дЛ/г, что соответствует мол. весу ~13 000; т. пл. 77—78°C.

Поликонденсацию бис-(β-оксипропил)себагината [10, 43] проводили в запаиваемой конденсационной пробирке в вакууме.

В зависимости от условий поликонденсации получают полиэтиленсебагинат различного молекулярного веса (см. табл. 40). В некоторых случаях применяют перемешивание реакционной массы магнитной мешалкой.

**Поликонденсация этиленгликоля с динолеовой кислотой [85]. I.** Смесь 50,8 г динолеовой кислоты и 5,82 г этиленгликоля помещают в колбу, снабженную трубкой для подачи инертного газа и трубкой для отвода газов, и нагревают в атмосфере инертного газа, пропускаемого через реакционную смесь, в течение 24 час. при 100°C, 24 часа при 155—160°C и затем поднимают температуру в течение 150 час. до 195°C.

Получают полиэфир с мол. весом 6000.

II. Смесь 33,8 г динолеовой кислоты, 4,86 г этиленгликоля (30,5%-ный избыток) и 15 мг л-толуолсульфокислоты нагревают в токе очищенного азота. Поликонденсацию проводят в течение 18 дней при температуре 195°C.

Получают полиэфир с мол. весом 24 000, представляющий собой мягкий эластичный материал, растворимый в хлороформе при комнатной температуре.

**Поликонденсация этиленгликоля с диметилтерефталатом [86]. I.** В колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, трубкой для ввода азота и холодильником, загружают 197 г (1 моль) диметилтерефталата, 155 г (2,5 моля) этиленгликоля и небольшое количество ацетата цинка в качестве катализатора. Реакционную смесь нагревают в токе азота при 200°C в течение 3 час. Выделяющийся в процессе реакции метанол удаляют из сферы реакции. Затем реакционную смесь нагревают в вакууме 0,2—0,3 мм рт. ст. при 285°C 5 час., в течение которых происходит отгонка этиленгликоля. Периодически реакционную смесь перемешивают мешалкой, непрерывно пропуская азот.

Получают полиэтилтерефталат с мол. весом 2890; содержание в полимере карбоксильных групп составляет  $4,5 \cdot 10^{-6}$  экв/г, содержание гидроксильных групп  $688 \cdot 10^{-6}$  экв/г. Т. пл. 250—255°C [86].

II. В конденсационную пробирку загружают 1,8 г этиленгликоля, 3,8 г диметилтерефталата, взятых в соотношении 1,5 : 1 (моли), и 0,0095 г окиси свинца (0,25 от веса диметилтерефталата). Поликонденсацию проводят вначале в токе азота при следующем температурном режиме: 140—180°C — 1 час, 180°C — 0,5 часа, 190°C — 0,5 часа, 200°C — 2 часа, 220°C — 0,5 часа, 250°C — 1 час, 275°C — 0,5 часа. Затем боковой отвод пробирки подключают к вакууму и продолжают поликонденсацию в токе азота и вакууме ~2 мм рт. ст. при 200—250°C — 1 час и при 275°C — 4 часа.

Выход полиэфира количественный:  $\eta_{\text{пр}} = 0,65 \text{ дл/г}$  (в трикрезоле); т. пл. 254—256°C [10, 87].

III. В конденсационную пробирку помещают 15 г диметилтерефталата, 15 г этиленгликоля, 0,20% LiOH·H<sub>2</sub>O и 0,10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (от веса диметилтерефталата). Для удаления воздуха пробирку продувают чистым, сухим азотом и помещают ее в металлическую баню, нагретую до 150—160°C. Почти сразу же после расплавления диметилтерефталата начинается выделение метанола. Температуру бани постепенно повышают от 160 до 275°C, причем при температуре выше 200°C наряду с метанолом из реакционной смеси начинает отгоняться и избыточный этиленгликоль. Во избежание возгонки диметилтерефталата и преждевременной отгонки этиленгликоля температуру поднимают очень медленно (в течение 6—8 час.). При 275°C выделение метанола и этиленгликоля практически заканчивается. Затем реакционную массу нагревают при перемешивании в токе азота (скорость подачи азота 1 л/час) в вакууме 2 мм рт. ст. при 275°C в течение 8 час. По окончании реакции полимер охлаждают в атмосфере азота.

Получают полиэтилентерефталат с  $\eta_{\text{пр}} = 1,16 \text{ дл/г}$  (в трикрезоле при 20°C) [48].

Поликонденсация ди-(β-оксиэтил)терефталата [88]. 500 г ди-(β-оксиэтил)терефталата, 0,6 г NaOH и 0,3 г Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> помещают в конденсационный аппарат из нержавеющей стали, снабженный мешалкой и трубкой, подводящей азот на дно аппарата. Пропуская умеренный ток азота, нагревают аппарат до 275°C и выдерживают реакционную смесь при этой температуре в течение 10—12 час., при перемешивании и усиливающемся токе азота (под конец азот подается со скоростью 2—3 л/мин).

Полученный полиэфир имеет  $\eta_{\text{пр}} = 0,90 \text{ дл/г}$  (в трикрезоле). Полиэфир образует нити с разрывной длиной 41 км и выше.

Поликонденсация этиленгликоля с фталевым ангидридом [28]. 62 г (1 моль) этиленгликоля и 74 г (0,5 моля) фталевого ангидрида нагревают в течение 8 час. при 190°C под атмосферным давлением и затем 3 часа при 300°C в вакууме 3 мм рт. ст. Вязкий продукт обрабатывают в течение 20 мин. кипящей водой, растворяют в хлороформе, раствор фильтруют, осаждают полимер серным эфиром, отфильтровывают, растворяют в ацетоне, фильтруют, осаждают полимер водой, отфильтровывают и сушат при 160—170°C.

Получают твердый стекловидный полимер, который становится вязким при нагревании. Мол. вес ~5000. Полиэфир растворим в хлороформе, ацетоне, этилацетате, уксусной кислоте; не растворим в петролейном и серном эфирах, бензоле, спирте и воде.

Поликонденсация этиленгликоля с *транс*-гексагидротерефталевой кислотой [10,87]. В конденсационную пробирку загружают *транс*-гексагидротерефталевую кислоту и этиленгликоль, взятые в соотношении 1 : 5 (моли). Поликонденсацию проводят вначале в токе азота при следующем температурном режиме: 170°C — 1 час, 180°C — 1 час, 190°C — 1 час, 200°C — 2 часа, 260°C — 0,5 часа. Затем к реакционной смеси добавляют катализатор — 0,5% LiOH (от веса кислоты) и продолжают поликонденсацию в токе азота, в вакууме 1—2 мм рт. ст. при следующем режиме: 190°C — 2 часа, 210°C — 2 часа, 250°C — 8 час.

Выход полиэфира количественный,  $\eta_{\text{пр}} = 0,80 \text{ дл/г}$  (в трикрезоле).

Поликонденсация этиленгликоля с метиловым эфиром *n*-оксибензойной кислоты [89]. Смесь 15,2 г (0,1 моля) метилового эфира *n*-оксибензойной кислоты, 6,5 г этиленгликоля (0,15 моля) и катализатор [0,007 г Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 0,014 г Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O] нагревают при перемешивании в токе азота до 180—200°C с отгонкой из сферы реакции метанола. Через 4 часа получают продукт, состоящий в основном из этиленгликолевого эфира *n*-оксибензойной кислоты и катализатора. Эту смесь без предварительной очистки нагревают и выдерживают в течение 2 час. при 270—280°C, затем снижают в реакционной системе давление и продолжают реакцию при той же температуре еще 12 час.

Получают полиэфир с  $\eta_{\text{пр}} = 0,48$  (в 1%-ном растворе полимера в *o*-хлорфеноле); т. пл. 200—203°C.

Поликонденсация 4-(β-оксизтокси)метилового эфира бензойной кислоты [90]. 20 ч. 4-(β-оксизтокси)метилового эфира бензойной кислоты подвергают поликонденсации в присутствии 0,006 ч. этилмеркаптида цинка при следующем режиме: 0,5 часа при 250°C и давлении 70 мм рт. ст., 6 час. при 260°C и давлении 0,05 мм рт. ст. В процессе поликонденсации через реакционную смесь пропускают ток чистого азота.

Получают полиэфир с  $\eta_{\text{пр}} = 0,58$  (в смеси фенола с тетрахлорэтаном, взятых в соотношении 10 : 7 при 25°C); т. пл. 217—220°C.

Поликонденсация оксиэтилового эфира ванилиновой кислоты [91]. Оксиэтиловый эфир ванилиновой кислоты нагревают вначале в вакууме 12 мм рт. ст. при 250°C в течение 5,5 часа и затем 22 часа в вакууме 0,05 мм рт. ст. при 280°C.

Получают полиэфир с  $\eta_{\text{пр}} = 0,2$  (в *o*-хлорфеноле); т. пл. 230—235°C. Полимер не растворим в обычных растворителях, но легко растворяется в *m*-крезоле, *o*-хлорфеноле, в этансульфоновой кислоте.

Поликонденсация этиленгликоля с малеиновым ангидридом и 9,9-дипропионовой кислотой флуорена [92]. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, барботером и трубкой для отвода газов, помещают этиленгликоль, малеиновый ангидрид и 9,9-дипропионовую кислоту флуорена, взятые в соотношении 4 : 1 : 3 (моли). Поликонденсацию проводят в токе инертного газа (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) в течение 3 час. при 210—215°C.

Выход смешанного полиэфира 91,5% от теорет.; т. пл. 77°C; кислотное число 77 мг KOH/г; мол. вес 1955.

**Поликонденсация этиленгликоля, адипиновой кислоты и ди-(β-оксизтил)терефталата [93].** В конденсационную пробирку загружают этиленгликоль, адипиновую кислоту и ди-(β-оксизтил)терефталат, взятые в соотношении 1 : 0,5 : 0,5 (моли). Поликонденсацию проводят вначале в токе азота в течение 21 часа при постепенном подъеме температуры от 150 до 230° С и затем в вакууме ~ 2 мм рт. ст. в течение 28 час. при подъеме температуры от 160 до 260° С.

Получают смешанный полиэфир с  $\eta_{пр} = 0,30$  дл/г (в трикрезоле); т. пл. 103—127° С.

**Поликонденсация этиленгликоля, себаценовой кислоты и ди-(β-оксизтил)терефталата [93].** В конденсационную пробирку загружают этиленгликоль, себаценовую кислоту и ди-(β-оксизтил)терефталат, взятые в соотношении 1,2 : 0,6 : 0,4 (моли). Поликонденсацию проводят вначале в токе азота при постепенном подъеме температуры от 145 до 230° С в течение 29 час. и затем в вакууме ~ 2 мм рт. ст. при 165—250° С в течение 27 час.

Получают смешанный полиэфир с  $\eta_{пр} = 0,6$  дл/г (в трикрезоле).

**Поликонденсация этиленгликоля с диметилowymi эфирами себаценовой и терефталевой кислот [93].** В конденсационную пробирку загружают этиленгликоль, диметилвые эфиры себаценовой и терефталевой кислот, взятые в соотношении 3 : 0,5 : 0,5 (моли), и 0,5% LiOH (от веса диметилowych эфиров кислот). Поликонденсацию проводят в токе азота в течение 30 час. при постепенном повышении температуры от 170 до 250° С. Затем верхнее отверстие пробирки запаивают и продолжают поликонденсацию в вакууме ~ 2 мм рт. ст. при 200—260° С в течение 32 час.

Получают смешанный полиэфир с  $\eta = 1,0 \div 1,1$  дл/г (в трикрезоле); т. пл. 123—127° С.

**Поликонденсация этиленгликоля, терефталевой и себаценовой кислот [53].** Синтез смешанных полиэфиров этиленгликоля, терефталевой и себаценовой кислот осуществляют поликонденсацией предварительно полученных низкомолекулярных полиэтилентерефталата и полиэтиленсебаценоата.

**Синтез полиэтилентерефталата (ПЭТ).** В 3-литровую колбу, снабженную мешалкой и трубкой, соединенной с холодильником, загружают 1164 г (6 молей) димилтерефталата, 1116 г (18 молей) этиленгликоля, 0,2 г окиси свинца в качестве катализатора и нагревают реакционную смесь таким образом, чтобы из нее непрерывно отгонялся метанол до тех пор, пока его не выделится теоретическое количество. К концу реакции температуру быстро поднимают, отгоняют этиленгликоль (100 мл) и выливают расплав на эмалированный противень.

**Синтез полиэтилenseбаценоата (ПЭС).** В 3-литровую колбу, снабженную мешалкой и трубкой, соединенной с холодильником, загружают 1212 г (6 молей) себаценовой кислоты и 744 г (12 молей) этиленгликоля. Колбу нагревают на масляной бане при 180—200° С так, чтобы из реакционной смеси отгонялась вода. Реакцию продолжают до тех пор, пока кислотное число расплава будет практически равно нулю, а количество выделившейся воды близко к теоретическому.

**Синтез смешанных полиэфиров.** Смесь низкомолекулярных гомополиэфиров, взятых в определенном соотношении, загружают в 2-литровую колбу, снабженную мешалкой, трубкой для ввода инертного газа, трубкой, соединенной с холодильником и приемником. Колбу нагревают на масляной бане при 220—260° С при атмосферном давлении до прекращения отгона этиленгликоля. Затем давление в системе медленно понижают до 0,2—0,3 мм рт. ст. и продолжают поликонденсацию (при перемешивании реакционной смеси) до образования высоковязкого расплава, на что обычно требуется 6—10 час.

Характеристика полученных смешанных полиэфиров приведена в табл. 41.

Таблица 41

Характеристика смешанных полиэфиров этиленгликоля, терефталевой и себаценовой кислот

Исходное соотношение ПЭТ : ПЭС (моли)	$\eta_{пр}$ , дл/г **	Т. пл., °С **	Исходное соотношение ПЭТ : ПЭС (моли)	$\eta_{пр}$ , дл/г **	Т. пл., °С **
100 : 0	—	267	40 : 60	0,81	71
90 : 10	0,48	233			35
80 : 20	0,41	206	30 : 70	0,82	43
70 : 30	0,66	175	20 : 80	1,03	56
65 : 35	0,69	170	10 : 90	1,17	63
60 : 40	0,73	138	0 : 100	—	72
50 : 50	0,63	108			

\* Вязкость определена при 25° С для 0,5%-ного раствора полимера в смеси фенола и тетрахлорэтана, взятых в соотношении 60 : 40 (вес.%).

\*\* Температура плавления определена пенетрометрически.

**Поликонденсация этиленгликоля с димилтерефталатом и бутиловым эфиром оксипивалиновой кислоты [94].** 194 г димилтерефталата, 43 г бутилового эфира оксипивалиновой кислоты и 100 г этиленгликоля нагревают в атмосфере азота в течение 2 час. при 190—200° С в присутствии 0,15 г LiAl(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, растворенного в 5 мл этилового спирта. Выделяющиеся в процессе реакции бутанол и метанол удаляют из сферы реакции. Затем смесь нагревают в течение 4 час. при 260—270° С (последние 3 часа в вакууме 0,1 мм рт. ст.).



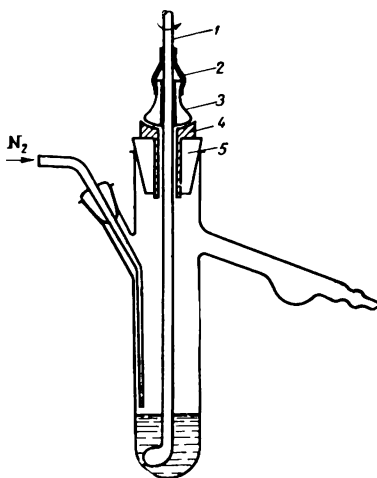
Получают полиэфир с  $\eta_{\text{пр}} = 0,82 \text{ дл/г}$  (в смеси фенола и тетрахлорэтана, взятых в соотношении 60 : 40, вес. %); т. пл. 240—244° С. Содержание в полиэфире связанной оксипивалиновой кислоты составляет 20% от суммы всех кислотных остатков.

**Поликонденсация этиленгликоля с диэтилгомопинатом и диэтил-4,4'-дифенилдикарбоксилатом** [95]. К 2,2 молям этиленгликоля добавляют смесь 0,5 моля диэтилгомопината и 0,5 моля диэтил-4,4'-дифенилдикарбоксилата и 0,02—0,025% (от общего веса мономеров) катализатора — смеси окиси свинца и ацетата кобальта, взятых в весовом соотношении 1 : 1. Вначале поликонденсацию проводят с отгонкой этанола в токе очищенного азота при 180° С в течение 4—7 час. Затем температуру реакции в течение часа поднимают до 275° С, выдерживают реакционную смесь при этой температуре 0,5 часа. В течение последующих 1—2 час. в системе понижают давление до 0,2—0,5 мм рт. ст. (температура 275° С) и нагревают реакционную смесь в этих условиях 4—6 час.

Получают полиэфир с  $[\eta] = 0,58 \text{ дл/г}$  (в смеси фенола и тетрахлорэтана, взятых в соотношении 40 : 60, вес. %); т. пл. 215° С.

**Рис. 135.** Прибор для получения полиэфиров в расплаве

1 — мешалка; 2 — резиновая трубка; 3 — сферический шлиф из фторопласта; 4 — сферический шлиф из нержавеющей стали; 5 — резиновая трубка



**Поликонденсация этиленгликоля с диметилизофталатом и диметилтерефталатом** [96]. Смесь 104 ч. диметилтерефталата, 12 ч. диметилизофталата и 92 ч. этиленгликоля нагревают до кипения в присутствии 0,116 ч. ацетата кальция. Реакция перэтерификации заканчивается через 2,5 часа, после чего добавляют 0,06 ч. фосфористой кислоты и 0,023 ч.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , удаляют избыток гликоля и нагревают реакционную смесь в течение 4 час. при 278° С в вакууме 0,3 мм рт. ст. Полученный полимер быстро охлаждают, выливая его в холодную воду.

$\eta_{\text{пр}} = 0,72 \text{ дл/г}$  (в 1%-ном растворе полимера в хлорфеноле, при 25° С).

**Поликонденсация триметиленгликоля с гексадекандикарбоновой кислотой** [97]. Получение  $\alpha$ -полиэфира. Низкомолекулярный полиэфир ( $\alpha$ -полиэфир) получают нагреванием гексадекантенилдикарбоновой кислоты с 10%-ным избытком триметиленгликоля в перегонной колбе при 180—200° С в течение 3 час. Затем остаток нагревают 6 час. при 200° С при давлении ниже 1 мм рт. ст.

Полученный полиэфир представляет собой очень вязкую жидкость, затвердевающую при охлаждении в твердую воскообразную массу. Полиэфир хорошо растворим в холодном хлороформе, горячем этилацетате, из которого выделяется при охлаждении в виде белого микрокристаллического порошка, имеющего т. пл. 75—76° С и мол. вес ~3300.

**Получение  $\omega$ -полиэфира.** 8,5 г перекристаллизованного  $\alpha$ -полиэфира помещают в молекулярный куб (описание которого приведено выше, см. стр. 204). Конденсатор в нем охлаждают водопроводной водой; между ртутным насосом и кубом помещают промежуточный приемник, охлаждаемый жидким воздухом. Молекулярный куб нагревают до 200° С; давление в системе измеряют по манометру Мак-Леода. Нагревание продолжают в течение суток. В продолжение первых двух суток нагревания на конденсаторе собирают 0,4 г дистиллята, затем остаток нагревают еще 5 суток. Дистиллят уже не образуется.

Полученный  $\omega$ -полиэфир имеет мол. вес 12 100.

**Поликонденсация триметиленгликоля с диметиловым эфиром *n*-фенилендиуксусной кислоты** [10, 39, 87]. В конденсационную пробирку загружают диметиловый эфир *n*-фенилендиуксусной кислоты, триметиленгликоль, взятые в соотношении 1 : 1,5 (моли) и 0,5% LiOH (от веса диметилового эфира *n*-фенилендиуксусной кислоты).

Поликонденсацию проводят при следующих условиях: а) нагревание реакционной смеси в токе азота при 170° С — 8 час., при 190° С — 2 часа, при 195° С — 5 час.; б) нагревание в токе азота в вакууме 1—2 мм рт. ст., до 190° С — 2 часа, при 195° С — 15 час.

Выход полиэфира количественный;  $\eta_{\text{пр}} = 0,66 \text{ дл/г}$  (в трикрезоле); т. пл. 54—58° С.

**Поликонденсация пропиленгликоля (или гексаметиленгликоля *d*- или *d, l*-3-метилгексанола-1,6) с диметилтерефталатом [12].** В прибор, изображенный на рис. 135, загружают 1 моль диметилтерефталата, 1,5 моля гликоля и 0,25% (от веса реакционной смеси) ацетата свинца. Смесь расплавляют и при работающей мешалке с вакуумным затвором из фторопласта нагревают на металлической бане в токе азота. В течение первых 10 час. в металлической бане поддерживают температуру 160—170°C; затем в течение 2 час. температуру поднимают до 190°C. Затем прекращают подачу азота, прибор через отводную трубку подключают к вакууму 1—2 мм рт. ст. Нагревание в вакууме продолжают в течение 8 час. (2 часа при 190°C, 2 часа при 210°C, 4 часа при 240—250°C).

Получают полиэфир с  $\eta_{\text{пр}} = 1,0 \div 1,8$  дл/г (в трикрезоле).

**Поликонденсация тетраметиленгликоля с диметилсебацнатом [79].** Смесь 4,95 г (0,055 моля) тетраметиленгликоля, 11,50 г (0,050 моля) диметилсебацната, 0,1 г окиси свинца и 0,1 г ди-трет.-бутилгидрохинона нагревают при 172°C 2 часа в токе азота при атмосферном давлении. Затем давление в системе медленно снижают в течение 4 час. до 0,05 мм рт. ст., поднимают в течение 4 час. температуру до 215°C. (Реакция может быть оставлена при этой температуре на ночь.) Полученный полимер охлаждают в атмосфере азота.

Выход полимера близок к количественному (12—13 г);  $\eta_{\text{пр}} = 1,0$  дл/г (в хлороформе, при 25°C); т. пл. 60—65°C.

**Поликонденсация тетраметиленгликоля с тиодивалерьяновой кислотой [98].** В конденсационную пробирку загружают тиодивалерьяновую кислоту и тетраметиленгликоль в эквимолекулярном соотношении. Поликонденсацию проводят аналогично по методике, описанной для синтеза полидекаметиленоксалата (см. стр. 223).

Выход полиэфира количественный;  $\eta_{\text{пр}} = 0,38$  дл/г (в бензоле), т. пл. 44—46°C.

**Поликонденсация 2-бутендиола-1,4 с фумаровой кислотой [99].** Смесь 11,6 г фумаровой кислоты, 8,5 мл бутендиола и 0,8 г *n*-толуолсульфокислоты в 75 мл диоксана нагревают с обратным холодильником в течение 13 час. Растворитель отгоняют в вакууме.

Получают каучукоподобный полимер, нерастворимый в органических растворителях, набухающий в диметилформамиде и ацетоне. Выход полиэфира 79% от теорет.

**Поликонденсация 2-бутиндиола-1,4 с янтарным, малеиновым и фталевым ангидридами [100].** Смесь 5 г янтарного ангидрида, 4,3 г бутиндиола и 0,01 г *n*-толуолсульфокислоты нагревают, перемешивая, при 115—120°C в течение 10 мин. Гомогенный расплав выдерживают 45 мин. при 75—85°C. По окончании реакции реакционную массу растворяют в ацетоне и осаждают полиэфир петролейным эфиром.

Выпадает полиэфир черного цвета с т. пл. 92—98°C; мол. вес 1800.

Аналогично осуществляют поликонденсацию бутиндиола с фталевым и малеиновым ангидридами. В первом случае получают полиэфир с выходом 70,5% от теорет.; мол. вес ~750; т. пл. 60—62°C. Во втором случае выход полиэфира составляет 60% от теорет.; мол. вес 910; т. пл. 130—132°C.

**Поликонденсация 2-бутиндиола-1,4 с себациновой кислотой [101].** Смесь 4,95 г 2-бутиндиола-1,4 и 10,1 г себациновой кислоты нагревают при 172°C в токе азота при атмосферном давлении в течение 2 час. и затем в вакууме 0,04 мм рт. ст. в течение 18 час. Полимер очищают переосаждением его ацетоном из раствора в хлороформе.

Получают полиэфир с  $[\eta] = 0,19$  дл/г (в хлороформе); т. пл. 51—53°C.

**Поликонденсация пентаметиленгликоля с дибутиловым эфиром 4,4'-сульфонилдипбензойной кислоты и диметилсукцинатом [102].** Смесь 83,7 г дибутилового эфира 4,4'-сульфонилдипбензойной кислоты, 5,84 г диметилсукцината и 49,47 г пентаметиленгликоля нагревают в атмосфере азота до 195°C и вводят 16 капель 2%-ного раствора Na, Ti-бутилата в бутаноле. В течение 1 часа 20 мин. поддерживают температуру реакции 195—200°C, после чего ее повышают до 270°C и в течение 27 мин. отгоняют непрореагировавший пентаметиленгликоль. Давление в аппарате понижают в течение 5 мин. до 1,5 мм рт. ст., а затем в течение 2 мин. — до 0,5 мм рт. ст.

После заполнения системы азотом образовавшийся расплавленный форполимер сразу выливают в 500 мл холодной воды, где он затвердевает в стеклянную массу, которую подвергают тонкому измельчению. После сушки в вакууме в течение 12 час. при 50°C форполимер ( $[\eta] = 0,17$ ) измельчают до частиц 40—70 меш и помещают в стеклянную трубку диаметром 22 мм в количестве, необходимом для образования на алюминиевой фольге слоя толщиной 2 мм. Затем через трубку пропускают азот в количестве 25 мл/мин на 1 г форполимера. Содержимое трубки нагревают 23 мин. до 220°C и затем 45 мин. при этой же температуре.

Получают полимер с  $[\eta] = 0,99$ .

**Поликонденсация гексаметиленгликоля с пимелиновой кислотой [16].** В конденсационную пробирку загружают эквимолекулярную смесь пимелиновой кислоты и гексаметиленгликоля. Поликонденсацию проводят в токе азота, нагревая вначале реакционную смесь при 170°C — 10 час., при 190°C — 2 часа, а затем в вакууме ~2 мм рт. ст. при 190°C — 2 часа, при 210°C — 2 часа, при 250°C — 10 час.

Выход полиэфира количественный; мол. вес ~4700 (определен вискозиметрически); т. пл. 52—55°C.

**Поликонденсация гексаметиленгликоля с себациновой кислотой [9].** В конденсационную пробирку, снабженную трубкой для подачи азота, загружают в эквимолекулярном соотношении гексаметиленгликоль и себациновую кислоту. Поликонденсацию проводят в токе азота при 200°C.

Выход полиэфира после 9 час. реакции составляет  $\sim 96\%$ ; мол. вес  $\sim 3500$  (определен по вязкости).

Прогревание полученного полиэфира в течение 2 час. при  $260^\circ\text{C}$  в вакууме 1,5—2 мм рт. ст. позволяет увеличить молекулярный вес полиэфира приблизительно до 5500.

**Поликонденсация гексаметиленгликоля (или дикаметиленгликоля) с диметилтерефталатом** [10, 37, 87]. В конденсационную пробирку загружают диметилтерефталат и гексаметиленгликоль, взятые в соотношении 1 : 1,5 (моли). В качестве катализатора используют окись свинца в количестве 0,25% от веса диметилтерефталата.

Поликонденсацию проводят в токе азота вначале при  $170^\circ\text{C}$  — 10 час., при  $190^\circ\text{C}$  — 2 часа. Затем в токе азота и в вакууме 1—2 мм рт. ст. реакционную смесь нагревают при следующем температурном режиме:  $190^\circ\text{C}$  — 2 часа,  $210^\circ\text{C}$  — 2 часа,  $250^\circ\text{C}$  — 8 час.

Выход полиэфира количественный;  $\eta_{\text{пр}} = 0,90$  дл/г (в трикрезоле); т. пл. 148—154° С.

В аналогичных условиях осуществляют поликонденсацию диметилтерефталата с декаметиленгликолем. Выход полимера количественный;  $\eta_{\text{пр}} = 1,08$  дл/г (в трикрезоле); т. пл. 123—127° С.

**Поликонденсация декаметиленгликоля с диэтилоксалатом [16], сульфонилдивалерьяновой [20] и дигликолевой [21] кислотами.** В конденсационную пробирку загружают эквимолекулярную смесь диэтилоксалата и декаметиленгликоля. Поликонденсацию вначале проводят в токе азота при следующем температурном режиме:  $100^\circ\text{C}$  — 6 час.,  $120^\circ\text{C}$  — 2 часа,  $140^\circ\text{C}$  — 4 часа,  $170^\circ\text{C}$  — 8 час. Затем азот выключают, верхнее отверстие пробирки запаивают и, подключив ее через боковой отвод к вакууму, продолжают поликонденсацию в вакууме  $\sim 2$  мм рт. ст. при следующих условиях:  $170^\circ\text{C}$  — 5 час.,  $200^\circ\text{C}$  — 6 час.,  $210^\circ\text{C}$  — 1 час,  $220^\circ\text{C}$  — 1,5 часа,  $230^\circ\text{C}$  — 2 часа,  $240^\circ\text{C}$  — 1 час.

Получают полиэфир с мол. весом  $\sim 2600$  (определен вискозиметрически); т. пл. 76—79° С.

В аналогичных условиях осуществляют поликонденсацию декаметиленгликоля с сульфонилдивалерьяновой и дигликолевой кислотами. В первом случае получают полиэфир с мол. весом  $\sim 5700$  и т. пл. 98—101°С; во втором случае — полиэфир с мол. весом  $\sim 7800$  и т. пл. 61—64° С.

**Поликонденсация декаметиленгликоля с цис-гексагидротерефталевой кислотой** [10, 87]. В трехгорлую колбу, снабженную трубкой для подачи азота, капельной воронкой и холодильником, загружают 1,0 г цис-гексагидротерефталевой кислоты и 1,01 г декаметиленгликоля. Поликонденсацию проводят в токе азота. Вначале реакционную смесь нагревают 7 час. при  $120^\circ\text{C}$ , после чего к ней добавляют небольшое количество *n*-толуолсульфокислоты и продолжают нагрев при  $120^\circ\text{C}$  еще 6 час. Затем к реакционной смеси через капельную воронку добавляют 10 мл толуола и порциями оставшееся количество катализатора (общее количество *n*-толуолсульфокислоты составляет 1% от веса исходных). Поликонденсацию продолжают 2 часа при температуре кипения толуола без отгона растворителя. Затем поликонденсацию проводят 25 час. с отгонкой растворителя и его азеотропа с водой. Отгоняющийся растворитель компенсируют добавлением к реакционной смеси свежих порций толуола. По окончании реакции полимер выделяют из раствора в толуоле петролейным эфиром.

Получают полиэфир с  $\eta_{\text{пр}} = 0,32$  дл/г (в бензоле); мол. вес 16 000 (определен изопиестическим методом); т. пл. 78—80° С.

**Поликонденсация эйкозаметиленгликоля с себациновой кислотой** [14]. В конденсационную пробирку помещают 1,93 г эйкозаметиленгликоля и 3 г себациновой кислоты. Поликонденсацию вначале проводят при  $190^\circ\text{C}$  в течение 12 час., пропуская через реакционную смесь ток азота. Затем азот выключают, наглухо закрывают верхнее отверстие пробирки и, присоединив ее через боковой отвод к вакууму, продолжают нагревание в вакууме 2—3 мм рт. ст. сначала при  $210^\circ\text{C}$  в течение 5 час., затем при  $255^\circ\text{C}$  в течение 18 час.

Выход полиэйкозаметиленсебацината количественный;  $\eta_{\text{пр}} = 0,35$  дл/г (в трикрезоле); т. пл. 87—92° С.

**Поликонденсация эйкозаметиленгликоля с диметилтерефталатом** [87]. В конденсационную пробирку загружают диметилтерефталат и эйкозаметиленгликоль, взятые в соотношении 1,2 : 1 (моли), и 0,25% адипината калия (от веса эйкозаметиленгликоля) в качестве катализатора.

Реакционную смесь нагревают в токе азота при следующем температурном режиме:  $140^\circ\text{C}$  — 1 час,  $180^\circ\text{C}$  — 0,5 часа,  $190^\circ\text{C}$  — 0,5 часа,  $200^\circ\text{C}$  — 2 часа,  $220^\circ\text{C}$  — 0,5 часа,  $250^\circ\text{C}$  — 1 час,  $275^\circ\text{C}$  — 0,5 часа. Затем боковой отвод конденсационной пробирки подключают к вакууму и продолжают поликонденсацию в токе азота и в вакууме 1—2 мм рт. ст. при следующем режиме:  $200^\circ\text{C}$  — 1 час,  $275^\circ\text{C}$  — 4 часа.

Выход полимера количественный;  $\eta_{\text{пр}} = 0,52$  дл/г (в трикрезоле); т. пл. 108—113°С.

**Поликонденсация эйкозаметиленгликоля с транс-гексагидротерефталевой кислотой** [10, 87]. Поликонденсацию транс-гексагидротерефталевой кислоты с эйкозаметиленгликолем осуществляют в конденсационной пробирке. Исходные вещества берут в эквимолекулярном соотношении. Реакционную смесь нагревают вначале в токе азота при  $180^\circ\text{C}$  — 4 часа, при  $190^\circ\text{C}$  — 24 часа и затем в токе азота и в вакууме  $\sim 1$ —2 мм рт. ст. при следующем режиме:  $190^\circ\text{C}$  — 2 часа,  $210^\circ\text{C}$  — 2 часа,  $250^\circ\text{C}$  — 8 час.

Выход полиэфира количественный;  $\eta_{\text{пр}} = 0,80$  дл/г (в трикрезоле); т. пл. 102—105° С.

**Поликонденсация *транс*-хинита с себациновой кислотой [10,25].** В трехгорлую колбу, снабженную трубкой для подачи азота, холодильником и капельной воронкой, загружают 2 г *транс*-хинита и 3,41 г себациновой кислоты. Реакционную смесь нагревают в токе азота 7 час. при 150°С, добавляют к ней 0,0005 г *n*-толуолсульфокислоты и продолжают нагрев при 155°С в течение 7 час. Затем в колбу добавляют 20 мл *n*-ксилола. Поликонденсацию проводят в течение 46 час. при температуре кипения раствора первые два часа без отгона растворителя, последующие с медленным отгоном растворителя. В течение первых двух часов к реакционной смеси небольшими порциями добавляют 0,0578 г *n*-толуолсульфокислоты. По окончании реакции полученный полиэфир выделяют из его раствора в *n*-ксилоле петролевым эфиром, отфильтровывают, растворяют в *n*-ксилоле, повторно переосаждают петролевым эфиром, отфильтровывают, промывают петролевым эфиром и сушат.

Выход полиэфира ~3,5 г;  $\eta_{\text{пр}} = 0,52 \text{ дл/г}$  (в хлороформе), что соответствует мол. весу 10 500 (молекулярный вес рассчитан по формуле  $Z_n = 2,15 \cdot 10^{-4} n^{0,86}$  [240]); т. пл. 141—144°С.

**Поликонденсация 1,4-циклогександикарбинола с диметилтерефталатом [79].** Смесь 25,0 г (0,148 моля) 1,4-циклогександикарбинола, 13 г (0,067 моля) диметилтерефталата и 0,02 г тетраизопропилтитаната нагревают в токе азота 3 часа при 197°С и 15 мин. при 220°С. Затем нагревание продолжают в течение 3 час. при 283°С, постепенно в течение первых 15 мин. снижая давление в системе до 0,2 мм рт. ст.

Получают полиэфир с  $\eta_{\text{лн}}$  в смеси тетрахлорэтана и фенола (40 : 60 вес. %) при 30°С ~0,5—0,6 дл/г и т. пл. ~285—290°С. Полиэфир растворим в серной кислоте и горячем о-дихлорбензоле.

**Поликонденсация *n*-ксилиленгликоля с азелаиновой кислотой [22].** В конденсационную пробирку загружают в эквимолекулярном соотношении *n*-ксилиленгликоль и азелаиновую кислоту. Условия проведения поликонденсации аналогичны условиям, описанным для поликонденсации *n*-ксилиленгликоля с диэтиловым эфиром гексадекандикарбоновой кислоты.

Выход полиэфира количественный;  $\eta_{\text{пр}} = 0,57 \text{ дл/г}$  (в трикрезоле); т. пл. 74—79°С.

**Поликонденсация *n*-ксилиленгликоля с диэтиловым эфиром гексадекандикарбоновой кислоты [22].** В конденсационную пробирку загружают эквимолекулярное количество *n*-ксилиленгликоля и диэтилового эфира гексадекандикарбоновой кислоты. В качестве катализатора используют LiOH в количестве 0,5% (от веса исходного эфира).

Поликонденсацию проводят вначале в токе азота при следующем температурном режиме: 170°С — 8 час., 190°С — 2 часа, 210°С — 2 часа, затем нагревание продолжают в вакууме ~1—2 мм рт. ст.: при 190°С — 2 часа, при 210°С — 2 часа и при 250°С — 7 час.

Выход полиэфира количественный;  $\eta_{\text{пр}} = 0,47 \text{ дл/г}$  (в трикрезоле); т. пл. 90—91°С.

**Поликонденсация *n*-ксилиленгликоля с окисью бис-(*n*-карбоксифенил)метилфосфина [10,103].** В конденсационную пробирку в эквимолекулярном соотношении загружают окись бис-(*n*-карбоксифенил)метилфосфина и *n*-ксилиленгликоль. Поликонденсацию проводят в токе азота при постепенном подъеме температуры от 170° до 230°С в течение 6 час. Затем к реакционной смеси добавляют 1% *n*-толуолсульфокислоты (от веса окиси бис-(*n*-карбоксифенил)метилфосфина) и продолжают процесс вначале в токе азота при 230°С — 2 часа и при 250°С — 3 часа, затем в вакууме 1—2 мм рт. ст. при 190°С — 2 часа, при 210°С — 2 часа, при 250°С — 2 часа.

Выход полиэфира количественный;  $\eta_{\text{пр}} = 0,2 \text{ дл/г}$  (в трикрезоле); мол. вес 15 600 (определен изопиестическим методом); т. пл. 140—145°С.

**Поликонденсация диацетата гидрохинона с себациновой кислотой [79].** Смесь 9,70 г (0,05 моля) диацетата гидрохинона, 10,10 г (0,05 моля) себациновой кислоты и 0,03 г моногидрата *n*-толуолсульфокислоты нагревают в токе азота при постепенном повышении температуры от 180 до 230°С в течение, по крайней мере, 30 мин. При этом из сферы реакции отгоняется уксусная кислота. Затем температуру реакции поднимают в течение 45 мин. до 280°С, при постепенном (~10 мин.) уменьшении давления до ~0,3 мм рт. ст. Реакционную смесь в этом вакууме при 280°С выдерживают 45 мин., пропуская через расплав медленный ток азота.

Получают полиэфир с  $\eta_{\text{лн}} = 0,5—0,6 \text{ дл/г}$  (в *m*-крезоле при 30°С); т. пл. ~170°С.

**Поликонденсация 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана (диана) с дифенилкарбонатом [104, 105].** Смесь 456 г диана, 460 г дифенилкарбоната, 0,008 г литий-гидрида помещают в круглодонный реактор, снабженный мешалкой, холодильником, и расплавляют в атмосфере азота при 110—150°С. Выделяющийся в результате поликонденсации фенол удаляют из сферы реакции нагреванием реакционной смеси в вакууме 20 мм рт. ст. при повышении температуры до 210°С. Затем давление в системе уменьшают до 0,2 мм рт. ст., а температуру в течение часа поднимают до 250°С, а затем в течение 2 час. до 280°С. В конце поликонденсации катализатор нейтрализуют добавлением 0,05 г диметилсульфата и отгоняют избыток нейтрализующего агента.

Полученный полимер представляет собой почти бесцветный, очень вязкий расплав, затвердевающий в прозрачное вещество. Относительная вязкость полиэфира,  $\eta_{\text{вн}} = 1,32$  (в 0,5%-ном растворе в метилхлориде при 20°С).

**Поликонденсация 1,4-ди-( $\beta$ -оксипропокс)бензола с фумаровой кислотой [106].** В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, трубкой для ввода инертного газа, ловушкой для выделяющейся в процессе поликонденсации воды и обратным холодильником, помещают 22,6 г

1,4-ди-(β-оксипропокси)бензола, 11,6 г фумаровой кислоты и 0,002 г гидрохинона. Поликонденсацию проводят в расплаве, в токе азота при температуре 220—230°C до тех пор, пока кислотное число реакционной смеси не будет равно ~20 мг КОН/г.

Выход полиэфира 26 г, или 87% от теорет. Полиэфир представляет собой прозрачную смолу, слегка желтого цвета, с т. пл. 51—56°C, хорошо растворимую в органических растворителях и ненасыщенных мономеров.

**Поликонденсация 1,3-ди-(β-оксипропокси)бензола с фумаровой и адипиновой кислотами** [106]. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, трубкой для ввода инертного газа, ловушкой для сбора выделяющейся в процессе поликонденсации воды, помещают 38,7 г 1,3-ди-(β-оксипропокси)бензола, 16,2 г фумаровой кислоты, 8,2 г адипиновой кислоты и 0,002 г гидрохинона. Поликонденсацию проводят в расплаве в токе азота при 220—230°C до тех пор, пока кислотное число реакционной смеси не будет равно ~20 мг КОН/г.

Выход полиэфира 48,5 г, или 90% от теорет. Полиэфир представляет собой прозрачную смолу с т. пл. 46—50°C, хорошо растворимую в различных органических растворителях и ненасыщенных мономеров.

**Поликонденсация 4,4'-ди-(β-оксиэтоксифенил)-2,2-пропана с фумаровой кислотой** [106]. 4,4'-Ди-(β-оксиэтоксифенил)-2,2-пропан и фумаровую кислоту в эквимолекулярном соотношении загружают в конденсационную пробирку. Поликонденсацию проводят в расплаве в токе аргона при 200°C в течение 6 час.

Молекулярный вес полученного полиэфира равен 4000 (определен по концевым группам); т. пл. 70—77°C.

## ПОЛИАМИДИРОВАНИЕ

Полиамидирование является одной из разновидностей реакции поликонденсации. Как и полиэстерификация, этот процесс может быть осуществлен в нескольких вариантах, которые зависят от природы функциональных групп исходных веществ, а также от их распределения [107].

Исходные вещества для получения полиамидов должны иметь в своем составе группы, образующие амидные связи в молекуле полиамида. Такими группами являются аминогруппа и карбоксильная группа или ее производные: ангидрид, сложный эфир, амид и т. п.

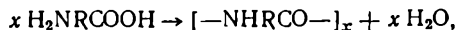
В зависимости от строения исходных веществ процесс равновесного полиамидирования может быть осуществлен при помощи поликонденсации в различных вариантах:

- 1) прямое амидирование;
- 2) переамидирование (аминолиз, ацидолиз, амидолиз).

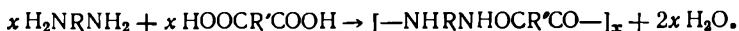
Рассмотрим различные варианты реакций, применяемых для получения полиамидов равновесной поликонденсацией.

1. Реакция прямого амидирования представляет собой взаимодействие аминогрупп с карбоксильными группами, сопровождающееся выделением воды. Ниже приведены примеры этой реакции образования полиамидов.

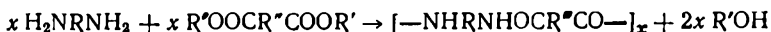
Наиболее широко исследована реакция аминогрупп с карбоксильными группами, которые могут входить в состав одной молекулы (у аминокислот) [108—126]:



или в состав различных молекул (реакция диаминов с дикарбоновыми кислотами) [73, 121—123, 127—142]



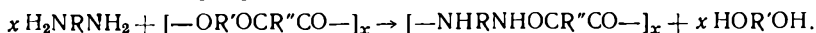
2. Реакция переамидирования происходит при взаимодействии различных производных дикарбоновых кислот с производными диаминов. В этом случае выделяется спирт, кислота или амид монокарбоновой кислоты. Так, полиамиды легко образуются при взаимодействии эфиров дикарбоновых кислот с диаминами [143]:



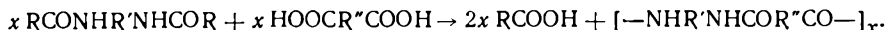
или же из эфиров аминокислот [143]:



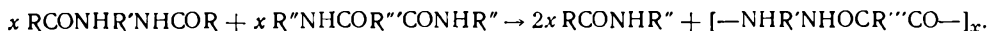
Такого типа реакцию можно осуществить, исходя даже из полиэфиров, так как они легко образуют полиамиды при нагревании с диаминами [144]:



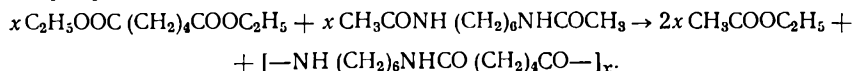
Ацильные производные диаминов могут реагировать с дикарбоновыми кислотами с отщеплением летучей монокарбоновой кислоты и с образованием полиамидов [46]:



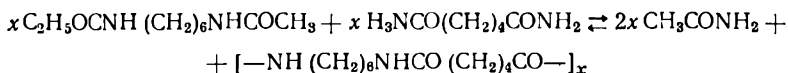
Наконец, взаимодействие амида диамина и монокарбоновой кислоты с амидом дикарбоновой кислоты и моноамина, очевидно, также может привести к образованию полиамида в результате реакции амидолиза:



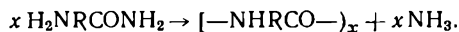
При реакции сложных эфиров дикарбоновых кислот с алкилендиамидами также образуются полиамиды [46]:



Полиамиды образуются и при нагревании амидов дикарбоновых кислот с алкилендиамидами [145]:



или из амидов аминокислот с выделением аммиака [146]:



Теми же способами, которые применяют для получения однородных полиамидов, могут быть получены и смешанные полиамиды. Для этого в реакции поликонденсации используются смеси исходных веществ (несколько дикарбоновых кислот или их производных, несколько диаминов и т. д.) [147—167]. Смешанные полиамиды, как было уже отмечено выше, могут быть получены и посредством межцепного обмена: при совместном нагревании полиамидов различного строения [168—175]. В табл. IV—VI приведены некоторые из однородных и смешанных полиамидов, описанные в литературе.

### Методики получения полиамидов

Как было отмечено выше, молекулярный вес полиамидов, получаемых в результате поликонденсации диаминов с дикарбоновыми кислотами, часто заметно уменьшается при нарушении эквивалентности соотношения исходных веществ. Наиболее простым и надежным способом применения исходных веществ в эквимолекулярном соотношении является предварительное приготовление из них средних солей [176].

Условия получения солей зависят как от растворимости исходных кислоты и диамина, так и от растворимости образующейся соли. Очень часто для приготовления солей кислоту растворяют при нагревании в 80%-ном этаноле. К горячему раствору осторожно, при перемешивании, чтобы избежать вспенивания, добавляют эквивалентное количество диамина (и еще 5% избытка) в твердом состоянии или в виде раствора в 80%-ном этаноле. Кипящий раствор соли быстро фильтруют через стеклянный фильтр и дают раствору охладиться. Выпавшую соль отфильтровывают, перекристаллизуют из 80%-ного этанола, промывают на фильтре 96%-ным этанолом, тщательно отсасывают и сушат на воздухе.

При продолжительном промывании наблюдается экстрагирование диамина, и соль получается кислой. Возможно более полно отсасывать соль необходимо для удаления промывного спирта, так как в присутствии спирта при вы-

сушивании соль окисляется на воздухе. Так же очень легко окисляются и спиртовые растворы солей, поэтому их не рекомендуется оставлять на длительное время.

При применении более разбавленного спирта увеличиваются потери соли, которая лучше растворима в воде, чем в спирте. Употребление же 96%-ного этанола часто приводит к получению окрашенной соли. Данная методика приготовления солей была, в частности, с успехом использована для приготовления гексаметилендиаммонийадипината, -себацината, -азелаината и некоторых других солей [151, 176].

При получении солей нерастворимых кислот (например, терефталевой или изофталевой) кислоту добавляют при перемешивании и нагревании к раствору диамин; при этом постепенно, по мере образования соли, происходит растворение кислоты. Необходимым условием проведения этого процесса является полное растворение кислоты до кристаллизации соли [176].

В зависимости от растворимости солей меняются количество растворителя и условия кристаллизации.

Несмотря на более удобное использование в реакции поликонденсации солей, подчас приходится осуществлять поликонденсацию непосредственно из кислот и диаминов. Например, при использовании слабоосновных диаминов, с которыми не удается успешно получить соли, а также в том случае, если соли имеют очень высокие температуры плавления [176].

Ниже мы приведем методики синтеза полиамидов реакцией полиамидирования.

**Поликонденсация 6-аминокапроновой кислоты [177].** 6-Аминокапроновую кислоту нагревают в колбе Кляйзена емкостью 125 мл в течение 0,5 часа при 225—230° С при обычном давлении в атмосфере азота<sup>1</sup>. Нагревание продолжают 4 часа при 225—230° С и 1 мм рт. ст. Поликонденсацию заканчивают нагреванием реакционной массы в течение 15 мин. в вакууме при 250° С.

Полученный полимер представляет собой светло-серый, роговидный продукт с т. пл. 205° С. Он легко прядется и вытягивается на холоду (482%) в блестящие нити, с пределом прочности на разрыв 5,8 г/дене.

**Поликонденсация этилового эфира 6-аминокапроновой кислоты [177].** 7,2 г этилового эфира 6-аминокапроновой кислоты нагревают при 170—180° С в течение 4—5 час. в токе азота. Собирают 1,5 г спиртового дистиллята (или 72% от теорет. количества). Остаток нагревают при 220—240° С в течение 18 час. при уменьшенном давлении.

Получают 2 г сублимата (39%-ный выход), идентифицированного как капролактамы. Остаточный полимер слегка окрашен и плавится при 205° С. Он легко прядется при 230° С в волокна, которые обладают хорошей прочностью после холодной вытяжки.

**Поликонденсация N-формил-6-аминокапроновой кислоты [177].** 10 г N-формил-6-аминокапроновой кислоты нагревают в следующих условиях: 0,5 часа при 218° С; 0,5 часа при 255° С; 1 час при 287° С; 0,2 часа при 287° С и 20 мм рт. ст.

Полученный полиамид плавится при 205—210° С;  $[\eta] = 0,94$ ; способен к волокнообразованию.

**Поликонденсация этилового эфира 9-аминононановой кислоты [177].** 5,5 г этилового эфира 9-аминононановой кислоты нагревают при атмосферном давлении при 205—210° С в течение 4 час. При этом отгоняется 1 г этанола. Вязкий полимер затем нагревают в течение 3 час. при 210—220° С в вакууме 14 мм рт. ст.

Получают 4 г светлого, твердого, роговидного полимера; т. пл. 195—198° С; плотность 1,067.

**Поликонденсация 10-аминокаприновой кислоты [177].** 6 г 10-аминокаприновой кислоты нагревают 2 часа в открытой трубке в атмосфере азота при 255° С.

Получают полимер с  $[\eta] = 0,89$  и т. пл. 175—177° С; хорошо прядется в волокна.

**Поликонденсация нитрила 10-аминокаприновой кислоты [177].** 10 г нитрила 10-аминокаприновой кислоты, 8 мл фенола и 6,5 мл воды помещают в трубку, которую продувают азотом и эвакуируют. Запаянную трубку и ее содержимое нагревают в течение 32 час. при 215—225° С. Затем трубку открывают и содержимое нагревают при 255° С в течение 1 часа в токе азота и затем в течение 4 час. при 255° С при уменьшенном давлении.

Полученный полиамид плавится при 170° С;  $[\eta] = 0,59$ ; способен к волокнообразованию.

**Поликонденсация 11-амиоундекановой кислоты [79].** 25 г 11-амиоундекановой кислоты загружают в трехгорлую колбу емкостью 200 мл, снабженную лопастной мешалкой из нержавеющей стали, насадкой Кляйзена для отгона воды и вводом для азота. Поликонденсацию проводят в токе азота при 220° С в течение 10 час.

<sup>1</sup> Инертный газ (азот, аргон) должен быть сухим и свободным от кислорода.

Полиамид получают с количественным выходом.  $\eta_{\text{пл}} = 0,6 \div 0,7 \text{ дл/г}$  (в *м*-крезоле) при 35° С; т. пл. 185—190°С.

Поликонденсация этилового эфира 17-аминогептадекановой кислоты [177]. 5 г аминоэфира нагревают в течение 3 час. при 170—200° С при атмосферном давлении в азоте и при 225—230° С в течение 20 час. при 1 мм рт. ст.

Полученный полимер, плавящийся при температуре 147—150° С, прядется в волокна, которые после холодной вытяжки имеют прочность на разрыв 1,4 г/денье.

Поликонденсация *цис*- $\sigma$ -(3-аминоциклогексил)масляной кислоты [178]. Поликонденсацию аминокислоты проводят в токе азота при постепенном подъеме температуры от 230 до 270° С в течение 1 часа 15 мин. Затем нагревание продолжают еще 5 час. при 270° С.

Получают полиамид с т. пл. 300—305° С;  $\eta_{\text{уд}} = 0,73$  (0,5%-ный раствор полиамида в *м*-крезоле при 20°С). Из расплава полимер образует прочные эластичные волокна.

Поликонденсация пентаметилendiамина с себаценовой кислотой [179]. Приготовление соли. К 2350 мл бутанола, содержащего 510 г себаценовой кислоты, добавляют 272 г (5%-ный избыток) пентаметилendiамина. Смесь нагревают при кипении до полного растворения и охлаждают. Выпавший кристаллический продукт отфильтровывают и промывают ацетоном.

Выход соли 94% от теорет., т. пл. 129° С; соль растворима в воде, этаноле и горячем бутаноле, не растворима в ацетоне, эфире, углеводородах; рН 7,5.

Поликонденсация соли. Смесь 150 г соли пентаметилendiамина и себаценовой кислоты, 2,49 г (2,5%-ный избыток) себаценовой кислоты и 152 г безводного ксилола помещают в колбу, снабженную обратным холодильником, трубкой для подачи азота, термометром и вискозиметром. Смесь нагревают при атмосферном давлении при 218° С (в парах кипящего нафталина) до тех пор, пока вязкость горячего раствора не увеличится с 0,1 до 2,4 пуаза (~6,5 час.). Вязкий раствор постепенно при перемешивании вливают в большой объем этанола. При этом осаждается белый порошкообразный полимер, который отделяют, промывают этанолом и сушат.

Получают полиамид с  $[\eta] = 0,65$  (в растворе *м*-крезола); т. пл. ~190° С.

Поликонденсация гексаметилendiамина с фенил-ди-*н*-бутилмалонатом [79]. Смесь 2,95 г гексаметилendiамина и 9,20 г фенил-ди-*н*-бутилмалоната загружают в освобожденную от воздуха многократным последовательным эвакуированием и заполнением азотом ампулу, которую запаивают под вакуумом. После нагрева ампулы в течение 14 час. при 210° С ее вскрывают, вставляют в нее капилляр так, чтобы он доходил до дна, и насадку с боковым отводом. Ампулу в слабом токе азота нагревают при 265° С в течение часа при атмосферном давлении, 15 мин. в вакууме 30 мм рт. ст. и 5 час. при 3 мм рт. ст., затем охлаждают до комнатной температуры.

Получают полиамид, растворимый в этаноле, *м*-крезоле и муравьиной кислоте;  $\eta_{\text{пл}} = 0,5 \div 0,7 \text{ дл/г}$  (в *м*-крезоле, при 25°С); т. пл. ~145° С.

Поликонденсация гексаметилendiамина с адипиновой кислотой [79]. Приготовление соли гексаметилendiамина и адипиновой кислоты (соль АГ). 14,60 г (0,100 моля) адипиновой кислоты загружают в колбу Эрленмейера емкостью 250 мл и растворяют в 110 мл абсолютного этанола при нагревании, охлаждают раствор до комнатной температуры и добавляют к нему раствор 11,83 г (0,102 моля) гексаметилendiамина в 20 мл абсолютного этанола. При этом происходит самопроизвольное разогревание реакционной смеси. Реакционную смесь оставляют стоять на ночь, выпавшую соль отфильтровывают, промывают холодным абсолютным этанолом и сушат на воздухе до постоянного веса.

Выход соли 25,5 г (97%); т. пл. 196—197°С; рН около 7,6 (определено для 1%-ного раствора соли в воде).

2%-ный избыток диамин при синтезе соли используют для некоторого обогащения ее диаминном, поскольку он является более летучим компонентом и может теряться солью в процессе высушивания или во время поликонденсации.

Поликонденсация соли АГ. 20 г соли АГ помещают в специальную ампулу (рис. 136, а и б), которую запаивают после тщательного освобождения от воздуха 3—4-кратным откачиванием в вакууме с последовательным заполнением азотом. Ампулу помещают в стальную трубку, открытую сверху, которую погружают в солевую баню и нагревают при 215° С в течение 1,5—2 час. Нагретая ампула находится под давлением и обращается с ней надо осторожно, соблюдая элементарные правила техники безопасности при работе с сосудами под давлением. Эту стадию поликонденсации в запаянной ампуле проводят с целью получения низкомолекулярного полиамида в условиях, предотвращающих потерю летучего диаминна.

По окончании первого цикла нагревания ампулу с полимером охлаждают до комнатной температуры, осторожно вскрывают (ампула может еще быть под давлением), укрепляют вертикально, напавляют на ампулу насадку с боковым отводом, соединенным через вакуумный каучук с ловушкой и приемником (см. рис. 136, в). Ловушка трехходовым краном соединяется как с вакуумом, так и с источником азота. В верхнее отверстие ампулы вставляют капилляр так, чтобы он доходил до дна ампулы. Через капилляр в ампулу подают азот под небольшим давлением. Ампулу освобождают от воздуха многократным откачиванием в вакууме с последующим заполнением азотом. Затем проводят поликонденсацию при 270° С в течение 30—60 мин. при атмосферном давлении, после чего давление постепенно снижают и продолжают нагрев около часа в вакууме 0,2—1,5 мм рт. ст. Полученный полимер охлаждают в токе азота.

Выход полимера ~14 г (80%);  $\eta_{\text{пл}} = 1,0 \div 1,4 \text{ дл/г}$  (в *м*-крезоле), т. пл. 265° С, полимер растворим в муравьиной кислоте.



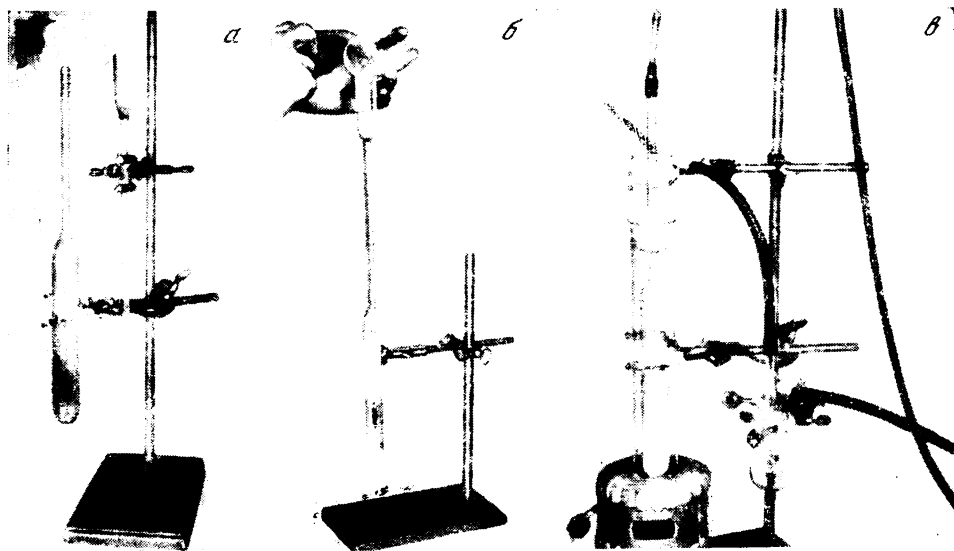


Рис. 136. Приборы для проведения поликонденсации в расплаве под давлением

*а* — ампула и воронка; *б* — заполнение ампулы исходным веществом; *в* — прибор для проведения второй стадии реакции (в вакууме)

Поликонденсация гексаметилендиамина с дибутиладипинатом [46]. 4,6 г дибутиладипината (0,01 моль + 75% избытка) и 1,16 г гексаметилендиамина (0,01 моля) нагревают в колбе Кляйзена 3 часа при температуре бани 225—230° С. (Реакция начинается при 180° С и практически отгонка бутанола прекращается после 3 час. Температуру за первый час повышают до 225° С.)

Продукт реакции — белая аморфная масса с т. пл. 190—200° С; не растворим в воде и эфире. При кипячении в абсолютном метаноле растворяется ~40% общей массы. Остаток растворим только в фенолах и муравьиной кислоте и высаживается из них соответственно спиртом или водой; т. пл. 205—207° С. Молекулярный вес продукта реакции по вязкости раствора в *м*-крезоле 1000, по элементарному составу — 936.

Поликонденсация *N,N'*-диацетилгексаметилендиамина с адипиновой кислотой [46] 4 г (0,02 моля) *N,N'*-диацетилгексаметилендиамина и 2,93 г (0,02 моля) адипиновой кислоты нагревают в колбе Кляйзена в атмосфере азота в течение 2 час. при 180—200° С и 2 часа при 210—215° С.

Продукт реакции после измельчения и многократной промывки водой и высушивания представляет собой белый порошок с т. пл. 242—245° С. Выход 4,6 г. Удельная вязкость раствора полимера в *м*-крезоле при концентрации 7,2 г/л составляет 0,16; мол. вес 2600.

Поликонденсация *N,N'*-диацетилгексаметилендиамина с диэтиладипинатом [46]. 3,4 г *N,N'*-диацетилгексаметилендиамина, 3,4-диэтиладипината и раствор 0,1 г *n*-толуолсульфокислоты в 1 мл воды нагревают в токе азота при 200—210° С в течение 4 час.

Выход продукта после многократной промывки реакционной смеси водой составляет 3,5 г; т. пл. 244—247° С.

Поликонденсация гексаметилендиамина с азелаиновой кислотой [180]. Поликонденсацию соли гексаметилендиамина с азелаиновой кислотой (АзГ) осуществляют в конденсационной пробирке в атмосфере азота в течение 7,5 час. Температуру постепенно поднимают от 160 до 240° С и выдерживают расплав при 240° С в течение 2 час.

Получают полиамид с мол. весом 21 000; т. пл. 205—208° С. Если поликонденсацию соли АзГ проводят в токе азота в течение 1,5 час. при 170° С и 0,5 часа при 270° С, то получают полимер, который после 15-часовой экстракции этанолом имеет мол. вес 10 000;  $\eta_{\text{пр}} = 0,74 \text{ дл/г}$  (в трикрезоле).

Поликонденсация гексаметилендиамина с 2-метилтерефталевой кислотой [176]. Для получения соли гексаметилендиамина и 2-метилтерефталевой кислоты 1,45 г гексаметилендиамина растворяют в 15 мл 96%-ного этанола и добавляют в раствор 2 г кислоты. При нагревании реакционной смеси на водяной бане кислота полностью растворяется.

После охлаждения раствора выпадают белые кристаллы соли, т. пл. 214° С. Выход соли 75% от теорет.

Поликонденсацию соли осуществляют нагреванием ее в токе азота в конденсационной пробирке в течение 1,5 час. при 220° С при атмосферном давлении, затем 4 часа в вакууме 3 мм рт. ст. при 275—280° С.

Получают полиамид с  $\eta_{\text{пр}} = 0,88 \text{ дл/г}$  (в крезоле); т. пл. 270° С.

**Поликонденсация гексаметилендиамина с окисью бис-(*n*-карбоксифенил)фенилфосфина [176].** Соль гексаметилендиамина с окисью бис-(*n*-карбоксифенил)фенилфосфина нагревают в конденсационной пробирке в токе очищенного азота при постепенном повышении температуры от 220 до 260° С в течение 8 час.

Получают полиамид с  $\eta_{пр} = 0,42$  дл/г (в трикрезоле); т. пл. 190° С.

**Поликонденсация гексаметилендиамина и N,N'-диизобутилгексаметилендиамина с себациновой кислотой [79].** Приготовление солей. 1. К раствору 48,5 г (0,24 моля) себациновой кислоты в 200 мл абсолютного этанола добавляют 56,5 г (0,246 моля) N, N'-диизобутилгексаметилендиамина в 100 мл эфира. После полного смешения растворов добавляют еще 700 мл эфира. Соль кристаллизуется при охлаждении раствора льдом. Выпавшую соль отфильтровывают, хорошо промывают на фильтре эфиром и сушат на воздухе (рН 1%-ного раствора соли в воде ~7,5). Сухая соль плавится при 137—138° С. Выход соли 90 г.

2. Соль гексаметилендиамина с себациновой кислотой (соль СГ) получают так же, как соль гексаметилендиамина с адипиновой кислотой (см. стр. 228). Выход соли СГ ~85%; т. пл. 170—172° С; рН ~7,6.

Совместная поликонденсация солей. Смесь 12,90 г (0,03 моля) соли N, N'-диизобутилгексаметилендиамина с себациновой кислотой и 6,36 г (0,02 моля) соли СГ помещают в ампулу, которую наполняют азотом, запаивают и нагревают на паровой бане (*m*-крезол) при 202° С в течение 16 час. Затем ампулу охлаждают, осторожно вскрывают, вставляют в нее капилляр до дна, продувают азотом и нагревают в медленном токе азота при атмосферном давлении при 218° С на паровой бане (нафталин) в течение 0,5 часа, затем при 275° С (паровая баня создается метилнафтиловым эфиром) в течение 45 мин., после чего давление в течение 6 час. понижают до 1 мм рт. ст.

Получают смешанный полиамид с т. пл. ~145° С и  $\eta_{лн} = 0,6 \div 0,8$  дл/г (в *m*-крезоле, при 25° С).

**Поликонденсация тетраметилендиамина и гексаметилендиамина с адипиновой и себациновой кислотами [79].** Совместную поликонденсацию осуществляют нагреванием смеси 4,685 г (0,02 моля) соли тетраметилендиамина с адипиновой кислотой с 9,553 г (0,03 моля) соли СГ в запаянной ампуле (предварительно освобожденной от кислорода воздуха последовательным эвакуированием и промывкой азотом) при 220° С в течение 2 час. Затем ампулу вскрывают, присоединяют ее верхнюю часть к насадке с боковым отводом, постепенно в течение 15 мин. снижают в системе давление и нагревают реакционную смесь 1,5 часа при 220° С в вакууме 1 мм рт. ст. (или ниже) в медленном токе азота, подаваемом при помощи капиллярной трубки через расплав полимера. Смешанный полимер охлаждают в токе азота.

Получают смешанный полиамид с  $\eta_{лн} = 0,7 \div 0,8$  дл/г (в *m*-крезоле, при 25° С), т. пл. ~170° С; полимер растворим в диметилформамиде, 80%-ном этаноле, этиленхлоргидрате, фенолах, муравьиной кислоте.

**Получение смешанных полиамидов обменным взаимодействием различных гомополиамидов [180].** Взаимодействие полигексаметиленадипинамида с полигексаметиленазеланинамидом. В конденсационную пробирку помещают тщательно перемешанную смесь тонкоизмельченных полигексаметиленадипинамида (1,13 г;  $\eta_{пр} = 1,40$  дл/г в трикрезоле) и полигексаметиленазеланинамида (1,34 г;  $\eta_{пр} = 1,52$  дл/г в трикрезоле), взятых в соотношении 1 : 1 (моли). Для лучшего вытеснения воздуха добавляют к реакционной смеси ~1 мл дистиллированной воды. Чтобы вытеснить полностью из пробирки воздух, через реакционную смесь за полчаса до начала реакции пропускают ток азота. Реакционную смесь нагревают в токе азота при 270° С в течение 12 час.

Получают смешанный полиамид с  $\eta_{пр} = 1,58$  дл/г (в трикрезоле); т. пл. 180—200° С.

Взаимодействие полигексаметиленадипинамида с полигексасебацинамидом. Взаимодействие 1,13 г полигексаметиленадипинамида с 1,5 г полигексаметилсебацинамида осуществляют аналогично реакции полигексаметиленадипинамида с полигексаметиленазеланинамидом.

Полученный смешанный полимер имеет  $\eta_{пр} = 0,78$  дл/г (в трикрезоле); т. пл. 195—198° С.

Получение смешанных полиамидов, как и однородных полиамидов, часто осуществляют в приборе, изображенном на рис. 137.

**Поликонденсация декаметилендиамина с дибутилоксалатом [159].** В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, трубкой для подачи азота и отводной трубкой с осушителем, загружают раствор 17,23 г декаметилендиамина в 25 мл толуола (высушенного над натрием), к которому сразу же при перемешивании в токе азота добавляют 20,22 г дибутилоксалата. Колбу от дибутилоксалата быстро смывают 15 мл сухого толуола, который добавляют к реакционной смеси. Выделяется тепло, и очень скоро наблюдается образование белого вещества. Перемешивание продолжают до тех пор, пока позволяет консистенция реакционной массы. Полученный на этой стадии продукт имеет  $\eta_{лн} \sim 0,15 \div 0,25$  дл/г (в серной кислоте, концентрация 0,5%, при 25° С). Затем содержимое колбы нагревают до 270° С в токе азота (пропускаемом над реакционной массой) и выдерживают при этой температуре в течение часа. По мере повышения температуры происходит отгонка толуола. По окончании поликонденсации полученный полимер охлаждают в атмосфере азота.

Получают полиамид с  $\eta_{лн} = 0,6 \div 0,7$  дл/г (в серной кислоте); т. пл. ~240° С.

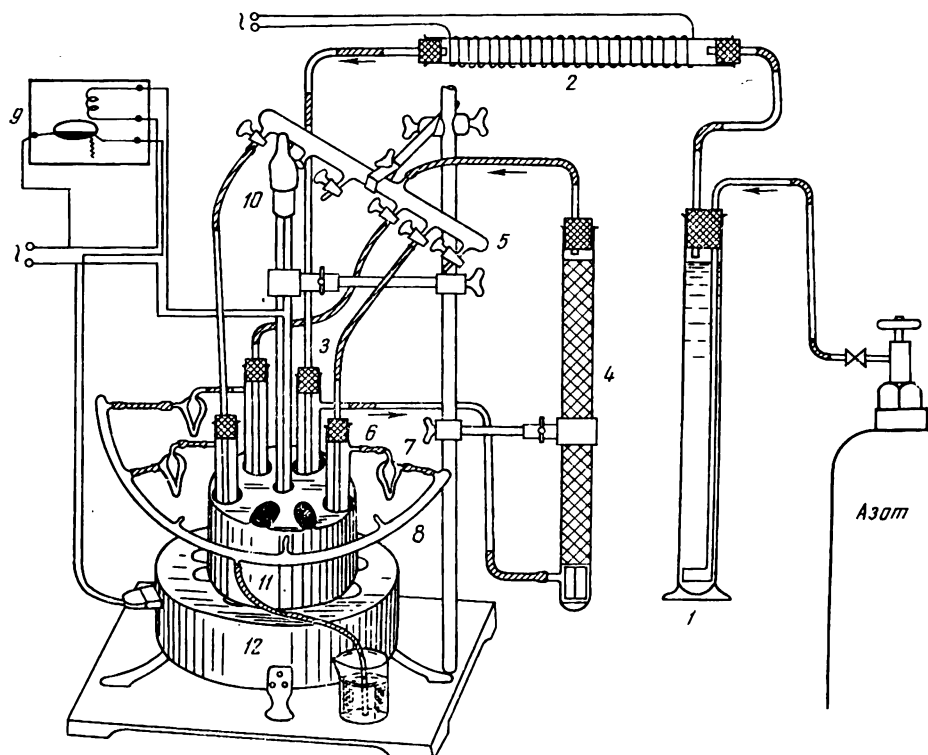


Рис. 137. Установка для поликонденсации

1 — щелочной раствор пирогаллота; 2 — кварцевая трубка, содержащая силикагель, покрытый медью; 3 — расплавленный полиамид; 4 — пятиокись фосфора; 5 — распределительная гребенка; 6 — конденсационная пробирка; 7 — счетчик пузырьков; 8 — коллекторная трубка; 9 — реле; 10 — контактный термометр; 11 — баня для обогрева; 12 — плитка

**Поликонденсация декаметиленадиамина с диэтилмалонатом [100].** Эквимолекулярную смесь декаметиленадиамина и диэтилмалоната загружают в стеклянную ампулу, которую запаивают после эвакуирования и нагревают при  $200^{\circ}\text{C}$  в течение 4 час. После охлаждения ампулу вскрывают и подключают к аппаратуре, которая работает в атмосфере азота и в вакууме. Реакционную смесь вначале нагревают 0,5 часа при  $283^{\circ}\text{C}$  при атмосферном давлении в токе азота, затем 1,25 часа при  $283^{\circ}\text{C}$  в вакууме 3 мм рт. ст.

Получают полиамид с  $\eta_{\text{пл}} = 0,93 \text{ дл/г}$  (в *м*-крезоле); т. пл.  $185\text{--}190^{\circ}\text{C}$ .

**Поликонденсация декаметиленадиамина с гексаметилен-бис-(этилмочевиной) [79].** Смесь 12,37 г (0,072 моля) декаметиленадиамина и 18,70 г (0,072 моля) гексаметилен-бис-(этилмочевин) нагревают в токе азота при атмосферном давлении в течение 3 час. до  $202^{\circ}\text{C}$ . Полимер охлаждают в атмосфере азота.

Получен полимер с  $\eta_{\text{пл}} = 0,2 \div 0,4 \text{ дл/г}$  (в *м*-крезоле, при  $25^{\circ}\text{C}$ ); т. пл.  $170^{\circ}\text{C}$ .

**Поликонденсация бис-( $\gamma$ -аминопропилового) эфира с мочевиной [79].** Смесь 7,5 г (0,125 моля) мочевины и 16,5 г (0,125 моля) бис-( $\gamma$ -аминопропилового) эфира нагревают в токе азота в течение часа при постепенном подъеме температуры до  $156^{\circ}\text{C}$ . Затем температуру в течение часа поднимают до  $231^{\circ}\text{C}$  и затем до  $255^{\circ}\text{C}$ . Последние 20 мин. нагревание осуществляют в вакууме (вакуум в системе создается постепенно). Полимер охлаждают в токе азота.

Логарифмическая вязкость полученного полимера в *м*-крезоле при  $25^{\circ}\text{C}$  составляет  $0,6 \text{ дл/г}$ ; т. пл.  $\sim 190^{\circ}\text{C}$ .

**Поликонденсация *цис*-1,3-диаминоциклогексана с адипиновой кислотой [176].** Соль *цис*-1,3-диаминоциклогексана с адипиновой кислотой нагревают в запаянной ампуле в атмосфере азота при  $200\text{--}250^{\circ}\text{C}$  в течение 3—5 час. Затем ампулу вскрывают и полученный продукт нагревают вначале в токе азота при  $200\text{--}250^{\circ}\text{C}$  в течение 5—6 час. и потом в вакууме 3—5 мм рт. ст. при  $200\text{--}250^{\circ}\text{C}$  в течение 3—5 час.

Т. пл. полиамида  $165\text{--}170^{\circ}\text{C}$ .  $\eta_{\text{пл}} = 0,44 \text{ дл/г}$  (в трикрезоле).

**Поликонденсация *транс*-1,4-диаминоциклогексана с *м*-бензолдисульфамид-*N*, *N'*-ди(пентаметиленкарбоновой) кислотой [181].** Соль *транс*-1,4-диаминоциклогексана с *м*-бензолдисульфамид-*N*, *N'*-ди(пентаметиленкарбоновой) кислотой получают смешением метанольных растворов этих веществ. Диамин берут в избытке 1—5% сверх эквимолекулярного количества. При

необходимости соль высаживают из метанольного раствора эфиром и перекристаллизовывают из метанола. Т. пл. соли 215—217° С.

Поликонденсацию соли вначале проводят в запаянных ампулах, наполненных азотом, при 200°С в течение 3 час., затем ампулу вскрывают и продолжают поликонденсацию в токе азота при 220°С в течение 3,5 час.

Получают полисульфонамид с т. пл. 245—250°С и  $\eta_{уд} = 0,42$  (в 0,5%-ном растворе трикрезола).

**Поликонденсация транс-1,4-циклогексан-бис-(метиленамина) с пимелиновой кислотой [182].** 10 г соли транс-1,4-циклогексан-бис-(метиленамина) с пимелиновой кислотой и 15 мл *м*-крезола нагревают при перемешивании в атмосфере азота до 200°С. При этом соль быстро растворяется и выделяется вода. Нагревание при 200°С продолжают в течение часа. Затем температуру обогревающей металлической бани повышают со скоростью 25°С в 15 мин. до тех пор, пока температура не достигнет 290°С. При этом из реакционной смеси отгоняется *м*-крезол. Когда температура достигает 290°С, давление в системе в течение 10 мин. снижают до величины меньше 1 мм рт. ст. Из реакционной смеси отгоняют последние следы *м*-крезола. По окончании реакции полученный полиамид охлаждают в вакууме.

Т. пл. полиамида 290—293°С;  $\eta_{лп} = 1,45$  дл/г (в смеси фенола и тетрахлорэтана, взятых в соотношении 60 : 40, вес. %; концентрация раствора 0,25%, при 25°С).

**Поликонденсация *п*-ксилилендиамина с азелаиновой кислотой [141].** Соль *п*-ксилилендиамина с азелаиновой кислотой получают смешением 10%-ных спиртовых растворов диамина и кислоты; т. пл. соли 193—194°С.

Поликонденсацию соли осуществляют нагреванием ее при 250°С в токе аргона при атмосферном давлении в течение 3,5 час., а затем в вакууме 2—3 мм рт. ст. в течение 40 мин.

Полученный полиамид имеет т. пл. 268—270°С и  $\eta_{пр} = 0,81$  дл/г (в 0,2%-ном растворе трикрезола), что соответствует мол. весу 19 800.

**Поликонденсация *п*-ксилилендиамина с себаиновой кислотой [176].** Соль *п*-ксилилендиамина с себаиновой кислотой получают смешением растворов эквимолекулярных количеств диамина и кислоты в 80%-ном этаноле. Т. пл. соли 211,5—212°С. Выход 75% от теорет.

Поликонденсацию осуществляют в конденсационной пробирке нагреванием соли в токе азота, при постепенном повышении температуры от 200 до 280°С в течение 2—4 час. и дополнительным нагреванием в вакууме при конечной температуре в течение 4—6 час.

Полученный полиамид имеет  $\eta_{пр} = 0,38$  дл/г (в трикрезоле); т. пл. 270°С.

**Поликонденсация *м*-ксилилендиамина с адипиновой кислотой [183].** Для получения соли 14,6 г (0,1 моля) адипиновой кислоты добавляют к раствору 13,6 г (0,1 моля) *м*-ксилилендиамина в 28,2 мл воды. После охлаждения раствора начинается медленная кристаллизация соли. Более полное выделение соли достигают добавлением к реакционной смеси 113 мл изопропилового спирта. Выпавшую соль отфильтровывают, промывают изопропиловым спиртом и сушат в вакууме при 60°С. Выход соли 93% от теорет.; т. пл. 193—194°С.

Полученную соль и некоторое количество адипиновой кислоты (0,075 мол.%), добавленной в качестве стабилизатора, помещают в колбу Кляйзена и нагревают от 180 до 190°С в атмосфере азота. Температуру реакции постепенно в течение 1—1,5 час. поднимают до 260°С и выдерживают полимер при этой температуре в течение 2 час. при атмосферном давлении и затем 0,5—1 час. в вакууме 1—5 мм рт. ст.

Получают полиамид с т. пл. 243°С;  $d_4^{25} = 1,2059$ ;  $[\eta] = 0,96$  дл/г (в *м*-крезоле, при 25°С).

**Поликонденсация бензидина с диметилтерефталатом [134].** Эквимолекулярное количество бензидина и диметилтерефталата помещают в автоклав, инертным газом вытесняют воздух и нагревают при 190—200°С в течение 1,5—2 час. Затем температуру быстро поднимают до 500°С, создают вакуум 2—3 мм рт. ст. и выдерживают реакционную смесь в этих условиях 15 мин. Образующийся полимер охлаждают в токе инертного газа, измельчают, промывают ацетоном и сушат в эксикаторе над хлористым кальцием.

Полученный полиамид плавится при температуре 500°С (с разложением); растворим только в концентрированной серной кислоте.

**Поликонденсация *N,N'*-диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана с малеиновым ангидридом [128].** Эквимолекулярную смесь диамина и малеинового ангидрида нагревают в токе инертного газа при 190°С в течение ~7—8 час.

Получают полиамид с мол. весом ~9000 и кислотным числом ~6 мг КОН/г. Полиамид представляет собой прозрачное вещество, хорошо растворимое в низших спиртах и других органических растворителях.

**Поликонденсация пиперазина с дигликолевой кислотой [347].** В пробирку, снабженную трубкой для подачи азота и боковым отводом, загружают 8—10 г соли пиперазина с дигликолевой кислотой и 8—10 г *м*-крезола. Реакционную смесь нагревают до 160—170°С, пока соль полностью не растворится. Обычно на это требуется 6—7 час. Поликонденсацию завершают медленным повышением температуры до 200°С при постепенном понижении давления и выдерживанием реакционной смеси 2—4 часа при 200°С в вакууме 1 мм рт. ст.

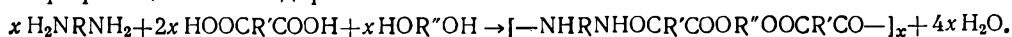
Полученный полиамид имеет  $\eta_{пр} = 0,296$  дл/г (0,5%-ный раствор в *м*-крезоле, при 25°С), т. пл. 258°С; он легко растворим в горячей воде, но при охлаждении выпадает в виде мелкого, твердого, белого вещества.

## ПОЛИАМИДОЭТЕРИФИКАЦИЯ

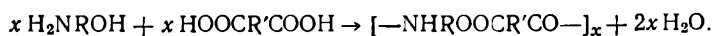
Полиамидоэтерификация — это поликонденсационный процесс, приводящий к образованию полиамидоэфиров. Для его осуществления необходимо, чтобы исходные вещества содержали в своем составе функциональные группы или связи, способные к образованию сложноэфирных и амидных связей в полимерной цепи [184—215].

Полиамидоэтерификация в зависимости от природы исходных веществ может быть осуществлена в различных вариантах.

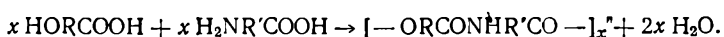
1. Поликонденсация смеси диаминов и гликолей (или их производных) с дикарбоновыми кислотами или их производными [186, 188, 204, 208—210, 214, 216] во всех тех вариантах, какие уже были рассмотрены нами в разделах «Полиэтерификация» и «Полиамидирование», например за счет реакции этерификации и амидирования:



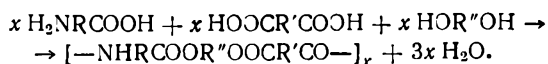
2. Взаимодействие оксиаминов с дикарбоновыми кислотами [189—203, 217—219]:



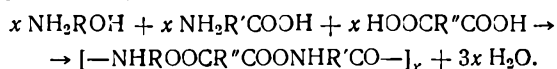
3. Поликонденсация оксикарбоновых кислот с аминокислотами [184]:



4. Поликонденсация аминокислоты и гликоля с дикарбоновой кислотой [211, 219]:



5. Поликонденсация оксиамина и аминокарбоновой кислоты с дикарбоновой кислотой [189, 192, 194]:



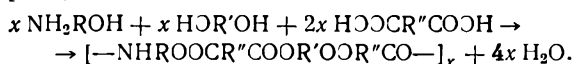
6. Поликонденсация оксиамина и оксикарбоновой кислоты с дикарбоновой кислотой [194]:



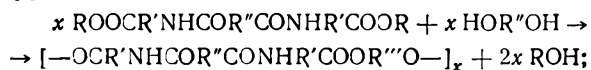
7. Взаимодействие оксиамина с дикарбоновой кислотой и диамином [196, 200, 220]:



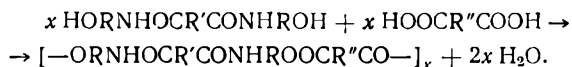
8. Поликонденсация оксиамина, гликоля и дикарбоновой кислоты или ее производного [218, 214]:



9. Поликонденсация исходных веществ, уже содержащих в своей молекуле амидные группы, с гликолями [201—204, 215, 221]:



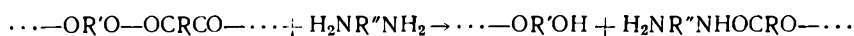
или с дикарбоновыми кислотами [195, 205, 229]:



10. В полиамидоэтерификации в качестве исходных могут быть использованы и полимерные вещества [116, 144, 206—209, 222—228]. В частности, полиамидоэфиры могут быть получены взаимодействием полиэфира с диаминном [144]:



В этом случае элементарным актом реакции является разрыв сложноэфирной связи аминогруппой:



Описано также взаимодействие полиамида с гликолем и дикарбоновой кислотой [205, 206], полиэтиленгликоля с этаноламином и терефталевой кислотой [207], N,N'-бис-(алкоксиамино)терефталевой кислоты с полиэфирами [218], полиэфиров с полиамидами (см. стр. 97 и сл.) [222—228].

В табл. X (см. стр. 376) приведены некоторые случаи полиамидоэтерификации, описанные в литературе.

### Методики синтеза некоторых полиамидоэфиров

**Поликонденсация этиленгликоля, адипиновой кислоты и бензидина [209].** 1 моль адипиновой кислоты и 2 моля этиленгликоля нагревают в атмосфере азота 2 часа при 150°C, 5 час. при 210°C и затем при 240—250°C в течение 4 час. в вакууме 4 мм рт. ст. К полученной реакционной смеси добавляют 0,1 моля бензидина и нагревают смесь в течение 15 мин. при 250°C в медленном токе азота. Затем нагревание продолжают в течение 6 час. при 250°C в вакууме 0,4 мм рт. ст.

Получают полиамидоэфир, дающий из расплава при 210°C нити.

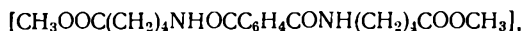
**Поликонденсация этиленгликоля, гексаметилендиамина и адипиновой кислоты [212].** Соль гексаметилендиамина с адипиновой кислотой (соль АГ), адипиновую кислоту (АК) и этиленгликоль (ЭГ), взятые в соотношении соль АГ : АК + ЭГ = 95 : 5 (мол. %), нагревают в токе азота при 170°C в течение 1,5 час. Затем в течение 3 час. температуру поднимают до 275°C и выдерживают реакционную смесь при этой температуре еще в течение 3 час.

Получают полиамидоэфир с т. пл. 245°C;  $\eta_{\text{уд}} = 0,22$  (0,5%-ный раствор полимера в трикрезоле).

**Поликонденсация этаноламина с адипиновой кислотой [194].** 274,8 г этаноламина, 657,4 г адипиновой кислоты и 100 мл воды нагревают при 170°C в течение 2 час. при атмосферном давлении и 36 час. в вакууме 2 мм рт. ст.

Получают полиамидоэфир с т. размягч. ~68°C.

**Поликонденсация этиленгликоля с метиловым эфиром терефталонил-бис-δ-аминовалериановой кислоты [221].** В реакционный сосуд (см. рис. 127, б) загружают 19,62 г (0,05 моля) метилового эфира терефталонил-бис-δ-аминовалериановой кислоты



7,76 г (0,125 моля) этиленгликоля, 4,6 мг ( $2,5 \cdot 10^{-4}$  моля) ацетата цинка и 4,45 мг ( $2,5 \cdot 10^{-4}$  моля) ацетата кобальта, взятых в качестве катализатора. Из реакционного сосуда введением очищенного азота вытесняют воздух, после чего реакционную смесь расплавляют, нагревая ее парами кипящего октилового спирта. Первую стадию реакции проводят при перемешивании в течение 1,5 час. при 194°C и при пропускании азота со скоростью ~5 л/час. Степень переэтерификации исходного метилового эфира кислоты за это время составляет 91%. Затем градуированный сосуд 5 (см. рис. 127, б) заменяют колбой со шлифом, трубку для ввода азота заменяют пробкой. Для обогрева применяют нагревательный сосуд (1) с дифенилом в качестве теплоносителя. Обогревающую жидкость доводят до кипения, медленно снижают в системе давление до 50 мм рт. ст. При этом отгоняется избыточное количество взятого в реакцию этиленгликоля, затем вакуум в системе уменьшают до ~2 мм рт. ст. и продолжают поликонденсацию при 255°C в течение 3 час.

Получают полиамидоэфир с т. пл. 136°C и  $\eta_{\text{отн}} = 1,404$  (в смеси фенола и тетрахлорэтана, взятых в соотношении 1 : 1).

**Поликонденсация этиленгликоля с метиловым эфиром N, N'-терефталонил-бис-ε-аминокапроновой кислоты [221].** В реакционный сосуд загружают 21,03 г (0,05 моля) метилового эфира N, N'-терефталонил-бис-ε-аминокапроновой кислоты, 7,76 г (0,125 моля) этиленгликоля, 4,60 мг ( $0,5 \cdot 10^{-4}$  моля) ацетата цинка и 4,45 мг ( $2,5 \cdot 10^{-4}$  моля) ацетата кобальта. Поликонденсацию осуществляют аналогично реакции этиленгликоля с метиловым эфиром терефталонил-бис-δ-аминовалериановой кислоты). Первую стадию проводят при перемешивании реакционной смеси при 194°C в течение 1,5 час. Вторую стадию основной поликонденсации после отгона избыточного этиленгликоля осуществляют в вакууме 2 мм рт. ст. в течение часа при 278°C, применяя в качестве обогревающей жидкости аценафтен.

Получают полиамидоэфир с т. пл.  $202^{\circ}\text{C}$  и  $\eta_{\text{отн}} = 1,598$  (определена так же, как и в предыдущем случае).

**Поликонденсация этиленгликоля, диметилтерефталата и метилового эфира N,N'-терефталойл-бис- $\beta$ -аминопропионовой кислоты [221].** В реакционный сосуд (см. рис. 127 и две предыдущие методики) загружают 19,42 г диметилтерефталата, 16,33 г этиленгликоля, 1,75 г метилового эфира N, N'-терефталойл-бис- $\beta$ -аминопропионовой кислоты, 9,68 мг ацетата цинка и 9,36 мг ацетата кобальта. Первую стадию поликонденсации осуществляют нагреванием реакционной смеси в атмосфере азота при  $194^{\circ}\text{C}$  в течение часа. Вторую стадию поликонденсации проводят в вакууме 2 мм рт. ст. при  $255^{\circ}\text{C}$  в течение 3 час.

Получают полиамидоэфир коричневатого цвета с т. пл.  $241^{\circ}\text{C}$ ,  $\eta_{\text{отн}} = 1,195$  (определена аналогично описанному на стр. 234).

**Поликонденсация триметиленгликоля, гексадекаметилендикарбоновой и  $\varepsilon$ -аминокапроновой кислот [211].** Триметиленгликоль, взятый в 5%-ном избытке в отношении дикарбоновой кислоты, гексадекаметилендикарбоновую кислоту и  $\varepsilon$ -аминокапроновую кислоту, взятые в равном соотношении, нагревают в колбе Кляйзена в течение 3 час. в токе сухого азота при  $200$ — $220^{\circ}\text{C}$ . Затем нагревание продолжают 5 час. в вакууме 1 мм рт. ст. при  $250$ — $260^{\circ}\text{C}$  и, наконец, в течение 3 дней при  $200^{\circ}\text{C}$  в молекулярном кубе.

Получают полиамидоэфиры, температуры плавления которых в зависимости от содержания в исходной смеси аминокислоты изменяются (дикарбоновая кислота принимается за единицу) следующим образом:

1 моль . . . . .	$73^{\circ}\text{C}$
2 " . . . . .	100
3 " . . . . .	125
5 " . . . . .	145

Растворимость полиамидоэфиров уменьшается с увеличением в их составе содержания аминокислоты. Первый член этой серии растворяется в горячем этилацетате, второй — незначительно растворим в горячем этилацетате, последние члены — практически не растворимы.

**Поликонденсация 1,4-бутандиола с бис-(N-п-карбэтоксифенил)азеланиамидом [202].** Смесь 50 г бис-(N-п-карбэтоксифенил)азеланиамида, 50 г 1,4-бутандиола и 1 мл катализатора, полученного при растворении 3 мл Ti (OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> в растворе, содержащем 0,2 г Na в 100 мл абсолютного этанола, нагревают в атмосфере азота 15 мин. при  $260$ — $270^{\circ}\text{C}$ . Затем реакционную смесь перемешивают 25 мин. при  $270^{\circ}\text{C}$  в вакууме 1 мм рт. ст.

Получают полимер с  $[\eta] = \sim 0,63$  (в смеси фенола и тетрахлорэтана, взятых в соотношении 40 : 60, вес. %); т. пл.  $240^{\circ}\text{C}$ ; образует прочные и эластичные пленки и волокна.

**Поликонденсация пентаметиленгликоля с 4,4'-дикарбэтоксифенилбензанилидом [201].** 300 г 4,4'-дикарбэтоксифенилбензанилида, 150 г пентаметиленгликоля и 1 мл катализатора<sup>1</sup> нагревают в токе азота 1 час при  $240^{\circ}\text{C}$  и последующие 3 часа при  $240^{\circ}\text{C}$  вначале в вакууме водоструйного насоса для удаления избытка гликоля, затем при 0,1—1 мм рт. ст. На второй стадии реакции реакционную смесь перемешивают мешалкой из нержавеющей стали. Продукт реакции охлаждают в атмосфере азота.

Получают полимер с т. пл.  $235$ — $240^{\circ}\text{C}$  и  $[\eta] = 0,73 \text{ дл/г}$  (в смеси фенола и тетрахлорэтана, взятых в соотношении 60 : 40, вес. %).

**Поликонденсация гексаметиленгликоля с 4,4'-дикарбэтоксифенилбензанилидом [201].** 200 г 4,4'-дикарбэтоксифенилбензанилида, 140 г гексаметиленгликоля и 2 мл катализатора<sup>1</sup> нагревают в токе азота 1 час при  $260^{\circ}\text{C}$ , а затем в течение 85 мин. при  $285^{\circ}\text{C}$  в вакууме аналогично описанному в предыдущей методике.

Получают полимер с т. пл.  $250$ — $260^{\circ}\text{C}$  и  $[\eta] = 0,63 \text{ дл/г}$  (в смеси фенола и тетрахлорэтана, взятых в соотношении 60 : 40, вес. %).

**Поликонденсация гексаметиленгликоля с 4,4'-дикарбэтоксифенилбензанилидом и 4,4'-дикарбобутоксибензанилидом [201].** 700 г 4,4'-дикарбэтоксифенилбензанилида, 217 г 4,4'-дикарбобутоксибензанилида, 440 г гексаметиленгликоля и 3 мл катализатора<sup>1</sup> нагревают в токе азота 1 час при  $250^{\circ}\text{C}$ , а затем в течение 265 мин. при  $260^{\circ}\text{C}$  в вакууме аналогично описанному в двух предыдущих методиках.

Получают полимер с т. пл.  $237$ — $241^{\circ}\text{C}$  и  $[\eta] = 0,75 \text{ дл/г}$  (в смеси фенола и тетрахлорэтана, взятых в соотношении 60 : 40, вес. %).

**Поликонденсация гексаметиленгликоля с N,N'-бис-(карбобутоксифенил)этилендиамин [215].** 6 г (0,012 моля) N,N'-бис-(карбобутоксифенил)этилендиамина и 5 г (0,07 моля) гексаметиленгликоля расплавляют в атмосфере азота, осуществляя нагрев реакционного сосуда на масляной бане при  $260^{\circ}\text{C}$ . Затем добавляют 0,2 мл раствора катализатора<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Катализатор готовят в отсутствие влаги, растворением 1 г натрия в 99 г *n*-бутанола, к которому добавлено 14,8 г буюкситана. Полученный раствор разбавляют до 200 мл *n*-бутанолом.

Эфирный обмен протекает за 15 мин., при этом собирается 1,5—2 мл дистиллята. Температуру масляной бани повышают до 275°С, трубку для подачи азота заменяют мешалкой и продолжают поликонденсацию в вакууме 0,1—0,5 мм рт. ст. при энергичном перемешивании реакционной массы. В последующие 15 мин. вязкость раствора быстро увеличивается, а скорость перемешивания реакционной массы уменьшается. По окончании реакции давление в системе постепенно увеличивают до атмосферного подачи азота.

Получают полиамидоэфир с т. пл. 265°С;  $[\eta] = 0,96 \text{ дл/г}$  (в смеси фенола и хлорбензола, взятых в соотношении 50 : 50, вес. %).

Поликонденсация гексаметиленгликоля с *N, N'*-бис-(*p*-этоксикарбонилбензоил)гексаметилендиамин и бис-(*p*-бутоксикарбонилфенил)сульфоном [204]. Смесь 38,6 г *N, N'*-бис-(*p*-этоксикарбонилбензоил)гексаметилендиамина, 7,8 г бис-(*p*-бутоксикарбонилфенил)сульфона и 30 г гексаметиленгликоля расплавляют при 250°С в атмосфере азота, добавляют катализатор (смесь буюксититана с этилатом натрия) и нагревают реакционную смесь при 240—275°С в вакууме < 0,5 мм рт. ст. в течение 35 мин.

Получают полимер с т. пл. 256°С;  $\eta_{\text{пл}} = 0,98$ ; способен к пленко- и волоконнообразованию.

Поликонденсация гексаметиленгликоля, гексаметилендиамина и *N, N'*-бис-(*p*-карбоксибензоил)гексаметилендиамина [203]. Смесь 46,8 г *N, N'*-бис-(*p*-карбоксибензоил)гексаметилендиамина, 1,16 г гексаметилендиамина, 35,4 г гексаметиленгликоля и 0,5 мл  $\text{NaH}[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 \cdot (\text{OC}_4\text{H}_9)_2]$  нагревают в течение 20 мин. при 245—275°С при атмосферном давлении, удаляя из сферы реакции низкомолекулярный продукт реакции, и затем еще 20 мин. при 275°С в вакууме 0,1—0,5 мм рт. ст.

Получают белый твердый полиамидоэфир с т. пл. 257°С;  $[\eta] = 1,12$ .

Поликонденсация гексаметилендиамина, адипиновой кислоты и бис-( $\beta$ -оксиэтил)терефталата [212]. Предварительную конденсацию смеси соли АГ и бис-( $\beta$ -оксиэтил)терефталата, взятых в соотношении 80 : 20 (мол. %), проводят в запаянной ампуле в атмосфере азота при 200°С в течение 3 час. Затем реакционную смесь в течение 4 час. нагревают при 275°С в вакууме 1—5 мм рт. ст.

Получают полиамидоэфир с т. пл. 226°С и  $\eta_{\text{уд}} = 0,33$  (0,5%-ного раствора полимера в трикрезоле).

Поликонденсация аминоксантовой кислоты с ди-( $\beta$ -оксиэтил)терефталатом [212]. Смесь аминоксантовой кислоты и ди-( $\beta$ -оксиэтил)терефталата, взятых в соотношении 98 : 2 (мол. %), нагревают в токе азота в течение 4 час. при 270°С.

Получают полиамидоэфир с т. пл. 215—217°С;  $\eta_{\text{уд}} = 0,20$  (0,5%-ного раствора полимера в трикрезоле).

Если поликонденсацию проводят при 270°С вначале в токе азота в течение 8 час., а затем 6 час. в вакууме 2 мм рт. ст., то получают полимер с  $\eta_{\text{уд}} = 0,70$ .

Поликонденсация гексаметилендиамина с полиэтиленсебацинатом [144]. Полиэтиленсебацинат и гексаметилендиамин, взятые в соотношении 1 : 0,5 (моли; за моль полиэфира принято его повторяющееся звено), нагревают в конденсационной пробирке в атмосфере азота при следующем режиме: 150°С — 0,5 часа, 180°С — 1 час, 200°С — 1 час, 220°С — 1 час, 250°С — 1 час. Затем реакционную смесь нагревают 3 часа при 250°С в вакууме 1—2 мм рт. ст.

Получают полиамидоэфир с т. пл. 180—182°С и  $\eta_{\text{уд}} = 0,26$  (0,5%-ного раствора полимера в трикрезоле). (Исходный полиэтиленсебацинат имел  $\eta_{\text{уд}} = 0,24$  для 0,5%-ного раствора полимера в бензоле, что соответствовало мол. весу  $\sim 9000$ .)

Поликонденсация 1,4-циклогександиметанола с полигексаметиленизофталамидом [206]. 25 г полигексаметиленизофталамида (мол. вес  $\sim 2000$ ) и 282 г 1,4-циклогександиметанола кипятят в течение нескольких часов. Затем прибавляют 194 г диметизофталата и раствор 0,2 г  $\text{NaHTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_6$  в 10 мл бутанола. Смесь нагревают до прекращения выделения метанола, температуру поднимают до 250°С и при этой температуре и давлении 0,2 мм рт. ст. продолжают реакцию еще 3 часа.

Получают полиамидоэфир с т. пл. 270°С.

Поликонденсация полигексаметиленсебацинамида с полиэтиленсебацинатом [222]. 5 г стружки полиамида ( $\eta_{\text{пр}} = 0,87 \text{ дл/г}$  в трикрезоле) и 4,07 г измельченного полиэфира ( $\eta_{\text{пр}} = 0,74 \text{ дл/г}$  в трикрезоле) загружают в конденсационную пробирку, снабженную мешалкой, с нижним подводом азота. ( $\eta_{\text{пр}}$  исходной смеси полимеров в трикрезоле 0,80 дл/г). В течение 20 мин. из пробирки вытесняют воздух продуванием ее азотом. Затем пробирку помещают в нагретую баню с расплавом солей (45%  $\text{NaNO}_3$  и 55%  $\text{KNO}_3$ ). Температура бани 280°С. Контрольным опытом установлено, что спустя 5 мин. после начала погружения пробирки в баню температура реакционной смеси совпадает с температурой бани. Конденсацию полиамида с полиэфиром осуществляют в токе азота при 280°С в течение 6 час.

Получают смешанный полиамидоэфир со статистическим распределением по цепи полиэфирных и полиамидных звеньев.

Если реакцию полиэфира с полиамидом проводят в присутствии 2% окиси свинца при 260°С (от веса исходной смеси полимеров), то смешанный полиамидоэфир получают приблизительно через 6 час.

Смешанный полиамидоэфир имеет т. пл. 180—185°С и  $\eta_{\text{пр}} = 1,04 \text{ дл/г}$  (в трикрезоле).



Поликонденсация полигексаметиленадипинамида с полидиансебацинатом [222]. В конденсационную пробирку, снабженную мешалкой, с нижним подводом азота помещают измельченные полигексаметиленсебацинамид и полидиансебацинат, взятые в эквимолекулярном соотношении (за моль принимается повторяющаяся единица полимера). ( $\eta_{пр}$  исходной смеси полимеров в трикрезоле 0,88 дл/г.) Пробирку для освобождения от воздуха продувают азотом и помещают в баню, нагретую до 260°C. Обменное взаимодействие полиэфира с полиамидом, приводящее к образованию полиамидоарилата со статистическим распределением по полимерной цепи сложн-ноэфирных и амидных звеньев, завершается через 8 час.

Получают полиамидоарилат с т. пл. 175—180°C и  $\eta_{пр} = 0,70$  дл/г (в трикрезоле).

Проведение обменной реакции полигексаметиленадипинамида с полидиансебацинатом при 260°C в присутствии 1% окиси свинца (от веса исходной смеси полимеров) позволяет получить смешанный полиамидоэфир приблизительно за 2 часа.

Поликонденсация полигексаметиленсебацинамида с полиарилатом изофталевой кислоты и 2,2-бис-(4-оксифенил) пропана [222, 227]. В конденсационную пробирку, снабженную мешалкой, загружают полиарилат и совол (хлорированный дифенил) в весовом соотношении 1 : 1 и нагревают смесь до растворения полиарилата. К охлажденному раствору прибавляют измельченный полиамид (соотношение полиарилат : полиамид эквимолекулярное, считая на элементарное звено полимеров) и 1% окиси свинца (от веса исходной смеси полимеров) в качестве катализатора. Реакционную смесь нагревают в токе азота при 260°C. Вначале взаимодействие полиамида с полиарилатом осуществляется на границе двух фаз: раствора полиарилата и расплава полиамида, поскольку последний не растворим в соволе. По мере образования полиамидоарилата реакционная масса переходит в раствор. На первой стадии реакции образуются блокполиамидополиарилаты (отличающиеся по своим свойствам как от исходной смеси, так и от полиамидоарилата) со статистическим распределением по полимерной цепи звеньев.

Образование «статистического» полиамидополиарилата завершается в основном через 4—8 час. после начала реакции.

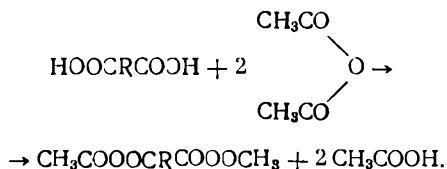
Полиамидоарилат, выделенный из реакционной смеси, для удаления совола тщательно обрабатывают хлороформом, затем серным эфиром или ацетоном. Полиамидоарилат со среднестатистическим распределением по полимерной цепи сложн-ноэфирных и амидных звеньев имеет т.пл. 145—150°C и  $\eta_{пр} = 0,85$  дл/г (в трикрезоле). Он полностью растворим в смеси тетрахлорэтан-этанол (объемное соотношение 4 : 1).

Блокполиамидоарилат, получающийся на первой стадии обменного взаимодействия полиамида с полиарилатом, имеет т. пл. 215—220°C и  $\eta_{пр} = 0,67$  дл/г (в трикрезоле). Он содержит в своем составе лишь 55% части растворимой в смеси тетрахлорэтана и этанола. ( $\eta_{пр}$  исходной смеси полимеров в трикрезоле ~0,82 дл/г.)

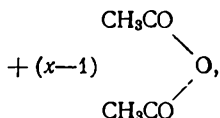
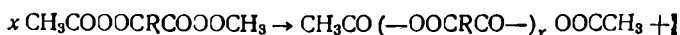
## ПОЛИАНГИДРИДИЗАЦИЯ

Под полиангидридизацией мы будем понимать поликонденсацию, приводящую к образованию полиангидридов [230—254]. Обычно этот процесс включает в себя несколько стадий [231]:

1. Ацетилирование дикарбоновой кислоты уксусным ангидридом (или ацетилхлоридом):

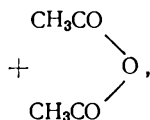
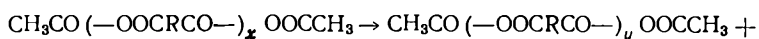


2. Образование так называемого  $\alpha$ -полиангидрида (низкомолекулярного полиангидрида):



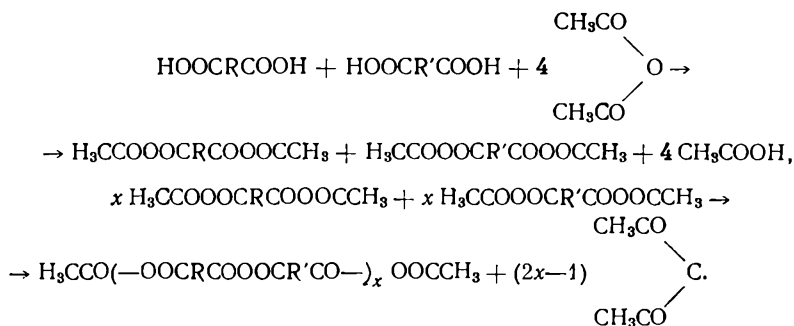
где  $x$  имеет небольшую величину.

### 3. Образование $\omega$ -полианггирида (высокомолекулярного полианггирида):

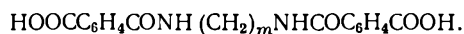


где  $y$  принимает большую величину.

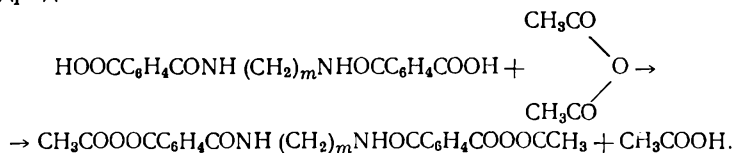
При использовании для поликонденсации смеси дикарбоновых кислот получают смешанные полианггириды [232—235]:



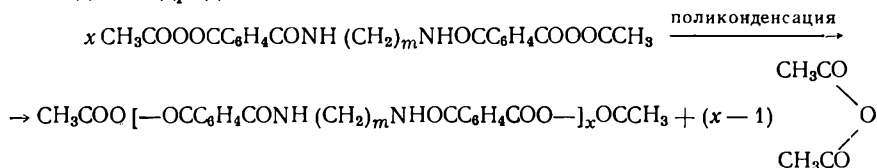
Интересный случай образования смешанных полимеров — полиамидоанггидридов описал недавно Йода [236], который использовал в качестве исходного соединения в реакции полианггидризации алкилен-бис-амидодикарбоновые кислоты:



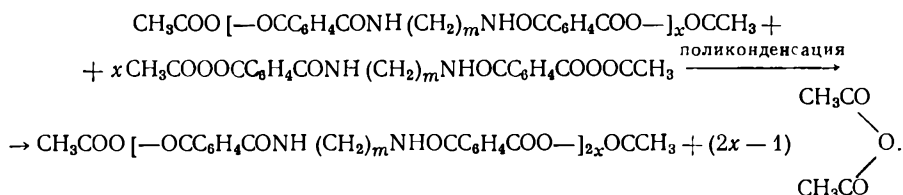
Первой стадией этой реакции является также ацилирование кислоты уксусным анггидридом:



Затем происходит превращение смешанного анггидрида в низкомолекулярный  $\alpha$ -полиамидоанггидрид:



и, наконец, образование высокомолекулярного  $\omega$ -полиамидоанггидрида:



Полианггидризация алифатических дикарбоновых кислот приводит к образованию алифатических полианггидридов, для которых является характер-

ным весьма легкая гидролизация. Поэтому полиангидридизацию, выделение и хранение полученных полиангидридов необходимо осуществлять в сухой атмосфере.

Полиангидриды ароматических дикарбоновых кислот отличаются значительно большей стойкостью к гидролизу [237].

### Методики синтеза некоторых полиангидридов

**Поликонденсация адипиновой кислоты** [252]. 20 г адипиновой кислоты и 80 мл свежеперегнанного уксусного ангидрида в течение 6 час. нагревают в колбе с обратным холодильником при слабом кипении. Летучие продукты отгоняют в вакууме на водяной бане. Сырой полиангидрид растворяют в горячем бензоле, осаждают петролевым эфиром и сушат в вакууме над едким кали, пятиокисью фосфора и парафином.

Полученный полиангидрид представляет собой белый мелкокристаллический порошок с т. пл. 71°C; мол. вес 4540.

**Поликонденсация себаценовой кислоты** [79]. Раствор 20 г себаценовой кислоты в 100 мл уксусного ангидрида помещают в колбу емкостью 200 мл, с холодильником, снабженным трубкой с осушителем, и кипятят в течение 6 час. Затем растворитель удаляют нагреванием колбы на паровой бане в вакууме водоструйного насоса. Сырой ангидрид растворяют в 200 мл горячего сухого бензола и фильтруют. Продукт выделяют добавлением к раствору сухого петролейного эфира. Полученный так называемый  $\alpha$ -ангидрид (т. пл. 75—80°C; мол. вес ~5000) хранят в эксикаторе над пятиокисью фосфора.

Далее  $\alpha$ -ангидрид нагревают в приборе типа молекулярного куба при 200°C в вакууме по меньшей мере 0,01 мм рт. ст. При этом на конденсаторе собирается димерный циклический ангидрид; на дне прибора — высокомолекулярный полиангидрид (т. пл. ~83°C; мол. вес 20 000), образующий из расплава волокна, способные к холодной вытяжке. Полиангидрид быстро деструктурируется при комнатной температуре влажной воздуха.

**Поликонденсация 1,3-дифеноксипропан-4,4'-дикарбоновой кислоты** [79]. 60 г (0,19 моля) 1,3-дифеноксипропан-4,4'-дикарбоновой кислоты и 650 мл уксусного ангидрида кипятят с обратным холодильником при медленном пропускании через раствор тока сухого азота. Через 30 мин. почти вся дикарбоновая кислота растворяется. Горячую реакционную смесь фильтруют. Фильтрат, слегка окрашенный в желтый цвет, концентрируют до ~60 мл отгонкой уксусного ангидрида (загрязненного уксусной кислотой) в вакууме при 65°C и оставляют на ночь в холодильнике. При этом выпадают белые игольчатые кристаллы, которые отфильтровывают и промывают сухим эфиром. Выход смешанного ангидрида 1,3-дифеноксипропан-4,4'-дикарбоновой и уксусной кислот 66 г (87% от теорет.), т. пл. 102—103°C.

20 г полученного смешанного ангидрида нагревают в токе азота при 280°C. При этом из сферы реакции отгоняется уксусный ангидрид. После 30-минутного нагревания (280°C) при атмосферном давлении нагревание продолжают в вакууме 1 мм рт. ст. (или ниже). При этом непрерывно через расплав пропускают ток азота. Периодически вакуум в системе может выключаться, а ток азота следует увеличивать для лучшего перемешивания расплава. Спустя ~30 мин. поликонденсацию заканчивают.

Получают полиангидрид в виде желтоватого твердого блока, который может быть закристаллизован дальнейшим отжигом в печи при 130°C в течение ~30 мин. Кристаллический полиангидрид плавится приблизительно при 267°C. Из расплава полиангидрида получают желтоватые блестящие волокна, способные к холодной вытяжке.

**Поликонденсация 1,4-фениленди(оксиуксусной) кислоты** [249]. 30 г (0,13 моля) 1,4-фениленди(оксиуксусной) кислоты и 500 мл уксусного ангидрида кипятят в колбе с обратным холодильником при 150—160°C в течение 5 час. После полного растворения кислоты в уксусном ангидриде раствор дважды для обесцвечивания обрабатывают активированным углем. Избыток уксусного ангидрида отгоняют в вакууме. Оставшуюся реакционную массу нагревают в атмосфере сухого азота сначала при 160—210° в вакууме 20 мм рт. ст., затем при 215—220°C в вакууме 3 мм рт. ст. в течение 2 час.

Получают полиангидрид, обладающий волокнообразующими свойствами. Т. пл. 158°C,  $[\eta] = 0,12 \text{ дл/г}$  (в 1,4-диоксане, при 30°C).

**Поликонденсация 1,4-фенилендиуксусной кислоты** [249]. 10,0 г (0,05 моля) 1,4-фенилендиуксусной кислоты и 150 мл уксусного ангидрида кипятят в колбе с обратным холодильником при 150—160°C в течение 15 час. Избыток уксусного ангидрида отгоняют и продолжают поликонденсацию аналогично реакции 1,4-фениленди(оксиуксусной) кислоты в атмосфере сухого азота при 190°C в вакууме 3 мм рт. ст.

Получают волокнообразующий полиангидрид с т. пл. 152°C,  $[\eta] = 0,19 \text{ дл/г}$  (в 1,4-диоксане при 30°C).

**Поликонденсация 2,2-бис-(4-оксифенил)пропан-о,о'-диуксусной кислоты**. 30 г (0,09 моля) 2,2-бис-(4-оксифенил)пропан-о,о'-диуксусной кислоты и 150 мл уксусного ангидрида кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 15 час. Раствор дважды обесцвечивают активированным углем, отгоняют избыток уксусного ангидрида и продолжают поликонденсацию в атмо-

сфере сухого азота аналогично методу, описанному для 1,4-фениленди(оксиуксусной) кислоты. Поликонденсацию завершают нагреванием полимера при 240—300° С в вакууме 2 мм рт. ст.

Получают пленко- и волокнообразующий полиангидрид с т. пл. 196—202° С и  $[\eta] = 0,21$  дл/г (в 1,4-диоксане, при 30° С).

**Поликонденсация 1,4-нафталиндикарбоновой кислоты [250].** 1 моль кислоты и 50 молей уксусного ангидрида нагревают в колбе с обратным холодильником при 180° С в течение 8 час. Избыточные уксусный ангидрид и уксусную кислоту удаляют нагреванием реакционной смеси при 180° С в вакууме 20 мм рт. ст. Затем поликонденсацию продолжают еще 4 часа при 180—200° С в вакууме 4 мм рт. ст.

Получают полиангидрид с т. разлож. 345—350° С; мол. вес 2174 (определен по конечным группам), окрашенный в коричневый цвет. Полимер не растворим в спирте, эфире и бензоле; растворим в диметилформамиде и пиридине.

**Поликонденсация 3,3'-(этилендитио)дипропионовой кислоты [243].** 12,3 г (0,60 моля) 3,3'-(этилендитио)дипропионовой кислоты растворяют в 200 мл уксусного ангидрида и кипятят при 140—150° С в течение 3 час. Избыток уксусного ангидрида удаляют при пониженном давлении, а полученный смешанный ангидрид подвергают поликонденсации в вакууме в атмосфере азота в условиях, приведенных ниже:

мин.	°С	мм рт. ст.
0	125	5
15	130	5
30	150	3
60—120	150—157	3
150	158	3
180	153	3

Получают полиангидрид с т. пл. 75° С,  $[\eta] = 0,23$  дл/г (в *m*-крезоле, при 25° С).

**Поликонденсация 3,3'-(*n*-ксилилендитио)дипропионовой кислоты [243].** Раствор 12,0 г 3,3'-(*n*-ксилилендитио)дипропионовой кислоты в 200 мл уксусного ангидрида кипятят в течение 3 час. до образования смешанного ангидрида. Поликонденсацию последнего проводят в атмосфере азота в условиях, приведенных ниже:

мин.	°С	мм рт. ст.
0	110	20
10	140	12
20—100	150—152	4
160—220	152—158	3
250	158	3
280	158	3

Получают полиангидрид с т. пл. 91° С и  $[\eta] = 0,11$  дл/г (в трикрезоле, при 25° С).

**Поликонденсация 1,4-ди-(фенилтио)бутан-4,4'-дикарбоновой кислоты [248].** 20 г 1,4-ди-(фенилтио)бутан-4,4'-дикарбоновой кислоты и 200 мл уксусного ангидрида кипятят в течение 15 мин. Раствор фильтруют и фильтрат упаривают под вакуумом при 100° С до объема 150 мл. При охлаждении выпадает осадок смешанного ангидрида с т. пл. 86—87° С.

20 г смешанного ангидрида нагревают в течение 5 мин. при 200° С сначала при атмосферном давлении, затем 1 час в вакууме 0,1 мм рт. ст. в токе азота. После отгонки уксусного ангидрида получают вязкую массу, которая застывает на холоду и при 110° С переходит в кристаллический непрозрачный полимер с т. пл. 211° С.

**Поликонденсация метилен-бис-(*n*-карбоксифенил)амида [236].** 10,0 г (0,03 моля) метилен-бис-(*n*-карбоксифенил)амида растворяют в 500 мл уксусного ангидрида и нагревают с обратным холодильником в течение 5 час. при 150—160° С. Избыток уксусного ангидрида удаляют нагреванием реакционной смеси в вакууме, диацетат фильтруют и кристаллизуют. Выход диацетата 80% от теорет. Т. пл. 265—267° С (с разложением).

15,0 г диацетата метилен-бис-(*n*-карбоксифенил)амида помещают в 50-миллилитровый сосуд для поликонденсации, снабженный трубкой для подачи азота и присоединенный к вакууму. Поликонденсацию проводят в атмосфере азота при следующем режиме:

мин.	°C	мм рт. ст.	мин.	°C	мм рт. ст.
0	260	20	110	305	3
10	265	3	140	325	3
20	267	3	170	360	3
50	272	3	200	360	3
80	276	3	230	265	3

Получают полиамидоангидрид с т. пл. 325—330°C и  $[\eta] = 0,140$  дл/г (в м-крезоле, при 25° С).

**Поликонденсация фуран-2,5-ди-β-пропионовой кислоты [231].** Раствор 10,0 г (0,047 моля) фуран-2,5-ди-β-пропионовой кислоты в 100 мл уксусного ангидрида кипятят при 130—140° С в течение 2 час. После полного растворения кислоты в уксусном ангидриде раствор дважды обесцвечивают активированным углем, избыток уксусного ангидрида отгоняют в вакууме. Остаток нагревают в вакууме в атмосфере сухого азота по режиму, указанному ниже:

мин.	°C	мм рт. ст.	мин.	°C	мм рт. ст.
0	60	7	105—135	155	5
10	100	7	170	158	4,5
20—40	120—130	7—6	180	158	4,5
50—70	150	6			

Получают полиангидрид, способный к пленко- и волокнообразованию. Т. пл. 78°C;  $[\eta] = 0,135$  дл/г (в м-крезоле, при 20° С).

**Поликонденсация 1-метилпиррол-2,5-дипропионовой кислоты [231].** Раствор 10,0 г (0,044 моля) 1-метилпиррол-2,5-дипропионовой кислоты в 100 мл уксусного ангидрида кипятят 1 час при 130—140° С и обрабатывают по методике, аналогичной поликонденсации фуран-2,5-дипропионовой кислоты. Поликонденсацию смешанного ангидрида проводят в атмосфере сухого азота при режиме, указанном ниже:

мин.	°C	мм рт. ст.	мин.	°C	мм рт. ст.
0	90	4	90	180	3
10	110	4	120	190	3
30—50	145—168	3	130	190	3

Получают полиангидрид, способный к образованию пленок и волокон. Т. пл. 188° С;  $[\eta] = 0,202$  дл/г (в м-крезоле, при 20° С).

**Поликонденсация тиофен-2,5-ди-β-пропионовой кислоты [231].** Раствор 10,0 г (0,438 моля) тиофен-2,5-ди-β-пропионовой кислоты в 100 мл уксусного ангидрида кипятят в течение 3 час. и обрабатывают по методике, аналогичной описанной выше. Условия поликонденсации смешанного ангидрида следующие:

мин.	°C	мм рт. ст.	ин.	°C	мм рт. ст.
0	11	5	80	158	6
15	110	9	85—125	158—160	5
30—40	153	7	135	160	5
55	158	6	135	160	5

Получают полиангидрид, обладающий пленко- и волокнообразующими свойствами. Т. пл. 78°C;  $[\eta] = 0,187$  дл/г (в м-крезоле, при 20° С).

**Поликонденсация адипиновой и терефталевой кислот [232].** К смеси 13,3 г (0,08 моля) терефталевой кислоты и 17,5 г (0,12 моля) адипиновой кислоты добавляют 415 мл уксусного ангидрида и смесь кипятят на масляной бане при 150—160° С в течение 8 час. После полного растворения дикарбоновых кислот в уксусном ангидриде кипячение продолжают еще час, затем отгоняют избыток уксусного ангидрида в вакууме водоструйного насоса. Образующийся при этом смешанный ангидрид — низкоплавкое кристаллическое вещество, нагревают в атмосфере сухого азота в вакууме при 240° С в течение 1,5 час.

Получают смешанный полиангидрид, способный к образованию волокон, однако волокна вскоре после прядения становятся хрупкими вследствие гидролиза полимера влагой воздуха. Т. пл. 235° С;  $[\eta] = 0,13$  дл/г (в 1,4-диоксане, при 30° С).

**Поликонденсация адипиновой, себацпиновой и терефталевой кислот [232].** Смесь 8,3 г (0,05 моля) терефталевой кислоты, 7,3 г (0,05 моля) адипиновой кислоты и 10,1 г (0,05 моля) себацпиновой кислоты вносят в 550 мл уксусного ангидрида и кипятят при 150—160° С в течение 8 час. После полного растворения кислот в уксусном ангидриде избыток последнего отгоняют под уменьшенным давлением. Полученный смешанный ангидрид нагревают в атмосфере азота, в вакууме при 250° С в течение 1,5 час.

Получают смешанный ангидрид, способный к образованию волокон. Т. пл. 245° С.

**Поликонденсация адипиновой кислоты и метилен-бис-4-карбоксифениламида [235].** Смесь тщательно перемешанных 17,1 г (50 мол. %) метилен-бис-*n*-карбоксифениламида и 7,8 г (50 мол. %) адипиновой кислоты добавляют к 1000 мл уксусного ангидрида и нагревают 3 часа в колбе с обратным холодильником. По мере образования диэстара реакционная смесь становится гомогенной. Избыточное количество уксусного ангидрида отгоняют, а реакционную массу нагревают в токе азота 1 час при 160—200° С и 4 часа при 280—290° С.

Получают смешанный ангидрид с т. пл. 232—235° С, не разлагающийся при нагревании на воздухе при 200—230° С в течение 5—6 час.  $[\eta] = 0,120$  дл/г (в *m*-крезоле, при 25° С).

**Поликонденсация себацпиновой и терефталевой кислот [232]** 17 г (0,1 моля) терефталевой кислоты и 40 г (0,2 моля) себацпиновой кислоты вносят в 1000 мл уксусного ангидрида и кипятят смесь при 150—160° С в течение 8 час. После отгонки избыточного уксусного ангидрида получают смешанный ангидрид — низкоплавкое кристаллическое вещество, которое нагревают в атмосфере сухого азота в вакууме при 230° С в течение 1,5 час.

Получают смешанный полиангидрид, способный к образованию волокон, которые, однако, становятся вскоре хрупкими вследствие гидролиза полиангидрида влагой воздуха. Т. пл. 220° С; характеристическая вязкость полимера в 1,4-диоксане при 30° С, измеренная непосредственно после прядения, составляет 0,162 дл/г.

**Поликонденсация терефталевой и тиофен-2,5-дипропионовой кислот [234].** Смесь 11,2 г (60 мол. %) тиофен-2,5-дипропионовой кислоты и 5,5 г (40 мол. %) терефталевой кислоты смешивают с 500 мл уксусного ангидрида и нагревают на масляной бане при 150—160° С в течение 10 час. Раствор обесцвечивают активированным углем. Из реакционной смеси отгоняют уксусный ангидрид. Полученный смешанный ангидрид подвергают поликонденсации в атмосфере азота в следующих условиях (давление 3 мм рт. ст.):

мин.	°С	мин.	°С
0	120	110—230	250
20	180	260	260
50—80	220—247	300	260

Получают смешанный полиангидрид с т.пл. 225—260° С и  $[\eta] = 0,43$  дл/г (в *m*-крезоле, при 25° С).

**Поликонденсация терефталевой и *N*-метилпиррол-2,5-ди- $\beta$ -пропионовой кислот [234].** Смесь 16,5 г (60 мол. %) *N*-метилпиррол-2,5-ди- $\beta$ -пропионовой кислоты и 8,5 г (40 мол. %) терефталевой кислоты растворяют в 500 мл уксусного ангидрида и нагревают на масляной бане при 150—160° С для образования смешанного ангидрида, дальнейшую поликонденсацию которого осуществляют в атмосфере азота по режиму, приведенному ниже:

мин.	°С	мм рт. ст.
0	150	5
10	180	3
60—90	220—248	3
120	255	3
140	260	3

Получают смешанный полиангидрид с т. пл. 250° С;  $[\eta] = 0,51$  дл/г (в *m*-крезоле, при 25° С).

**Поликонденсация фуран-2,5-дипропионовой и тетрагидрофуран-2,5-ди-β-пропионовой кислот [234].** Смесь 5,4 г (50 мол. %) тетрагидрофуран-2,5-дипропионовой кислоты и 5,3 г (50 мол. %) фуран-2,5-дипропионовой кислоты кипятят с 200 мл уксусного ангидрида. Получают смешанный ангидрид, который подвергают поликонденсации в условиях (давление 3 мм рт. ст.), приведенных ниже:

мин.	°C
0	140
10	141
70—100	143—145
130—310	160
360	160

Получают смешанный полиангидрид с т. пл. 123° С и  $[\eta] = 0,41$  дл/г (в м-крезоле, при 25° С).

**Поликонденсация фуран-2,5-ди-β-пропионовой, тетрагидрофуран-2,5-ди-β-пропионовой и N-метилпиррол-2,5-ди-β-пропионовой кислот [234].** 4,2 г (40 мол. %) фуран-2,5-ди-β-пропионовой кислоты, 4,3 г (40 мол. %) тетрагидрофуран-2,5-ди-β-пропионовой кислоты и 2,3 г (20 мол. %) N-метилпиррол-2,5-ди-β-пропионовой кислоты растворяют в 200 мл уксусного ангидрида и кипятят при 140—150° С в течение часа. Раствор обесцвечивают активированным углем, отгоняют от него растворитель, а смешанный ангидрид подвергают поликонденсации в условиях (давление 4 мм рт. ст.), приведенных ниже:

мин.	°C	мин.	°C
0	130	150	150
15—30	132—138	180	155
60—120	140—145	230	155

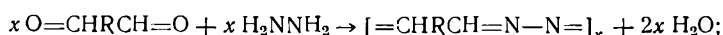
Получают смешанный полиангидрид с т. пл. 89—93°С и  $[\eta] = 0,33$  дл/г (в м-крезоле, при 25°С).

## ПОЛИАЗИНИРОВАНИЕ

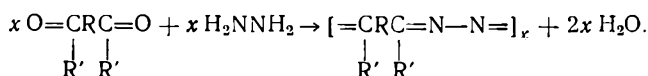
Полиазинирование представляет собой один из видов поликонденсационных процессов, в котором образование полимера происходит в результате отщепления воды при взаимодействии карбонильных групп и аминокгрупп и сопровождается образованием группировок  $\text{>C=N—}$  [230, 255—268]. Таким образом, под полиазинированием мы будем понимать поликонденсационный процесс, приводящий к образованию полиазинов, полигидрозонов, полимерных оснований Шиффа и т. п. соединений.

Полиазинирование может быть осуществлено посредством следующих реакций.

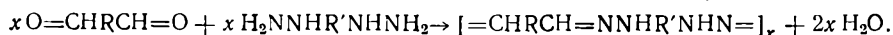
1. Поликонденсация диальдегидов с гидразином [256, 257]:



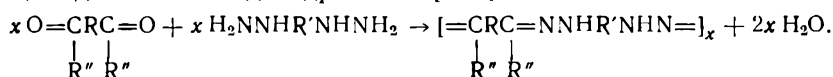
2. Взаимодействие diketонов с гидразином [256, 258]:



3. Реакция диальдегидов и дигидразинов [255]:



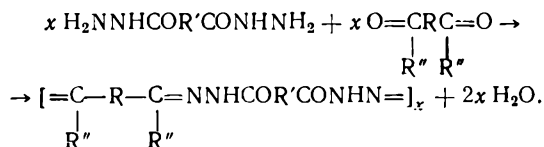
4. Реакция diketонов и дигидразинов [255]:



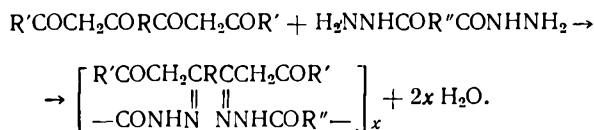
5. Поликонденсация моногидразонов [258]:



6. Поликонденсация диальдегидов или diketонов с дигидразидами дикарбоновых кислот [259, 260]:

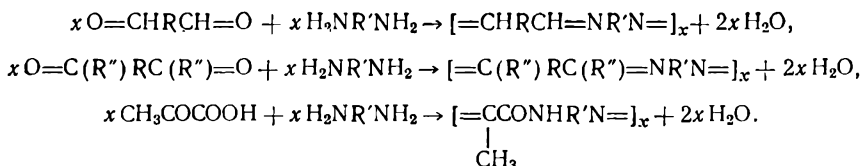


7. Взаимодействие бис-(β-diketонов) с дигидразидами дикарбоновых кислот [261, 262]:



Эта реакция является первой стадией процесса, приводящего в конечном итоге к образованию полипиразолов, так как полигидразоны, полученные реакцией полиазинирования из бис-(β-diketонов) и гидразидов дикарбоновых кислот в процессе дальнейшей термической обработки в вакууме за счет отщепления воды, превращаются в полипиразолы.

К реакции полиазинирования, по-видимому, может быть отнесено и взаимодействие карбонилсодержащих соединений с диаминами, приводящее, как предполагают, к образованию соединений, содержащих в своих молекулах связи  $\text{C}=\text{N}-$  [263—269]:



В табл. XIII (см. стр.389) приведены некоторые исходные соединения, использованные в реакции полиазинирования.

### Методики синтеза полимеров полиазинированием

**Поликонденсация гидразина с *n*-диацетилбензолом [258].** 4,7308 г (0,029 моля) *n*-диацетилбензола растворяют в 50 мл масляной кислоты, нагревают раствор до 117—120° С и добавляют к нему раствор 1,4678 г (0,029 моля) гидразин-гидрата в 12 мл масляной кислоты. Реакционную смесь перемешивают в течение 3 час. при 117—120° С. Выпавший ярко-желтый осадок полиазина отфильтровывают, промывают 150 мл горячего метанола водой и сушат в вакууме.

Выход полимера 4,6 г (65% от теорет.); мол. вес 1111 (вычислен по данным элементарного анализа).

**Поликонденсация гидразина с 4,4'-диацетилдифениловым эфиром диэтиленгликоля [258].** 2,0701 г (0,006 моля) diketона растворяют в 40 мл ледяной уксусной кислоты. К нагретому до 100° С раствору diketона прибавляют раствор 0,3200 г (0,006 моля) гидразин-гидрата в 10 мл ледяной уксусной кислоты. Реакционную смесь перемешивают при 100° С в течение 3 час. Выпавший светло-зеленый осадок отфильтровывают, обрабатывают 50 мл горячего метанола и сушат в вакууме при 61° С.

Выход полимера 1,23 г (59,1% от теорет.); мол. вес 1356 (вычислен по данным элементарного анализа).



**Поликонденсация 4,4'-дифенилдицидразина с ацетилацетоном** [255]. Смесь 1 г дикетона-2,14 г 4,4'-дифенилдицидразина в 15 мл уксусной кислоты тщательно перемешивают и нагревают на водяной бане в течение 2 час. при 60—65°С. После охлаждения реакционную смесь выливают в холодную воду. Выпавший коричнево-красный осадок отфильтровывают и сушат в вакууме.

Выход 1,4 г. Для очистки полимер переосаждают из бензольного раствора метанолом. После этого получают 0,6 г полимера коричнево-красного цвета. Т. пл. 320—340°С; мол. вес 3578 (определен криоскопически).

**Поликонденсация дицидразид адипиновой кислоты с 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксидом** [262]. Смесь 3 г 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида и 1,74 г дицидразид адипиновой кислоты нагревают в 70 мл абсолютного этанола в течение 40 час. Горячую реакционную массу фильтруют, отделяя от нее выпавший полицидразон, который сушат в вакууме.

Выход полицидразона 97,6% от теорет.; т. пл. 185—210°С;  $\eta_{\text{пр}} = 0,40 \text{ дл/г}$  (в трикрезоле).

**Поликонденсация дицидразид адипиновой кислоты с 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилэтано** [262]. Смесь 3,5 г 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилэтана и 1,74 г дицидразид адипиновой кислоты нагревают в 150 мл кипящего абсолютного этанола в течение 36 час.

Выход полицидразона количественный; т. пл. 156—180°С;  $\eta_{\text{пр}} = 0,32 \text{ дл/г}$  (в трикрезоле).

**Поликонденсация дицидразид адипиновой кислоты с себацилдиациетофеноном** [262]. 2 г себацилдиациетофенона растворяют в 80 мл ледяной уксусной кислоты при 80°С и к полученному раствору в течение 30 мин. прибавляют 0,86 г дицидразид адипиновой кислоты. Окраска раствора изменяется от светло-коричневой до светло-желтой. Реакционную смесь при перемешивании охлаждают до комнатной температуры, выливают в воду и добавляют уксуснокислый натрий. Осадок полицидразона отфильтровывают, промывают дистиллированной водой и переосаждают из диметилформамида эфиром.

Выход полицидразона 70% от теорет.; т. пл. 65—75°С.

**Поликонденсация 4,4'-дифенилдицидразина с диацетилом** [255]. Смесь 0,86 г диацетила, 2,14 г 4,4'-дифенилдицидразина и 15 мл уксусной кислоты тщательно перемешивают и нагревают в течение 2 час. при 60—65°С. По окончании реакции выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат.

Полученный полимер не плавится; его мол. вес 3849 (определен криоскопически).

**Поликонденсация 4,4'-дифенилдицидразина с диальдегидом терефталевой кислоты** [255]. В реакцию берут 1,34 г диальдегида и 2,14 г дицидразина. Поликонденсацию проводят аналогично описанному в предыдущем случае.

Выход полимера 0,72 г; т. пл. 205—222°С; мол. вес 2782 (определен криоскопически).

**Поликонденсация гексаметилендиамина с пировиноградной кислотой** [264]. Гексаметилендиамин и пировиноградную кислоту, взятые в эквимолекулярном соотношении, смешивают при охлаждении. Затем реакционную смесь нагревают вначале в токе чистого азота 11 час. при постепенном повышении температуры до 110°С, потом в вакууме 1—2 мм рт. ст. при 110°С в течение 15 час.

Получают твердое окрашенное вещество с т. пл. 76—85°С; мол. вес ~400 (вычислен по данным элементарного анализа).

**Поликонденсация гексаметилендиамина с диальдегидом терефталевой кислоты** [264]. Эквимолекулярную смесь гексаметилендиамина и диальдегида терефталевой кислоты нагревают вначале в атмосфере чистого азота при постепенном повышении температуры до 180°С в течение 20 час. Затем ток азота прекращают и нагревают реакционную смесь при той же температуре в вакууме 1—2 мм рт. ст. в течение 15 час.

Получают прозрачное, красноватого цвета, твердое вещество, нерастворимое в органических растворителях. Т. пл. 188—192°С; мол. вес ~800 (вычислен по данным элементарного анализа).

**Поликонденсация *n*-фенилендиамина с глиоксалем** [264]. В реактор, снабженный механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, загружают 0,87 г (0,015 моля) глиоксала в 150 мл уксусной кислоты. Затем добавляют 2,16 г (0,015 моля) *n*-фенилендиамина. Поликонденсацию проводят при 85°С в течение 8 час. Раствор охлаждают, выпавший черный осадок отфильтровывают, промывают горячей водой до нейтральной реакции и сушат при 60°С в вакууме. Выход продукта 1,664 г (64,4% от теорет.).

**Поликонденсация *n*-фенилендиамина с терефталевым альдегидом** [264]. В реактор загружают 350 мл безводного бензола и нагревают до кипения. В кипящий бензол вводят 1,44 г (0,01 моля) *n*-фенилендиамина и в течение часа по каплям добавляют 1,34 г (0,01 моля) терефталевого альдегида, растворенного в 150 мл бензола. Одновременно с подачей альдегида отгоняют азеотропную смесь бензола с водой. После внесения альдегида реакционную смесь нагревают еще в течение 20 час. Выпавший желтый осадок отфильтровывают, многократно промывают горячим толуолом и сушат в вакууме при 60°С.

Выход продукта 2,033 г (98,4% от теорет.). Продукт растворим в серной, муравьиной и фосфорной кислотах.

**Поликонденсация *o*-фенилендиамина с 5,5'-метиле**н**-бис-салициальдегидом** [265]. К раствору 1,507 г (6,08 ммоль) диальдегида в 5 мл тетрагидрофурана и 20 мл ледяной уксусной кис-

лоты добавляют теплый раствор 0,666 г (6,08 ммоль) *о*-фенилендиамин в 10 мл ледяной уксусной кислоты. Реакционную смесь нагревают на водяной бане; примерно через 10 сек. образуется осадок оранжевого цвета. После разбавления реакционной смеси 200 мл метанола осадок отфильтровывают, промывают водой, метанолом, эфиром и сушат.

Получают 1,750 г (87,5% от теорет.) полимерного основания Шиффа; мол. вес ~10 000.

**Поликонденсация 2,7-диаминофлуорена с глиоксалем** [268]. В 100-миллилитровой колбе, снабженной обратным холодильником, растворяют 1,96 г (0,01 моля) 2,7-диаминофлуорена в 30 мл диметилформамида и к полученному раствору в атмосфере азота добавляют раствор 0,58 г (0,01 моля) глиоксала в 20 мл диметилформамида. Реакционную смесь нагревают в атмосфере азота при 140°C. Спустя 2 часа добавляют еще 0,29 г (0,005 моля) глиоксала в 20 мл диметилформамида и нагревают в течение 3 час. при 140°C. Полученный продукт после выделения экстрагируют 8 час. в приборе Сокслета метанолом и водой.

Получают 1,55 г (71% от теорет.) полимерного основания Шиффа, представляющего собой неплавкое и нерастворимое вещество темно-коричневого цвета.

**Поликонденсация 2,7-диаминофлуорена с терефталевым альдегидом** [268]. 1,96 г (0,01 моля) 2,7-диаминофлуорена растворяют в 30 мл диметилформамида и к полученному раствору в атмосфере азота добавляют 1,34 г (0,01 моля) терефталевого альдегида, растворенного в 30 мл диметилформамида. Смесь нагревают в колбе с обратным холодильником при 140°C. Спустя 2 часа добавляют 0,67 г (0,005 моля) терефталевого альдегида в 20 мл диметилформамида и нагревают реакционную смесь еще 3 часа при 140°C. По окончании реакции выпавший продукт отфильтровывают и при необходимости экстрагируют в течение 8 час. метанолом и водой.

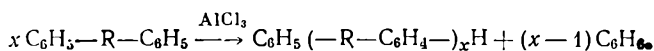
Получают 2,35 г (80% от теорет.) полимерного основания Шиффа, представляющего собой неплавкое и нерастворимое вещество желтого цвета.

**Поликонденсация дигидразидов изоталевой и адипиновой кислот с диальдегидом терефталевой кислоты** [259]. В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, загружают 100 мл диметилсульфоксида, 3,48 г дигидразида адипиновой кислоты и 3,88 г дигидразида изоталевой кислоты. После растворения гидразидов к реакционной смеси добавляют 5,36 г диальдегида терефталевой кислоты и перемешивают раствор при комнатной температуре в течение 48 час. Затем к раствору полимера добавляют метанол. Выпавший полимер отфильтровывают, промывают метанолом и сушат в вакууме.

Получают полимер, растворимый в гексаметилфосфорамиде, трифторуксусной кислоте и диметилсульфоксиде. Т. пл. ~300°C;  $\eta_{\text{пл}} = 1,34$  дл/г (в 0,25%-ном растворе);  $\eta_{\text{сп}} = 0,08$  дл/г (в трикрезоле).

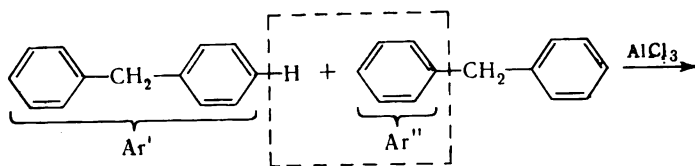
## ПОЛИПЕРЕАРИЛИРОВАНИЕ

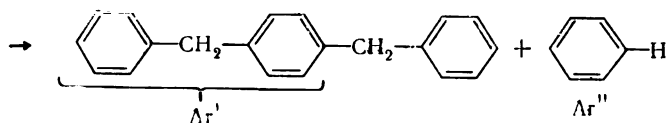
Под полипереарилированием мы будем понимать поликонденсационный процесс, протекающий в присутствии катализаторов типа катализаторов Фриделя—Крафта и сопровождающийся образованием углерод-углеродной связи с выделением ароматического углеводорода [270—274]. В общем виде полипереарилирование может быть изображено следующей схемой:



Таким образом, в реакции полипереарилирования углерод-углеродная связь между алифатическим и ароматическим атомами углерода диарилалканов под активирующим действием  $\text{AlCl}_3$  и других катализаторов проявляет несвойственную ей подвижность, уподобляясь в этом отношении сложноэфирной и другим лабильным связям [271, 273]. Поскольку при этом происходит замена одного ароматического радикала на другой, в основе названия этой реакции и лежит термин «переарилирование» [273].

Так, например, при полипереарилировании дифенилметана элементарным актом реакции является замена фенильного радикала  $\text{Ar}''$  на фенилметилфенильный радикал  $\text{Ar}'$ :





Полипереарилрование относится к числу равновесных поликонденсационных процессов, поскольку полиарилалкилы под действием катализаторов переарилрования деструктурируются низкомолекулярными ароматическими углеводородами [270, 271].

В табл. 42 приведены примеры реакции полипереарилрования.

Т а б л и ц а 42

Диариалканы, использованные в реакции полипереарилрования

Исходный углеводород	Формула исходного углеводорода	Ссылка на литературу
Дифенилметан	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	[272, 273, 275, 276]
<i>м</i> -Хлордифенилметан	$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	[273, 277]
<i>п</i> -Хлордифенилметан	$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	[273, 277]
<i>м</i> -Фтордифенилметан	$\text{FC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	[273, 277]
<i>п</i> -Фтордифенилметан	$\text{FC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	[273, 277]
1,1-Дифенилэтан	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	[272, 273]
1,2-Дифенилэтан	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	[271—274, 278, 279]
<i>симм-о, о'</i> -Дихлордифенилэтан	$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	[273]
<i>симм-п, п'</i> -Дихлордифенилэтан	$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	[273]
1,2-Дифенилпропан	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	[273]
<i>п</i> -Фтордифенилэтан-1,2	$\text{FC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	[273]
<i>п</i> -Хлордифенилэтан-1,2	$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	[273]
1,3-Дифенилпропан	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_5$	[272, 275]
1,4-Дифенилбутан	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_5$	[272, 275]
1,2-Ди- <i>в</i> -тетраилэтан	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_{11}$	[272, 275]

## Методики синтеза полимеров полипереарилрованием

Полипереарилрование 1,2-дифенилэтана [273] проводят в приборе, состоящем из реакционной пробирки емкостью 70 мл с боковым отводом, снабженной термометром и барботером для ввода азота, доходящим почти до дна пробирки. Боковой отвод пробирки соединяют с прямым холодильником, охлаждаемым водой. Реакционную пробирку нагревают в металлической бане. Температуру бани поддерживают постоянной при помощи контактного термометра, электромагнитного реле и нагревательной спирали. В пробирку помещают 20,0 г 1,2-дифенилэтана, нагревают до 140°С и выдерживают при этой температуре 10—15 мин. Затем прибавляют 1,0 г измельченного безводного хлористого алюминия и пропускают через реакционную смесь азот.

Скорость подачи азота в реакционную пробирку (80 мл/мин) регулируется при помощи редуктора и маностата. Выделяющийся летучий ароматический углеводород конденсируется в холодильнике и собирается в мерном цилиндре с делениями через 0,1 мл (выход бензола 5,1 г). Переарилрование продолжают 4 часа. По окончании нагрева пробирку вынимают из бани и к реакционной массе прибавляют разбавленную соляную кислоту (10—15 мл) и затем бензол. Жидкость сливают в колбу и содержимое пробирки количественно переносят в ту же колбу. Смесь, состоящую из бензола, растворимых в бензоле продуктов переарилрования, непрореагировавшего 1,2-дифенилэтана, водного кислого раствора хлористого алюминия и нерастворимых продуктов реакции, фильтруют через стеклянный пористый фильтр. Оставшийся нерастворимый продукт переарилрования промывают на фильтре бензолом до тех пор, пока бензол не перестанет окрашиваться. Остаток сушат.

Выход полимера 1,5 г. Он представляет собой трехмер, неплавкий и нерастворимый в органических растворителях.

Фильтрат переносят в делительную воронку, отделяют бензольный слой, несколько раз промывают его водой, сушат хлористым кальцием и фильтруют. Хлористый кальций дважды ополаскивают сухим бензолом, этим же бензолом промывают фильтр, через который фильтровали бензольный раствор, и «промывной» бензол присоединяют к основному бензольному раствору. От бензольного раствора вначале при атмосферном давлении отгоняют бензол, затем в вакууме 20—25 мм рт. ст. до 200°С отгоняют не вступивший в реакцию 1,2-дифенилэтан (0,7 г).

Продукт, оставшийся в колбе, представляет собой полифениленэтил. Выход 6,7 г;  $\eta_{\text{уд}} = 0,665$  в бензоле (при концентрации полифениленэтила в бензоле 3,808 г/100 мл), что соответствует мол. весу 10 100.

**Полипереарилрование дифенилметана [273].** В реакционную пробирку загружают 16,8 г дифенилметана. Поликонденсацию проводят в том же приборе и по той же методике, что и в предыдущем случае, в присутствии 0,68 г безводного хлористого алюминия при скорости пропуска азота 40 мл/мин при 200° С в течение 60 мин.

В результате полипереарилрования получают 6,8 г бензола, 2,5 г трехмерного полифениленметила и 4,8 г растворимого полифениленметила с  $\eta_{уд}$  в бензоле 0,105 (при концентрации полимера в бензоле 2,244 г/100 мл), что соответствует мол. весу 2350.

**Полипереарилрование 1,3-дифенилпропана [273]** проводят аналогично описанному для 1,2-дифенилэтана. В реакционную пробирку загружают 21,5 г 1,3-дифенилпропана и 1,0 г безводного хлористого алюминия. Скорость подачи азота 80 мл/мин. Поликонденсацию проводят при 150° С в течение 5 час.

Выход растворимого полифениленпропила 6,15 г;  $\eta_{уд}$  его раствора в бензоле 0,064 (при концентрации полимера в бензоле 0,600 г/100 мл), что соответствует мол. весу 6970.

**Полипереарилрование *p*-хлордифенилметана [273]** проводят так же, как и полипереарилрование 1,2-дифенилэтана. Скорость подачи азота 40 мл/мин. В реакционную пробирку загружают 5,05 г *p*-хлордифенилметана и 0,23 г безводного хлористого алюминия. Поликонденсацию проводят при 150° С в течение часа. Продукт переарилрования после отгонки не вступившего в реакцию исходного диарилалкана экстрагируют кипящим спиртом и сушат.

Получают 1,9 г растворимого полимера с  $\eta_{уд}$  раствора полимера в бензоле 0,058 (при концентрации раствора 1,754 г/100 мл), что соответствует мол. весу 2300.

**Полипереарилрование 1,2-ди-( $\beta$ -тетралил)этана [273]** проводят так же, как и полипереарилрование 1,2-дифенилэтана, с той лишь разницей, что поликонденсационный процесс осуществляют не в токе азота под атмосферным давлением, а в отсутствие азота в вакууме 3 мм рт. ст. В реакционную пробирку загружают 31,9 г 1,2-ди-( $\beta$ -тетралил)этана и 1 г безводного хлористого алюминия. Поликонденсацию проводят в течение 5 час. при 130° С.

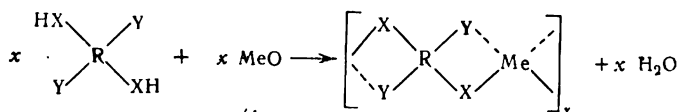
Выход полимера 13,2 г,  $\eta_{уд}$  в бензоле 0,169 (при концентрации раствора полимера 4,282 г/100 мл), что соответствует мол. весу 3460.

## ПОЛИКООРДИНАЦИЯ

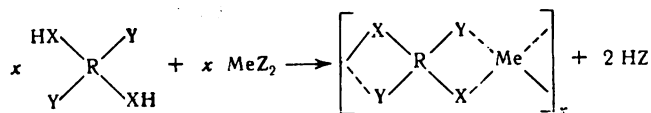
Поликоординацией называют такой поликонденсационный процесс, при котором рост полимерной цепи происходит за счет возникновения координационных связей. Это один из случаев равновесной поликонденсации, получивших свое развитие лишь в последнее десятилетие. Однако в настоящее время уже имеется ряд обзоров, суммирующих опубликованные данные по этому типу реакции поликонденсации, которая приводит к получению нового типа полимеров, содержащих в своем составе атомы металлов [230, 280—287].

Поликоординация может быть осуществлена в нескольких вариантах.

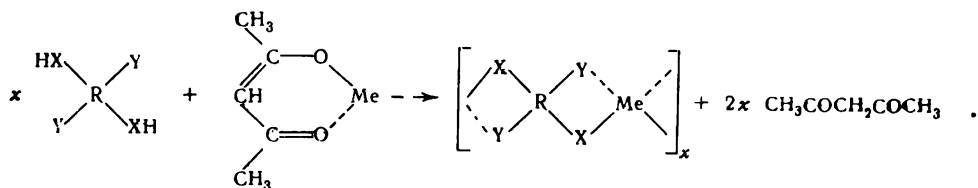
1. Взаимодействие тетрадентатных лигандов с окислами металлов:



2. Действие на тетрадентатный лиганд солью металла:



3. Взаимодействие тетрадентатного лиганда с низкомолекулярным координационным соединением бидентатного лиганда с металлом, например с ацетилацетонатом металла:



Таким образом, в процессе реакции поликоординации возникают полимерные цепи, содержащие в своем составе внутрикмоплексные гетероциклы с центральным атомом металла.

При получении координационных полимеров в качестве акцепторов обычно применяют катионы переходных металлов. Небольшие размеры этих катионов в сочетании с большим эффективным зарядом, а также наличие в ряде случаев незаполненных *d*-орбит обеспечивают металлу довольно прочную связь с донорными группами лиганда. Ионы щелочноземельных металлов и лантанидов являются более слабыми акцепторами, а ионы щелочных металлов образуют комплексы только в редких случаях [230].

В табл. 43 приведены металлы, способные образовывать координационные полимеры [230].

Т а б л и ц а 43

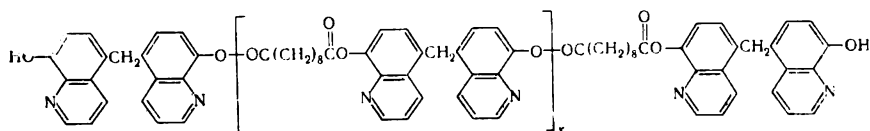
Металлы, образующие координационные полимеры

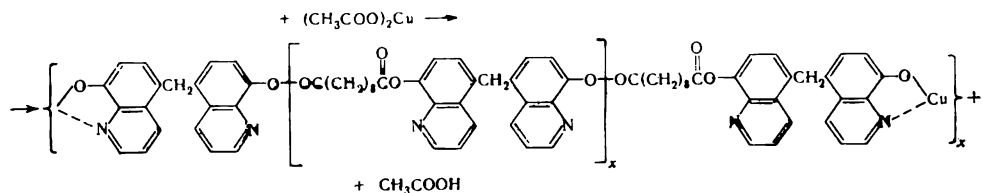
Группа периодической системы	Элемент	Литературные ссылки
I	$\text{Cu}^{2+}$	[288—307]
II	$\text{Ag}^+$	[308]
	$\text{Be}^{2+}$	[288, 290, 293, 301, 304—306, 309—316]
	$\text{Mg}^{2+}$	[292, 306, 315, 316, 317]
	$\text{Ca}^{2+}$	[306, 315]
	$\text{Ba}^{2+}$	[306]
	$\text{Zn}^{2+}$	[221, 288, 290—293, 300, 305—307, 309, 310, 317, 318]
	$\text{Cd}^{2+}$	[290, 292, 293, 306, 316]
III	$\text{Al}^{3+}$	[306, 319]
IV	$\text{Ti}^{4+}$	[302]
	$\text{Zr}^{4+}$	[320]
VI	$\text{Cr}^{3+}$	[305, 321—323]
	$\text{UO}_2^{2+}$	[317]
VII	$\text{Mn}^{2+}$	[315, 290, 293]
VIII	$\text{Fe}^{2+}$	[308, 323, 324]
	$\text{Co}^{2+}$	[221, 293, 295, 300, 305, 306, 316, 317, 324—326]
	$\text{Ni}^{2+}$	[288, 290—293, 295, 300, 306, 307, 315, 317, 324, 325, 327]

Лиганды, применяемые для синтеза координационных полимеров, содержат в своей молекуле такие донорные группы, как  $-\text{NH}_2$ ,  $=\text{NH}$ ,  $=\text{N}-$ ,  $=\text{NOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $=\text{CO}$ ,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{PO}(\text{OH})\text{O}-$ ,  $-\text{SO}_2$ ,  $-\text{S}-$ ,  $=\text{C}=\text{S}$  и др. [230].

В качестве лигандов для синтеза координационных полимеров наряду с низкомолекулярными веществами могут быть использованы и высокомолекулярные соединения, содержащие по концам цепи комплексообразующие группы.

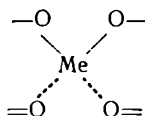
Так, например, в реакцию поликоординации вступает полиэфир себахиновой кислоты и бис-(8-оксихинолил)метана, имеющий концевые комплексообразующие группы [288]:



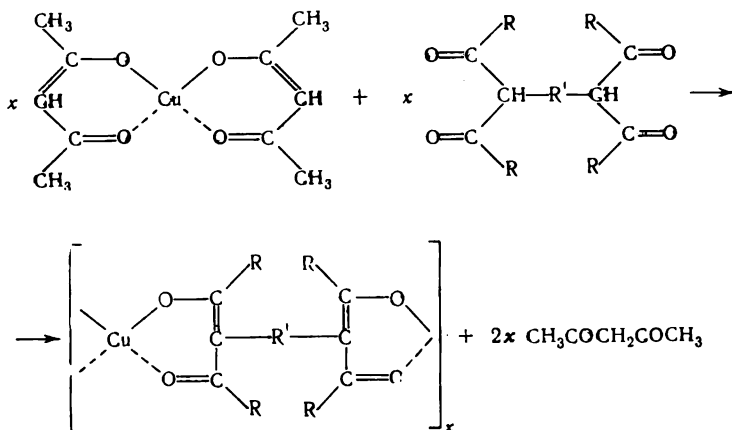


Основными элементами, которые наряду с металлом принимают участие в образовании хелатного узла координационного полимера являются кислород, азот, сера, причем ближайшее окружение металла может создаваться как одним и тем же элементом, так и их сочетанием [328].

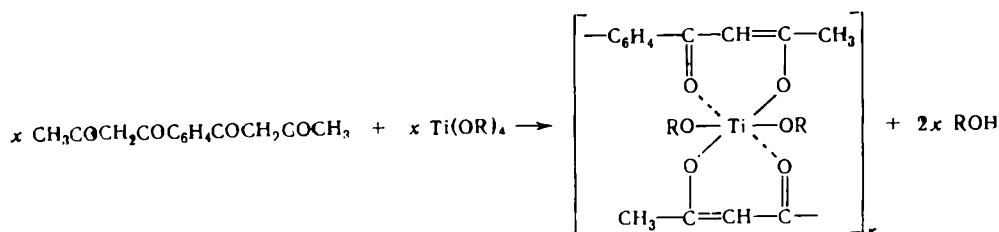
Наиболее многочисленными по числу представителей являются координационные полимеры, в которых связь металла с лигандом осуществляется через кислород:



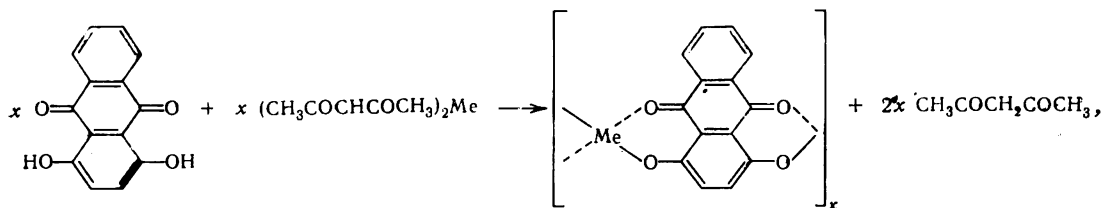
Типичным примером образования координационных полимеров этого вида является поликоординация тетракетонов с ацетилацетонатами или солями металлов [230, 288, 289, 301, 309, 310, 312–314, 329–333]:



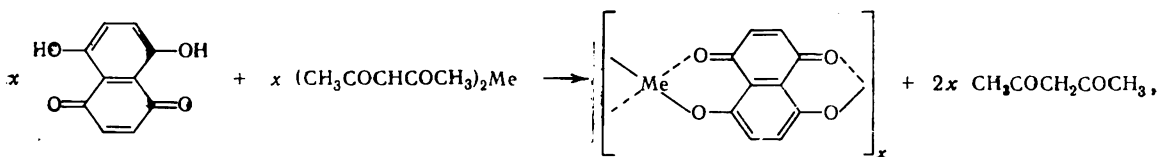
Обменная реакция алкилортотитанатов с терефталилдиацетоном [302] приводит к образованию титан-кислородсодержащих координационных полимеров по уравнению:



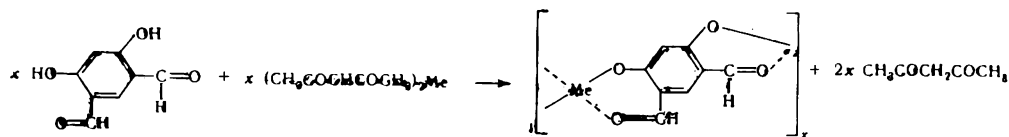
Координационные полимеры с таким же ближайшим окружением металла образуются и при поликоординации с металлическими производными хинизарина [309]:



нафтазарина [334]:

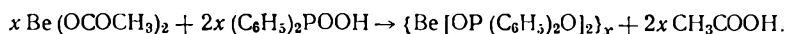


4-окси-5-формилсалицилальдегида [335]:

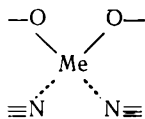


и других соединений [294, 319, 326, 336, 337].

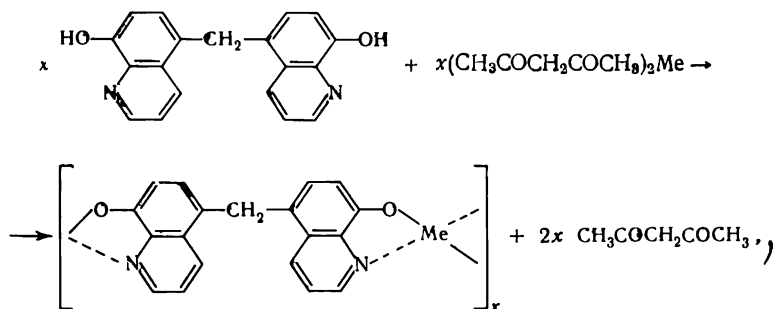
Поликоординация дифенилфосфиновой или фенилметилфосфиновой кислоты с солями или ацетилацетонами двухвалентных или трехвалентных металлов [304, 321, 328, 338] сопровождается образованием фосфорсодержащих координационных полимеров:



Координационные полимеры, в которых ближайшим окружением металла являются атомы кислорода и азота:



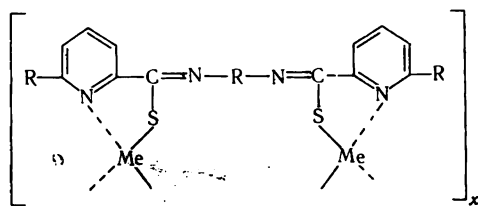
получаются, например, посредством поликоординации металлических производных с бис-(8-оксихинолил)метаном [316, 339]:



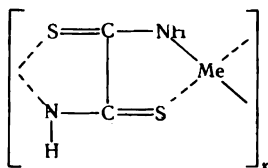
бис-(8-оксихинолином) [340], 1,6-диоксифеназином [341], (1,3-бутандион)-N-фенилглицином [317].

Известны координационные полимеры, в которых в образовании координационного цикла наряду с азотом принимает участие сера. Такие полимеры

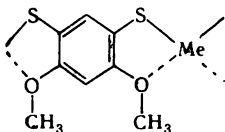
получаются, в частности, на основе *бис-α*-тиопиколинамидов [307, 325] и имеют следующее строение:



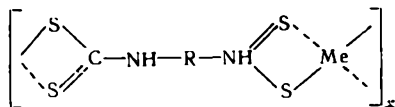
Из дитиоамидов дикарбоновых кислот [300, 342] получены координационные полимеры типа



Поликоординация 2,4-диметокси-1,5-димеркаптобензола с ацетилацетонатами металлов [343] приводит к образованию координационных полимеров, повторяющая единица которых имеет следующее строение:



На основе дитиокарбаминовых кислот получены координационные полимеры, ближайшим окружением металла в хелатных циклах которых является только сера [291]:



Известны и координационные полимеры, в которых донорами электронов является только азот [295, 296, 298, 299, 327, 344, 345].

В табл. XIV (стр. 393) в качестве примера приведены некоторые из лигандов, использованные для синтеза координационных полимеров.

### Методики синтеза координационных полимеров

**Поликоординация себацилдиацетона с ацетилацетонатом бериллия [312].** 2 г себацилдиацетона, 1,47 г ацетилацетоната бериллия и 10,5 мл дитиолиметана или 9,8 мл динила (смеси, состоящей из 73,5% дифенилоксида и 26,5% дифенила) помещают в конденсационную пробирку и нагревают при 100°С в токе азота до образования раствора. Затем температуру поднимают в течение часа до 160°С и продолжают нагрев при этой температуре. Через 4 часа пробирку подключают к вакуумной системе, в которой поддерживается давление 30—35 мм рт. ст., и ведут реакцию в вакууме в течение 8 час. Полимер осаждают из раствора петролейным эфиром при охлаждении смесью сухого льда и ацетона, промывают осадителем и сушат при комнатной температуре в вакууме для удаления петролейного эфира. Затем полимер нагревают в вакууме 1 мм рт. ст. постепенно до 160°С и выдерживают в течение 3 час. при этой температуре.

Получают полисебацилдиацетонат бериллия с  $\eta_{\text{ин}} = 0,5 \div 1,2 \text{ дл/г}$  (в хлорбензоле, при 20°С), т. размягч. ~35°С; полимер растворим в бензоле, хлороформе, хлорбензоле, диметилформамиде, не растворим в петролейном эфире и метаноле.

**Поликоординация 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида с ацетилацетонатом бериллия [314].** В р а с п л а в е. В конденсационные пробирки помещают эквимолекулярную смесь 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида и ацетилацетоната бериллия. Поликоординацию проводят



в токе очищенного азота при следующем температурном режиме: 3 часа при 155°C, затем температуру в течение 45 мин. поднимают до 200°C и выдерживают реакционную смесь при этой температуре в течение 5 час., после чего нагревание продолжают в вакууме 1—2 мм рт. ст., поднимая температуру в течение часа до 260°C и при 260°C выдерживают реакционную массу 10 час.

Получают координационные полимеры, приведенная вязкость которых в хлороформе, несмотря на идентичные условия проведения опыта, колеблется от 0,31 до 0,58 *дл/г*, а содержание в полимере части, не растворимой в хлороформе, — от 4,0 до 28,4%.

**В р а с т в о р е.** 25%-ный раствор 4,4'-*бис*-(ацетоацетил)дифенилоксида и ацетилацетоната бериллия (эквимолекулярное соотношение) в диниле нагревают в конденсационной пробирке в токе чистого азота 50 мин. от 110 до 160°C, 2 часа — при 160°C и затем 7 час. в вакууме 40—50 мм рт. ст. при той же температуре. По окончании реакции вязкий раствор полимера разбавляют небольшим количеством диметилформамида, полимер осаждают метанолом, отфильтровывают, обрабатывают метанолом при кипении в течение 15 мин., снова отфильтровывают, промывают эфиром и сушат при 110°C в течение 5—7 час.

Получают координационный полимер с  $\eta_{\text{пр}} = 0,36 \text{ дл/г}$  (в диметилформамиде). Молекулярный вес полученного полимера может быть увеличен последующим прогреванием его в твердом состоянии при 260°C в вакууме 1 мм рт. ст. в течение 4 час. После такой термообработки полимера его приведенная вязкость увеличивается до 0,8 *дл/г*; т. размягч. полимера  $\sim 300^\circ\text{C}$ .

**Поликоординация 4,4'-*бис*-(ацетоацетил)дифенилэтана с ацетилацетонатом бериллия [346].** 25%-ный раствор эквимолекулярных количеств 4,4'-*бис*-(ацетоацетил)дифенилэтана и ацетилацетоната бериллия в диниле нагревают в токе азота в вакууме 25—35 мм рт. ст. в течение 6—8 час. при 160°C. Получают координационный полимер с  $[\eta]$  в диметилформамиде 0,40 *дл/г*. Последующая термообработка полимера в твердом состоянии в вакууме 1 мм рт. ст. в течение 4 час. при 260°C приводит к возрастанию  $[\eta]$  полимера до 0,50 *дл/г*; т. размягч.  $\sim 260^\circ\text{C}$ .

**Поликоординация хинизарина с ацетилацетонатом цинка [309].** В конденсационную пробирку загружают эквимолекулярную смесь хинизарина и ацетилацетоната цинка. Поликоординацию проводят нагреванием реакционной смеси вначале в токе азота при температурах: 100—220°C — 1 час, 220°C — 1 час, затем в вакууме  $\sim 2$  мм рт. ст. при 220°C тоже в течение 1 часа. По окончании реакции полимер обрабатывают последовательно кипящим *n*-ксилолом и этанолом с целью очистки полимера от исходных веществ, затем его промывают серным эфиром и сушат. Получается координационный полимер, который при  $\sim 340^\circ\text{C}$  начинает разлагаться не плавясь. Полимер практически не растворим в органических растворителях; он представляет собой порошок черного цвета, мол. вес  $\sim 2100$  (вычислен по данным элементарного анализа).

**Поликоординация 4,4'-*бис*-( $\alpha$ -тиопикוליnamидо)дифенила с ацетилацетонатом цинка [325].** Эквимолекулярную смесь 4,4'-*бис*-( $\alpha$ -тиопикוליnamидо)дифенила и ацетилацетоната цинка нагревают в вакууме при 250°C в условиях, обеспечивающих удаление из сферы реакции ацетилацетона, выделяющегося при поликоординации. Процесс ведут до тех пор, пока ацетилацетона не выделится теоретическое количество.

Выход полимера количественный. Полимер не растворим в обычных органических растворителях. Термогравиметрический анализ в атмосфере азота показывает, что полимер не разлагается до 370°C.

**Поликоординация дифенилфосфиновой кислоты с ацетилацетонатом хрома [321].** 10,5 г ацетилацетоната хрома и 13,1 г дифенилфосфиновой кислоты нагревают в медленном токе азота при 250°C до тех пор, пока не прекратится выделение из реакционной смеси ацетилацетона. Реакционную смесь затем в аппарате Сокслета экстрагируют этанолом, бензолом и хлороформом. В результате получают 9,4 г не растворимого в этих растворителях полимера. Элементарный состав фракции полимера, не растворимой в этаноле, но растворимой в бензоле, следующий: 9,4% Сг, 9,3% Р, 58,5% С и 4,9% Н; элементарный состав фракции полимера, не растворимой в этаноле и бензоле, но растворимой в хлороформе: 8,6% Сг, 10,8%, Р59, 5% С и 4,8% Н, и, наконец, элементарный состав фракции полимера, не растворимой в перечисленных выше растворителях: 8,6% Сг, 10,3% Р, 59,1% С и 4,9% Н.

Последние две фракции имеют элементарный состав, хорошо согласующийся с вычисленным (8,88% Сг, 10,58% Р, 4,65% Н и 59,49% С) для  $[\text{Cg}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)(\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O})_2]_n$ . Молекулярный вес фракции полимера, растворимой в бензоле, определенный эбулископическим методом, составляет 1940—2633, а для фракции, растворимой в хлороформе, 10870. Согласно данным термогравиметрического анализа, начало потери в весе для нерастворимой фракции полимера наблюдается при 296—300°C.

**Поликоординация хлорангтрида себаценовой кислоты с основным ацетатом бериллия [337].** 5,7157 г (1,4065 моля)  $\text{Be}_2\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6$ , 3,2506 г (1,4065 моля) хлорангтрида себаценовой кислоты и 20 мл толуола нагревают в течение 20,5 часа при 65°C в условиях, обеспечивающих удаление из сферы реакции ацетилхлорида, выделяющегося в результате реакции. По окончании реакции реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, фильтруют и выделяют полимер медленным приквашиванием реакционной смеси к 200 мл высококипящего петролейного эфира. Выпавший полимер отфильтровывают, промывают низкипящим петролевым эфиром или *n*-пентаном и сушат в вакууме над хлористым кальцием в течение 24 час.

Выход полимера 49% от теорет., вязкость в толуоле 0,06 при концентрации раствора полимера 0,179 г/100 мл (определена через 5 дней после получения полимера).

# ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак. Химия высокомолекулярных соединений. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 305.
2. В. В. Коршак. Методы высокомолекулярной органической химии. М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 481.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Усп. хим., **23**, 314 (1954).
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Гетероцепные полиэфиры. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 15, 16.
5. Итоги науки. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений, вып. 1. М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 609 и сл.
6. Итоги науки. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Гетероцепные соединения. М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 85 и сл.
7. Итоги науки. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Гетероцепные соединения. М., «Наука», 1967.
8. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. ДАН СССР, **77**, 277 (1951).
9. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. ЖОХ; **22**, 1176 (1952).
10. С. В. Виноградова. Диссертации. М., ИОХ АН СССР, 1952; М., ИНЭОС АН СССР, 1958.
11. H. Batzer. Makromol. Chem., **5**, 5 (1950).
12. Ж. С. Согомоянц. ЖПХ, **32**, 1632 (1959).
13. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. ДАН СССР, **89**, 1017 (1953).
14. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 1121.
15. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Е. С. Власова. ДАН СССР, **94**, 61 (1954).
16. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Е. С. Власова. Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 1089.
17. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Е. С. Власова. Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 1097.
18. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. ЖОХ, **26**, 544 (1956).
19. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 747.
20. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 863.
21. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 866.
22. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 154.
23. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 338.
24. С. В. Виноградова, В. В. Коршак. Высокомол. соед., **1**, 649 (1959).
25. С. В. Виноградова, В. В. Коршак. Высокомол. соед., **1**, 656 (1959).
26. G. Vancsó. Magyar kemik. Lapja, **8**, 179 (1953).
27. Z. Ordelt, F. Ciganek. Chem. průmysl, **11**, 669 (1961).
28. W. H. Carothers, J. A. Arvin. J. Am. Chem. Soc., **51**, 2560 (1929).
29. E. W. Spranagel, W. H. Carothers. J. Am. Chem. Soc., **58**, 654 (1936).
30. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 376.
31. W. Griehl, G. Schnock. Faserforsch. u. Textiltech., **8**, 408 (1957).
32. T. Skwarski. Zesz. nauk. Politechn. Łódziej., № 12, 41 (1956).
33. Р. С. Муромова, И. А. Шарапова. Хим. волокна, № 1, 19, 1963.
34. И. П. Лосев, О. В. Смирнова, Е. В. Смурова. Высокомол. соед., **5**, 57 (1963).
35. И. П. Лосев, О. В. Смирнова, Е. В. Смурова. Высокомол. соед., **2**, 1665 (1960).
36. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. М. Беляков. Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 737.
37. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. М. Беляков. Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 730.
38. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. М. Беляков. Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 998.
39. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. М. Беляков. Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 1000.
40. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 148.
41. В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева. Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1095.
42. А. Н. Пудовик, Г. И. Евстафьев. Высокомол. соед., **5**, 886 (1963).
43. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 537.
44. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова. Высокомол. соед., **1**, 1586 (1959). В. В. Коршак, В. А. Замятина, И. И. Юкельсон, Н. И. Бекасова. Хим. наука и пром., **4**, 546 (1959).
45. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, В. А. Замятина. Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 486.
46. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова. Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 743.
47. В. В. Коршак, В. В. Голубев, Г. В. Карпова. Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 88.
48. Н. И. Бекасова. Диссертация. М., ИНЭОС АН СССР, 1958.
49. W. H. Carothers, G. L. Dorough. J. Am. Chem. Soc., **52**, 711 (1930).
50. G. W. Johnson, H. W. Melville. J. Chem. Soc., **1950**, 1613.

51. O. B. Edgar. J. Chem. Soc., 1952, 2638.
52. A. J. Hall. Fibres, 18, 43 (1957).
53. O. B. Edgar, E. Ellery. J. Chem. Soc., 1952, 2633.
54. M. Sumoto, B. Inoue. Chem. High. Polym., 17, 285 (1960).
55. Н. К. Мощинская, Л. И. Жупиев, В. С. Олифер. Хим. волокна, № 3, 11 (1961).
56. И. Наканиси. Япон. пат. 4993 (1960); РЖХим, 1961, 24 П216.
57. W. R. Burton, D. S. Davies. Англ. пат. 760125 (1956); РЖХим., 1959, 62816 П.
58. J. Kleine, E. Siggel. Пат. ФРГ 965443 (1957); РЖХим, 1959, 21581 П.
59. К. Е. Kolb. Амер. пат. 2901505 (1959); РЖХим, 1961, 16Л162.
60. H. R. Billica. Амер. пат. 2647885 (1953); РЖХим, 1954, 28079 П.
61. N. Fletcher. Амер. пат. 2711402 (1955); РЖХим, 1956, 20794 П.
62. Датский пат. 76056 (1953); РЖХим, 1955, 24761 П.
63. E. Heisenberg, A. Watze. Амер. пат. 2742451 (1956); РЖХим, 1958, 79834 П; пат. ФРГ 943975 (1956); РЖХим, 1957, 24802 П.
64. Франц. пат. 1105381 (1955); РЖХим, 1958, 55836 П.
65. E. Siggel, J. Kleine. Пат. ФРГ 956357 (1957); РЖХим, 1958, 79835 П.
66. В. В. Коршак, В. В. Голубев, Г. В. Карпова. Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 540.
67. М. Соелен. Пат. ФРГ 974160 (1960); РЖХим, 1961, 21П244.
68. Франц. пат. 1089805 (1955); РЖХим, 1956, 55728 П.
69. Р. А. Родионов, А. И. Балин, Б. Н. Коростылев. Хим. волокна, № 6, 11, 1961.
70. A. Conix. Ind. Eng. Chem., 51, 147 (1959).
71. S. C. Temin. J. Org. Chem., 26, 2518 (1961).
72. M. Levine, S. C. Temin. J. Polymer Science, 28, 179 (1958).
73. J. G. N. Drewitt, J. Lincoln. Англ. пат. 621102 (1947); J. Org. Chem., 26, 2518 (1961).
74. E. R. Wallsgrove, F. Reeder. Англ. пат. 636429 (1950); С. А., 44, 7878 (1950).
75. A. J. Conix. Англ. пат. 883312 (1961); РЖХим, 1963, 3 Т 235.
76. J. Lincoln, B. J. Hawthorne, E. J. Kowolik. Англ. пат. 828706 (1960); РЖХим, 1961, 21 П 245.
77. R. Reuber, H. Gruschke. Пат. ФРГ 973992 (1960); РЖХим, 1962, 7 П 189.
78. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 951.
79. W. R. Sorenson, T. W. Campbell. Preparative Methods of Polymer Chemistry. New York — London, Interscience Publishers, INC, 1961.
80. W. H. Carothers, F. J. van Natta. J. Am. Chem. Soc., 55, 4714 (1933).
81. W. H. Lysan, R. Adams. J. Am. Chem. Soc., 51, 625, 3450 (1929).
82. R. Gilkey, J. R. Coldwell. J. Appl. Polymer Science, 2, 198 (1959).
83. С. Н. Ушаков, С. Миценгендлер. ЖПХ, 20, 1261 (1947).
84. С. Р. Рафников, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова. Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 642.
85. G. C. Cowan, D. H. Wheeler. J. Am. Chem. Soc., 66, 84 (1944).
86. Y. Iwakura, Y. Taneda, S. Uchida. J. Appl. Polymer Science, 5, 108 (1961).
87. В. М. Беляков. Диссертация. М., ИНЭОС АН СССР, 1958.
88. Н. И. Бекасова. Диссертация. М., ИНЭОС АН СССР, 1958.
89. И. Икома, Х. Фунабаси, Ц. Сайто. Япон. пат. 22750 (1961); РЖХим, 1963, 20Т71 П.
90. С. Курияма, М. Корэмацу, Х. Утида, Х. Иноуэ. Япон. пат. 17345 (1960); РЖХим, 1963, 5Т55 П.
91. Л. Н. Воск. Амер. пат. 2755273 (1956); РЖХим, 1959, 33351 П.
92. Н. С. Козопольский, А. Е. Кретов, А. Е. Охрамович, И. И. Иляш. Пласт. массы, № 11, 14 (1963).
93. В. В. Коршак, В. В. Голубев, Г. В. Карпова. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 90.
94. J. R. Coldwell. Амер. пат. 2828290 (1958); РЖХим, 1960, 37026 П.
95. E. A. Wielicki, C. J. Boone, R. D. Evans, M. R. Lytton, H. B. Summers, Jr., G. W. Hedrick. J. Polymer Science, 38, 307 (1959).
96. E. Isaacs, N. Munro. Англ. пат. 802921 (1958); РЖХим, 1960, 37023 П.
97. W. H. Carothers, J. W. Hill. J. Am. Chem. Soc., 54, 1559 (1932).
98. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. ЖОХ, 26, 732 (1956).
99. А. М. Сладков, В. В. Коршак, А. Г. Максумов. Высокомол. соед., 6, 1398 (1964).
100. S. B. Speck. J. Am. Chem. Soc., 74, 2876 (1952).
101. C. S. Marvel, J. H. Johnson. J. Am. Chem. Soc., 72, 1674 (1950).
102. H. W. Coover, Jr., F. B. Joynner, N. H. Shearer, Jr. Амер. пат. 3075952 (1959); РЖХим, 1964, 220140.
103. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Г. С. Колесников, Б. А. Жубанов. Высокомол. соед., 1, 357 (1959).
104. H. Schnell. Chemistry and Physics of Polycarbonates. New York — London — Sydney, Interscience Publishers, 1964.

105. Н. Schnell, G. Fritz. Пат. ФРГ 1031512 (1958).
106. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Ю. И. Корзенева, Л. А. Алымова. Автор. свид. 184448 (1966); Бюлл. изобр., № 15, 89 (1966).
107. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Синтетические гетероцепные полиамиды. М., Изд-во АН СССР, 1962.
108. A. N. Nesmejanov, A. A. Strepichejew, R. C. Freidlina, L. I. Sacharkin, E. I. Wasiljewa, G. B. Owakimjan, A. A. Beer, R. G. Petrova, Sh. A. Karapetjan, V. N. Toptschibascheva, T. I. Schein, M. A. Besproswanni. Chem. Techn., 9, № 3, 139 (1957).
109. R. Vergoz. Ann. Chim., 8, 101 (1953).
110. J. Colonge, E. Fichet. Bull. Soc. Chim. France, 1955, 412.
111. C. Harbordt. Ann. Chim. Pharm., 123, 287 (1862).
112. A. Manasse. Ber., 35, 1370 (1902).
113. W. H. Carothers. Амер. пат. 2071253 (1935); С. А., 31, 2715 (1935).
114. R. Dимон. L'industrie Textile, № 760, 106 (1950); Rev. Gen. Caoutchouc, 28, 324 (1951).
115. Н. В. Михайлов, Т. И. Шейн, В. О. Горбачева, В. Н. Топчибашева. Высокомол. соед., 1, 185 (1959).
116. G. Champetier, B. Chauvel, M. Lavalou. С. г., 246, 428 (1958).
117. G. Champetier, M. Lavalou. Bull. Soc. Chim. France, 1958, 261.
118. A. J. Hall. Fibres, 18, 402, 416 (1957).
119. L. Denivelle, E. Feltenstein. Bull. Soc. Chim. France, 1957, 630.
120. E. Feltenstein. Ann. Chimie, 2, 587 (1957).
121. Итоги науки. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Вып. 1, книга 2. М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 719 и сл.
122. Итоги науки. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Гетероцепные соединения. М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 208 и сл.
123. Итоги науки. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Гетероцепные соединения. М., «Наука», 1967.
124. А. А. Стрелихеев, В. Н. Топчибашева, Т. И. Шейн. Текст. пром., № 1, 33 (1958).
125. Т. И. Шейн, В. Н. Топчибашева. Хим. волокна, № 5, 23 (1959).
126. А. А. Стрелихеев, В. Н. Топчибашева, Т. И. Шейн. Труды ВНИИВ, вып. 4. М., Гизлегпром, 1958, стр. 113.
127. В. М. Харитонов, Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1002.
128. О. Я. Федотова, С. П. Брысина. Высокомол. соед., 2, 875 (1960).
129. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, С. А. Закощиков. Изв. вузов. Химия и хим. технология, № 5, 58 (1958).
130. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, С. А. Закощиков. Высокомол. соед., 5, 531 (1963).
131. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Н. М. Козырева, Г. В. Барабанова, Н. А. Гурочкина. Высокомол. соед., 5, 900 (1963).
132. О. Я. Федотова, А. С. Курочкин. Высокомол. соед., 2, 1688 (1960).
133. О. Я. Федотова, А. Б. Шапиро. Высокомол. соед., 2, 153 (1960).
134. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Ю. П. Брысин, Н. Ф. Пугачевская. Высокомол. соед., 2, 899 (1960).
135. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, М. А. Аскаров, Р. Г. Костина. ЖОХ, 29, 672 (1959).
136. И. П. Лосев, О. Я. Федотова. Труды Московского Ордена Ленина химикотехнологич. ин-та им. Д. И. Менделеева, вып. 20. М., «Советская наука», 1955, стр. 153.
137. О. Я. Федотова, И. П. Лосев. Там же, стр. 158.
138. О. Я. Федотова, М. И. Штильман, И. П. Лосев, Э. И. Хофбауэр. Высокомол. соед., 6, 1565 (1964).
139. W. H. Carothers. Амер. пат. 2130947 (1936); С. А., 32, 9497 (1937); Амер. пат. 2130948 (1937); С. А., 32, 9519 (1937).
140. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. В. Курашев, Г. С. Колесников, Б. А. Жубанов. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 783.
141. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Н. М. Филиппова. ЖОХ, 30, 3074 (1960).
142. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, М. Л. Кербер. ЖОХ, 2d, 548 (1956).
143. R. Meuer. Ann., 347, 41 (1906).
144. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. Ф. Петрова. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 217.
145. L. F. Beste, R. C. Houtz. J. Polymer Science, 8, 395 (1952).
146. Амер. пат. 2691643 (1954); РЖХим, 1955, 53279.
147. B. Kamerbeek, Jr., G. Groes, Jr., W. Croille. Report on the Symposium of Thermostability of Polymers. London, 1960.
148. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. Ф. Петрова. Высокомол. соед., 1, 349 (1959).
149. В. М. Харитонов, Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1136.
150. В. М. Харитонов, Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 115.

151. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 372.
152. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 163.
153. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. ДАН СССР, 103, 623 (1955).
154. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. ДАН СССР, 103, 843 (1955).
155. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 558.
156. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 934.
157. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 98.
158. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Т. А. Дикарева. Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 108.
159. Т. М. Фрунзе. Диссертация. М., ИНЭОС АН СССР, 1952.
160. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Э. А. Краснянская. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 626.
161. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак. Высокомол. соед., 1, 287 (1959).
162. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак. Высокомол. соед., 1, 293 (1959).
163. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Д. Н. Андреев, Э. В. Кухарская. Высокомол. соед., 1, 489 (1959).
164. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Э. А. Краснянская. Высокомол. соед., 1, 495 (1959).
165. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, З. В. Романова. Высокомол. соед., 1, 518 (1959).
166. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Л. В. Козлов, В. В. Курашев. Высокомол. соед., 1, 677 (1959).
167. Г. С. Слонимский, Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Л. З. Роговина. Высокомол. соед., 1, 526 (1959).
168. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Лу И-нань. Высокомол. соед., 3, 665 (1961).
169. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. ДАН СССР, 97, 675 (1954).
170. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 563.
171. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. А. Макаркин. Высокомол. соед., 1, 500 (1959).
172. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Лу И-нань. Высокомол. соед., 2, 984 (1960).
173. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, М. А. Аскаров, Л. Н. Седов. Научные доклады высшей школы. Химия и химич. технология, № 1, 159 (1959).
174. М. А. Аскаров, О. Я. Федотова, В. М. Чеботарева. ДАН УзССР, 4, 29 (1960).
175. О. Я. Федотова, М. А. Аскаров, В. М. Чеботарева. Узбекский хим. ж., № 1, 77 (1960).
176. Т. М. Фрунзе. Диссертация. М., ИНЭОС АН СССР, 1964.
177. D. D. Coffman, N. L. Cox, E. L. Martin, W. E. Mochel, F. J. van Natta. J. Polymer Science, 3, 85 (1948).
178. Р. С. Муромова, И. Д. Плетнева, Т. В. Демидова, И. В. Шхиянц, Г. А. Токарева. Высокомол. соед., 7, 1354 (1965).
179. D. D. Coffman, G. J. Verchet, W. R. Peterson, E. W. Spanagel. J. Polymer Science, 2, 306 (1947).
180. Лу И-нань. Диссертация. М., ИНЭОС АН СССР, 1961.
181. М. Н. Богданов, Ф. М. Мандросова, Т. В. Кравченко. Высокомол. соед., 7, 873 (1963).
182. A. Bell, J. G. Smith, C. J. Kibler. J. Polymer Science, 3A, 19 (1965).
183. N. Yoda. Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1349 (1962).
184. В. В. Коршак. Химия высокомолекулярных соединений. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 485.
185. Итоги науки. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений, вып. 1. М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 772 и сл.
186. Итоги науки. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Гетероцепные соединения. М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 284 и сл.
187. Итоги науки. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Гетероцепные соединения. М., «Наука», 1967.
188. Англ. пат. 693375 (1953); РЖХим, 1954, 47426.
189. E. L. Kgora. Амер. пат. 2240516 (1948); С. А., 42, 5274 (1948).
190. E. L. Kgora. Амер. пат. 2463977 (1949); С. А., 43, 4517 (1949).
191. E. L. Kgora. Канад. пат. 490579 (1953); РЖХим, 1955, 10603.
192. E. L. Kgora. Канад. пат. 512666 (1955); РЖХим, 1958, 23296.
193. R. E. Christ. Англ. пат. 561104 (1944); С. А., 39, 5129 (1945).
194. R. E. Christ. Пат. ГДР 8677 (1954); РЖХим, 1956, 34045.
195. В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, Г. И. Дистлер. Сборник статей по общей химии, т. 2. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 1278.
196. H. E. Klüger. Пат. ФРГ 899553 (1953); РЖХим, 1955, 41882.
197. C. Leare. Канад. пат. 513599 (1955); РЖХим, 1957, 39340.
198. Кобаяси, Ватанабэ. J. Soc. Text. and Cellulose Inds., Japan 14, 881 (1958).
199. Кобаяси, Ватанабэ. J. Soc. Text. and Cellulose Inds., Japan, 14, 883 (1958).
200. Кобаяси, Ватанабэ. J. Soc. Text. and Cellulose Inds., Japan, 14, 885 (1958).
201. T. M. Laakso, D. D. Reynolds. J. Am. Chem. Soc., 82, 3640 (1960).
202. D. D. Reynolds, T. M. Laakso. Амер. пат. 2848439 (1958); РЖХим, 1960, 33239.

203. J. van den-Berghe, J. L. R. Williams. Амер. пат. 2856385 (1958); РЖХим, 1961, 12 П157.
204. J. L. R. Williams, T. M. Laakso. Амер. пат. 2861055 (1958); РЖХим, 1961, 8 П 220, С. А., 53, 6691 (1959); амер. пат. 2839508 (1958); С. А., 52, 19248 (1958).
205. A. E. Lasher. Амер. пат. 2475034 (1949); С. А., 43, 9537 (1949).
206. C. J. Kibler, A. Bell, J. G. Smith. Амер. пат. 2901466 (1959); РЖХим, 1961, 15 П464.
207. R. E. Holmen. Амер. пат. 2692253 (1954); РЖХим, 1956, 48651.
208. J. G. N. Drewitt, G. F. Harding. Канад. пат. 512812 (1955); РЖХим, 1958, 19852.
209. J. G. N. Drewitt, G. F. Harding. Англ. пат. 621977 (1949); С. А., 43, 7266 (1949).
210. W. J. Dulmage, L. E. Contois. J. Polymer Science, 28, 275 (1958).
211. W. H. Carothers, J. W. Hill. J. Am. Chem. Soc., 54, 1566 (1932).
212. Л. Ф. Балаклеяева, А. И. Корещкая, Г. И. Кудрявцев. Хим. волокна, № 6, 31 (1963).
213. K. Thinius, W. Brooy, K. H. Wingerter. Plaste und Kautschuk, 6, 372 (1959).
214. K. Thinius, K. H. Wingerter. Plaste und Kautschuk, 7, 78 (1960).
215. J. L. R. Williams, T. M. Laakso, L. E. Contois. J. Polymer Science, 61, 353 (1962).
216. M. M. Brubaker, R. E. Christ, P. D. Coffmann. Пат. ФРГ 926935; РЖХим, 1957, 21028.
217. Г. Н. Челнокова, В. В. Коршак. Сборник статей по общей химии, т. 2. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 1070.
218. K. Thinius, K. Wingerter. Plaste und Kautschuk, N 2, 78, 1960.
219. R. E. Christ. Англ. пат. 561108 (1944); С. А., 39, 5130 (1945).
220. Кобаяси. J. Soc. Text. and Cellulose. Inst., Japan, 15, 716 (1959).
221. H. Zinner, G. Sych, W. Ludwig. J. prakt. Chem., 17, 154 (1962).
222. М. М. Тепляков. Диссертация. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1965.
223. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. М. Тепляков, Ю. А. Черномордик. Авт. свид. 171558 (1965); Бюлл. изобр., № 11, 76 (1965).
224. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. М. Тепляков, Ю. А. Черномордик. ДАН СССР, 147, 1365 (1962).
225. М. М. Тепляков, В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, серия хим., 1964, 334.
226. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. М. Тепляков, А. Д. Максимов. Химия и хим. технол., 10, 688 (1967).
227. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. М. Тепляков. Высокомол. соедин., 7, 1406 (1965).
228. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. М. Тепляков, Р. Д. Федорова, Г. Ш. Папая. Высокомол. соедин., 8, 2155 (1966).
229. В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, Г. И. Дистлер. ДАН СССР, 82, 103 (1952).
230. В. В. Коршак. Прогресс полимерной химии. М., «Наука», 1965.
231. N. Yoda. Makromol. Chem., 55, 174 (1962).
232. N. Yoda, A. Miyake. Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 1120 (1959).
233. К. А. Андрианов, Г. П. Бочкарева, А. Г. Прелкова, Н. Н. Соколов. Высокомол. соедин., 2, 793 (1960).
234. N. Yoda. Makromol. Chem., 56, 10 (1962).
235. N. Yoda. Кабунси кагаку, Chem. High Polym., 19, 553, 603, 613 (1962); Синтетические высокополимерные материалы. Экспресс-информация. ВИНТИ, № 16, реф. 222 (1964).
236. N. Yoda. J. Polymer Science, A1, 1323 (1963).
237. A. Conix. J. Polymer Science, 29, 343 (1958).
238. A. Conix. Makromol. Chem., 24, 76 (1957).
239. H. Mark. Makromol. Chem., 35A, 49 (1960).
240. J. W. Hill, W. H. Carothers. J. Am. Chem. Soc., 54, 1569 (1932).
241. W. H. Carothers, J. W. Hill. J. Am. Chem. Soc., 54, 1579 (1932).
242. J. E. Bucher, W. C. Slade. J. Am. Chem. Soc., 31, 1319 (1909).
243. N. Yoda. Makromol. Chem., 56, 36 (1962).
244. Хе Пу. Гаофэньцзе Гунсюнь, 1, 240 (1957); РЖХим, 1958, 59477.
245. N. Yoda. J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 65, 667, A46 (1962); РЖХим, 1963, 17T46.
246. N. Yoda. Японск. пат. 4841 (1961); РЖХим, 1962, 24 П 420.
247. J. E. McIntyre, E. C. Pugh. Англ. пат. 838986 (1960); РЖХим, 1961, 20 П227.
248. Белг. пат. 552538; РЖХим, 1961, 10 П163.
249. N. Yoda. Makromol. Chem., 32, 1 (1959).
250. F. A. Heglein, A. Dawall. Makromol. Chem., 54, 1 (1962).
251. J. W. Hill. J. Am. Chem. Soc., 52, 4110 (1930).
252. М. С. Дудкин, Э. М. Гольдштейн. ЖОХ, 26, 2559 (1956).
253. В. В. Коршак. Химия высокомолекулярных соединений. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 464.
254. Р. Рейнольдс. В кн. «Волокна из синтетических полимеров», под ред. Р. Хилла. М., ИЛ, 1957, стр. 162.
255. В. В. Коршак, Е. А. Пожилцова. Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 412.

256. А. В. Топчиев, Ю. В. Коршак, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель. ДАН СССР, 147, 645 (1962).
257. Б. Э. Давыдов, И. А. Драбкин, Ю. В. Коршак, Л. Д. Розенштейн. Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 1664.
258. Ю. В. Коршак, Т. А. Пронюк, Б. Э. Давыдов. Нефтехимия, 3, 677 (1963).
259. R. H. Michel, W. A. Murrhey. J. Appl. Polymer Science, 7, 617 (1963).
260. H. van Euler, B. Haggerlund. Aktiv. Kemi. Mineral Geol., 19A, 10 (1945).
261. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин. Высокомол. соед., 6, 1078 (1964).
262. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, П. Н. Грибкова, В. Е. Шеина. Изв. АН СССР, серия хим., 1964, 1281.
263. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 925.
264. Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Ю. А. Попов, Л. В. Прокофьева. Высокомол. соед., 5, 321 (1963).
265. C. S. Marvel, N. Tarköy. J. Am. Chem. Soc., 79, 6000 (1957).
266. Б. Э. Давыдов, Ю. А. Попов, Л. В. Прокофьева, Л. Д. Розенштейн. Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 759.
267. Ю. А. Попов, Б. Э. Давыдов, Н. А. Кубасова, Б. А. Кренцель, И. И. Константинов. Высокомол. соед., 7, 835 (1965).
268. J. Daphäuser, G. Maneske. Makromol. Chem., 84, 238 (1965).
269. М. Н. Широкова, А. И. Якубчик. Высокомол. соед., 7, 1641 (1965).
270. Г. С. Колесников, В. В. Коршак. ДАН СССР, 85, 95 (1952).
271. Г. С. Колесников, В. В. Коршак. Труды Киевского совещания 2—5 июня 1952 г. по проблемам механизма органических реакций. Изд. Киевского ун-та, 1953.
272. В. В. Коршак, Г. С. Колесников. ДАН СССР, 76, 69 (1951).
273. Г. С. Колесников. Диссертация. М., ИОХ АН СССР, 1953.
274. В. В. Коршак, Г. С. Колесников. ДАН СССР, 70, 625 (1950).
275. Г. С. Колесников, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 761.
276. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 767.
277. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 1123.
278. Г. С. Колесников, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 232.
279. Г. С. Колесников, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 239.
280. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. Синтез и исследование высокомолекулярных соединений. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 240.
281. Б. Блок. В кн. «Неорганические полимеры». М., «Мир», 1965, стр. 348 и сл.
282. А. А. Берлин. Сб. «Успехи химии и технологии полимеров». М., Госхимиздат, 1960, стр. 3.
283. М. М. Котон. Там же, стр. 122.
284. В. В. Родэ, Е. Г. Рухадзе, А. П. Терентьев. Усп. хим., 32, 1488 (1963).
285. Н. Г. Матвеева. Хим. пром., № 12, 39 (1962).
286. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева. Усп. хим., 29, 277 (1960).
287. И. Хайдук. Усп. хим., 30, 1124 (1961).
288. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Артемова, Т. М. Бабчицер, С. А. Павлова. Высокомол. соед., 3, 1116 (1961).
289. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Сладков, В. Е. Шеина, Л. К. Лунова. Высокомол. соед., 1, 1764 (1959).
290. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, В. Е. Шеина. Высокомол. соед., 3, 1456 (1961).
291. А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, В. В. Родэ. Высокомол. соед., 4, 821 (1962).
292. R. G. Charles. J. Polymer Science, A1, 267 (1963).
293. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, П. Н. Грибкова, В. А. Васнев. Высокомол. соед., 3, 1203 (1961).
294. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, В. И. Волков. Высокомол. соед., 4, 20 (1962).
295. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, М. Г. Виноградов. Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1473.
296. А. А. Берлин, Л. Г. Черкашина, Е. И. Балабанов. Высокомол. соед., 4, 376 (1962).
297. M. J. Dewar, A. M. Tablatti. J. Am. Chem. Soc., 85, 1874 (1963).
298. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. И. Шерле. Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 2261.
299. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. И. Шерле, Н. Д. Кострова. Высокомол. соед., 4, 860 (1962).
300. В. Н. Одноралова, Г. И. Кудрявцев. Высокомол. соед., 4, 1314 (1962).
301. R. W. Klueber, J. W. Lewis. J. Am. Chem. Soc., 82, 5777 (1960).
302. В. В. Коршак, А. И. Сладков, Л. К. Лунова, И. А. Булгакова. Высокомол. соед., 5, 1288 (1963).
303. В. В. Коршак. ВХО им. Д. И. Менделеева, 7, 122 (1962).
304. В. P. Block, S. H. Rose, C. W. Schaumann, E. S. Roth, J. Simkin. J. Am. Chem. Soc., 84, 3200 (1962).
305. Chem. Eng. News, 40, N 3, 31, 52 (1962).
306. Н. А. Глухов, М. М. Котон, Ю. В. Митин. Высокомол. соед., 2, 791 (1960).

307. А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, В. В. Родэ, Г. В. Панова. *Высокомол. соед.*, **4**, 566 (1962).
308. S. Kanda, Y. Saito. *Bull. Soc. Japan*, **30**, 192 (1957).
309. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. С. Артемова. *Высокомол. соед.*, **4**, 492 (1962).
310. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. *ДАН СССР*, **138**, 1358 (1961).
311. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Виноградов, Ю. А. Давидович. *Высокомол. соед.*, **6**, 2149 (1964).
312. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Виноградов. *Высокомол. соед.*, **6**, 1987 (1964).
313. S. V. Vinogradova, V. V. Korshak, M. G. Vinogradov. *J. Polymer Science*, **1967**—C, 2565.
314. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Виноградов. *Высокомол. соед.*, **5**, 1771 (1963).
315. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Т. Морозова. *Высокомол. соед.*, **3**, 1500 (1961).
316. В. В. Коршак, А. А. Слинкин, С. В. Виноградова, Т. М. Бабчинни-цер. *Высокомол. соед.*, **3**, 1624 (1961).
317. L. E. Mattison, M. S. Phipps, J. Kazan, L. Alfred. *J. Polymer Science*, **54**, 117 (1961).
318. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, П. Н. Грибкова, В. А. Васнев. *Высокомол. соед.*, **4**, 815 (1962).
319. T. S. Patterson, F. I. Pavlik, A. A. Baldoni, R. L. Frank. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4213 (1959).
320. В. В. Коршак, К. К. Мозгова. *Усп. хим.*, **28**, 783 (1959).
321. В. Р. Block, J. Simkin, L. R. Osone. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1749 (1962).
322. A. J. Saraceno, В. Р. Block. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2018 (1963).
323. H. E. Podall, T. L. Iaralucci. *J. Polymer Science*, **B1**, 457 (1963).
324. А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, В. В. Родэ, Г. В. Панова. *Высокомол. соед.*, **4**, 566 (1962).
325. K. V. Martin. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 233 (1958).
326. А. П. Терентьев, В. В. Родэ, Е. Г. Рухадзе. *Высокомол. соед.*, **4**, 91 (1962).
327. M. E. B. Jones, D. A. Thornton, R. F. Webb. *Makromol. Chem.*, **49**, 69 (1961).
328. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров. Под ред. В. В. Коршака. М., «Наука», 1966.
329. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Виноградов. *Высокомол. соед.*, **6**, 729 (1964).
330. С. В. Виноградова, М. Г. Виноградов, В. В. Коршак. *Кинетика и катализ*, **5**, 247 (1964).
331. J. P. Wilkins, E. L. Wittbecker. *Амер. пат.* 2659711 (1953); *C. A.*, **48**, 11109 (1954).
332. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, В. Е. Шенина. *Высокомол. соед.*, **3**, 662 (1960).
333. Н. А. Глухов. VIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Секция химии и технологии полимеров. М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 29.
334. A. Z. Underwood, T. J. Toribara, W. F. Neuman. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5597 (1950).
335. R. H. Bailes, M. Calvin. *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1886 (1947).
336. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, В. И. Волков. *Высокомол. соед.*, **4**, 20 (1961).
337. C. S. Marvel, M. M. Martin. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 619 (1958).
338. К. А. Андрианов, О. И. Грибанова, А. Г. Прелкова, Н. Н. Соколов, Сунь Шу-мэн. *Высокомол. соед.*, **2**, 521 (1960).
339. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Бабчинницер. *Высокомол. соед.*, **2**, 498 (1960).
340. E. W. Berg, A. Alam. *Analytica Chim. Acta*, **27**, 454 (1962).
341. E. W. Berg, A. Alam. *Analytica Chim. Acta*, **28**, 126 (1962).
342. В. М. Возженников, З. В. Звонкова, Е. Г. Рухадзе, Г. С. Жданов, В. Г. Глушкова. *ДАН СССР*, **143**, 1131 (1962).
343. С. В. Виноградова, В. А. Васнев, В. В. Коршак. *Высокомол. соед.*, **9Б**, 520 (1967).
344. C. S. Marvel, J. H. Rassweiler. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1197 (1958).
345. C. S. Marvel, M. M. Martin. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6600 (1958).
346. М. Г. Виноградов. Диссертация. М., ИХЭОС АН СССР, 1964.
347. W. J. Perrell. *J. Polymer Science*, **51**, 564 (1961).
348. H. Batzer, F. Wiloth. *Makromol. Chem.*, **8**, 41 (1952).



# СПРАВОЧНЫЕ ТАБЛИЦЫ

Таблица I

Поликонденсация гликолей или их производных с дикарбоновыми кислотами или их производными

Дикарбоновая кислота		
название	формула	Литература
Этиленгликоль $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$		
Угольная	$\text{H}_2\text{CO}_3$	[1]
Щавелевая	$\text{HOOC}\text{COOH}$	[2—8]
Малоновая	$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	[3, 5, 6, 9]
Янтарная	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[3—6, 10—24]
Глутаровая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	[3, 5, 24, 25]
$\beta$ -( <i>п</i> -Нитрофенил)глута- ровая	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{COOH}$	[36]
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[3—6, 9—11, 19—21, 23, 24, 26—35]
$\beta$ -Метиладипиновая	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[36]
Пимелиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	[3, 5, 23, 24]
Пробковая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	[3, 5, 24, 30, 37]
Азелаиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	[3, 5, 19, 20, 24]
Себациновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[3—6, 9, 11, 12, 19—24, 38—42]
Нонандикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	[41]
Декандикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	[23, 41]
Ундекандикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	[43]
Додекандикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	[30, 43]
Дилинолевая	$\text{C}_{34}\text{H}_{62}(\text{COOH})_2$	[63]
Малеиновая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	[9, 10, 18, 44—56a]
Фумаровая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	[9, 18, 45— 47, 54, 56, 57]
Цитраконовая	$\text{HOOCCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	[18]
Дигликолевая	$\text{HOOCCH}_2\text{OCH}_2\text{COOH}$	[23, 58]
Тиодивалериановая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[59—60]
Сульфониладивалериано- вая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_2(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[61]

Примечание. Гликолевый компонент выделен в таблице жирным шрифтом.

Таблица 1 (продолжение)

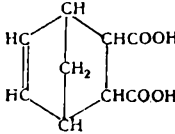
Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
Этиленгликоль $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$		
Циклогексадиен-3,5-дикарбоновая-1,2	$\text{HOOC}_6\text{H}_8\text{COOH}$	[62]
Яблочная	$\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$	[10]
Лимонная	$\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$	[10]
Дигидромуконовая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	[64, 65]
Пиновая	$\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}-\text{COOH}$ <div style="text-align: center;"><math>\diagdown</math> <math>\text{C}(\text{CH}_3)_2</math></div>	[65]
Фталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[9, 11, 30, 34, 42, 64, 66—80]
Изофталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[30, 64, 66, 68, 79, 81—87]
Терефталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[4, 30, 64, 66, 68, 42, 73, 79, 83, 84—129, 132, 164]
Гексагидротерефталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_{10}\text{COOH}$	[64, 83, 96, 98, 130]
<i>транс</i> -Гексагидротерефталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_{10}\text{COOH}$	[130, 131]
<i>цис</i> -Гексагидротерефталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_{10}\text{COOH}$	[130, 131]
3,6-Эндомэтилентетрагидрофталевая	<div style="text-align: center;"></div>	[54]
Гексахлор-3,6-эндомэтилентетрагидрофталевая	$\text{C}_7\text{H}_2\text{Cl}_8(\text{COOH})_2$	[54]
Хлортерефталевая	$\text{ClC}_6\text{H}_3(\text{COOH})_2$	[133, 134]
2,5-Дихлортерефталевая	$\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{COOH})_2$	[133, 134]
Бромтерефталевая	$\text{BrC}_6\text{H}_3(\text{COOH})_2$	[133, 134]
2,5-Дибромтерефталевая	$\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{COOH})_2$	[133, 134]
Метилтерефталевая	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_2$	[134]
2,3-Диметилтерефталевая	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{COOH})_2$	[134]
2,5-Диметилтерефталевая	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{COOH})_2$	[134]
Алкситерефталевая	$(\text{RO})\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_2$	[135]
Алксоинзофталевая	$(\text{RO})\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_2$	[135]
Тетрахлорфталевый ангидрид	$\text{Cl}_4\text{C}_6(\text{CO})_2\text{O}$	[136, 137]
Хлорфталевый ангидрид	$\text{ClC}_6\text{H}_3(\text{CO})_2\text{O}$	[136]
Нитрофталевая	$\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_3(\text{COOH})_2$	[137, 138]
<i>n</i> -Карбоксибензилуксусная	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$	[96]

Таблица I (продолжение)


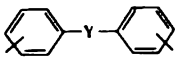
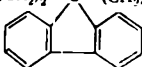
Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
Этиленгликоль $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$		
<i>n</i> -Фенилендиуксусная	$\text{HOOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$	[84, 96, 130]
Резорциндигликолевая	$\text{HOOCCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOH}$	[139]
Гидрохиондигликолевая	$\text{HOOCCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOH}$	[139]
Дикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n-\text{X}-(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$	[64, 140]
	<div><div></div><div></div></div> <div><math>\text{Y} = -(\text{CH}_2)_n-, -(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-,</math> <math>-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-, -\text{O}-(\text{CH}_2)_{n+1}-\text{O}-,</math> <math>-(\text{CH}_2)_n-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-, -\text{S}-(\text{CH}_2)_{n+1}-, \text{S}-,</math> <math>-\text{SO}_2-, -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-, -\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-,</math> <math>-\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3; n=0 \div 4</math></div>	
$\alpha, \omega$ -Дикарбоксидисульфон	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_2\text{CH}_2\text{XCH}_2\text{SO}_2(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$	[64, 141]
	$(n=3 \div 5; \text{X} = -(\text{CH}_2)_{2 \div 4}, \text{C}_6\text{H}_4)$	
9,9-Дипропионовая кислота флуорена	<div><math>\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2-\text{C}-(\text{CH}_2)_2\text{COOH}</math><div></div></div>	[142]
Дифеновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[30, 68, 84, 143]
3,3'-Дифенилдикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[30, 84, 143]
4,4'-Дифенилдикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[4, 30, 68, 73, 84, 143]
2,2'-Дитоліл-4,4'-дифенилдикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{COOH}$	[4]
4,4'-Дифенилдиуксусная	$\text{HOOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$	[4, 93]
4,4'-Дифенилметандикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[28, 30, 84, 144]
3,3'-Дифенилметандикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[144]
4,4'-Дифенилэтандикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[4, 68, 84]
4,4'-Дифенилпропандикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 145]
4,4'-Дифенилбутандикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[30, 64, 84]
4,4'-Дифенилпентандикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_5\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 145]
4,4'-Дифенилгександикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_6\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 145]
Стильбендикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[146]

Таблица I (продолжение)


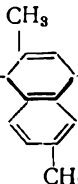
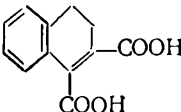
Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
Этиленгликоль $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$		
4,4'-Этилидендибензойная	$\text{HOOC}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	[4]
4,4'-Дифенилкетодикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 144]
1,4-Нафталиндикарбоновая	$\text{HOOC}_{10}\text{H}_6\text{COOH}$	[30, 83, 84]
1,5-Нафталиндикарбоновая	$\text{HOOC}_{10}\text{H}_6\text{COOH}$	[30, 64, 83, 84, 147]
2,6-Нафталиндикарбоновая	$\text{HOOC}_{10}\text{H}_6\text{COOH}$	[30, 64, 73, 83, 84, 147]
2,7-Нафталиндикарбоновая	$\text{HOOC}_{10}\text{H}_6\text{COOH}$	[30, 64, 83, 84, 147]
1,4-Дигидронафталиндикарбоновая-1,4		[198]
2,6-Диметил-1,4-дигидронафталиндикарбоновая-1,4		[198]
1,2-Дигидронафталиндикарбоновая-1,2		[198]
n-Карбоксифеноксисукусная	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOH}$	[64, 87]
n-Карбоксифеноксимасляная	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	[64, 87]
n-Карбоксифеноксивалериановая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[64, 87]
n-Карбоксифеноксикапроновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	[64, 87]
n-Карбоксифеноксизнантовая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	[64, 87]
n-Карбоксифеноксиундекановая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	[87]
1,2-Дифеноксизтан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[4, 30, 64, 84, 101, 103, 148]
1,2-Дифеноксизтан-м, м'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 149]
1,3-Дифеноксипропан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 84, 148]
1,4-Дифеноксипутан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[30, 37, 64, 83, 84, 148]
1,5-Дифеноксипентан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 84, 148]

Таблица I (продолжение)

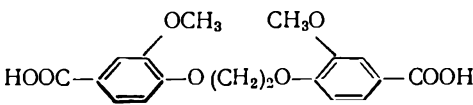
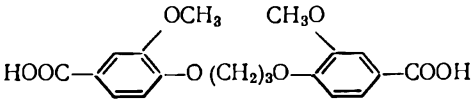
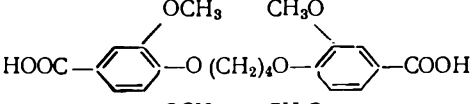
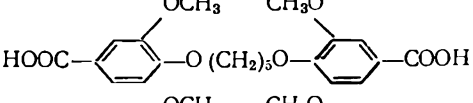
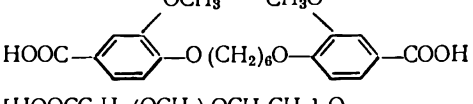
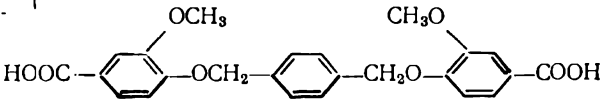
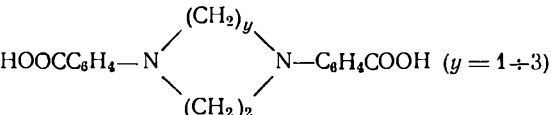
Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
Этиленгликоль $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$		
1,6-Дифеноксигексан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 84, 148]
4,4'-Дикарбоксидифениловый эфир	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[30, 64, 84, 150]
1,4-Дифеноксibenзол-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 150]
1,4-Дифеноксиксилон-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 150]
4-(4-Карбоксифенил)метоксибензойная	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 84, 150]
1,2-Этандиванилиновая	 $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)-\text{O}(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)-\text{COOH}$	[64, 151]
1,3-Пропандиванилиновая	 $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)-\text{O}(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)-\text{COOH}$	[64, 151]
1,4-Бутандиванилиновая	 $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)-\text{O}(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)-\text{COOH}$	[64, 151]
1,5-Пентандиванилиновая	 $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)-\text{O}(\text{CH}_2)_5-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)-\text{COOH}$	[64, 152]
1,6-Гександиванилиновая	 $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)-\text{O}(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)-\text{COOH}$	[64, 152]
$\beta, \beta'$ -Диванилин-бис-(2-метокси-3-карбоксифеноксидиэтиловый эфир	$[\text{HOOC}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}_2]_2\text{O}$	[64, 151]
1,4-Ксилилендиванилиновая	 $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)-\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)-\text{COOH}$	[153]
Азобензол-3,3'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[154]
Азобензол-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[154]
4,4'-Дифениламидодикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{NHCOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 172]
Дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{CH}_2)_x\text{NHC}_6\text{H}_4\text{COOH} \quad (x = 2 \div 10)$	[64, 155]
Дикарбоновая	 $\text{HOOC}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_2)_y\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH} \quad (y = 1 \div 3)$	[64, 155]

Таблица I (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
Этиленгликоль $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$		
Этилен- $N, N'$ -бис-(пиридон-6-карбоновая)		[64, 156]
Триметилен- $N, N'$ -бис-(пиридон-6-карбоновая)		[64, 156]
Тетраметилен- $N, N'$ -бис-(пиридон-6-карбоновая)		[64, 156]
Пентаметилен- $N, N'$ -бис-(пиридон-6-карбоновая)		[64, 156]
Гексаметилен- $N, N'$ -бис-(пиридон-6-карбоновая)		[64, 156]
Гептаметилен- $N, N'$ -бис-(пиридон-6-карбоновая)		[64, 156]
Октаметилен- $N, N'$ -бис-(пиридон-6-карбоновая)		[64, 156]
Нонаметилен- $N, N'$ -бис-(пиридон-6-карбоновая)		[64, 156]
Декаметилен- $N, N'$ -бис-(пиридон-6-карбоновая)		[64, 156]
4,4'-Дифенилсульфидди-карбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[30, 64, 84, 157]
1,4-Дифенилтиометан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 157]
1,4-Дифенилтиоэтан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 157]
1,4-Дифенилтиопропан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 157]
1,4-Дифенилтиобутан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[30, 64, 84, 157]
1,4-Дифенилтиопентан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_5\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 157]
1,4-Дифенилтиогексан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 157]
4,4'-Дифенилсульфонди-карбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 180, 181]

Таблица I (продолжение)

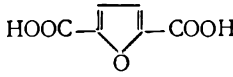
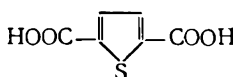
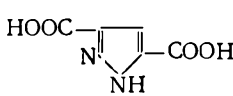
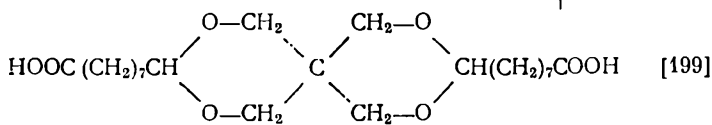
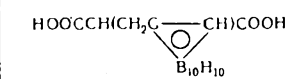
Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
Этиленгликоль $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$		
2,5-Фурандикарбоновая		[64, 158—162]
2,5-Тиофендикарбоновая		[64, 158, 159]
3,5-Пиразолдикарбоновая		[64, 158, 159]
3,9-бис-(7-Карбоксигептил)-2,4,8,10-тетраокса-спиро-(5,5)-ундекан		[199]
Диметилловый эфир бис-( <i>n</i> -карбоксифенил)диметилсилана	$[\text{CH}_3\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	[151]
Диметилловый эфир бис-( <i>n</i> -карбоксифенил)дифенилсилана	$[\text{CH}_3\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	[151]
Диметилловый эфир 1,3-бис-( <i>n</i> -карбоксифенил)-тетраметилдисилоксана	$[\text{CH}_3\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2$	[151]
Димерные жирные кислоты соевого масла	—	[163]
Метилфосфиновая	$\text{CH}_3\text{PO}(\text{OH})_2$	[217]
Этилфосфиновая	$\text{C}_2\text{H}_5\text{PO}(\text{OH})_2$	[165]
Этоксифосфиновая	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{PO}(\text{OH})_2$	[184]
Диэтилфосфористая	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{OH})$	[165]
Окись бис-( <i>n</i> -карбоксифенил)метилфосфина	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{PO}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[166]
Окись бис-( <i>n</i> -карбоксифенил)фенилфосфина	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[166]
(Карборанил-1-метил)-малоновая		[186]
Пропиленгликоль $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$		
Щавелевая	$\text{HOOC}\text{COOH}$	[2, 8]
Янтарная	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[3, 22—24, 167]
Глутаровая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	[3, 24, 167]
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[3, 23, 24, 30, 167]

Таблица I (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
Пропиленгликоль $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$		
$\beta$ -Метиладипиновая	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[36]
Пимелиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	[3, 24, 167]
Пробковая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	[3, 24, 167]
Азелаиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	[3, 24, 167]
Себацಿನовая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[3, 22, 24, 167—169]
Декандикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	[170]
Малеиновая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	[55, 171]
Дигликолевая	$\text{HOOCCH}_2\text{OCH}_2\text{COOH}$	[58]
Тиодивалериановая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[59]
Сульфони́лдивалериано- вая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_2(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[61]
Фталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[23, 71, 72, 74, 75, 79]
Изофталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[79]
Терфталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[4, 30, 79, 84, 102]
Дифеновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[143]
3,3'-Дифенилдикарбоно- вая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[143]
4,4'-Дифенилдикарбоно- вая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[143]
4,4'-Дифенилметандикар- боновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[144]
3,3'-Дифенилметандикар- боновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[144]
4,4'-Дифенилкетодикар- боновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[144]
<i>n</i> -Фенилендиуксусная	$\text{HOOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$	[130]
<i>транс</i> -Гексагидротере- фталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_{10}\text{COOH}$	[130]
Азобензол-3,3'-дикарбо- новая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[154]
Азобензол-4,4'-дикарбо- новая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[154]
<div>2,3-Бутандиол <math>\text{HOCH}-\text{CHOH}</math> <div><div><math>\text{CH}_3</math></div><div><math>\text{CH}_3</math></div></div></div>		
Щавелевая	$\text{HOOC}_2\text{COOH}$	[173]
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[23]
Малеиновая	$\text{HO}\text{CCH}=\text{CHCOOH}$	[174]
Фталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[72]



Т а б л и ц а I (продолжение)


Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
<b>Триметиленгликоль <math>\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}</math></b>		
Угольная	$\text{H}_2\text{CO}_3$	[1, 64]
Щавелевая	$\text{HOOC}\text{COOH}$	[2, 7, 8, 11, 26, 64]
Малоновая	$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	[8, 175]
Янтарная	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[8, 9, 64, 175, 176]
Глутаровая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	[8, 64, 175, 176]
Перфторглутаровая	$\text{HOOC}(\text{CF}_2)_3\text{COOH}$	[177]
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[8, 9, 64, 175, 176]
$\beta$ -Метиладипиновая	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[36]
Пимелиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	[8, 64, 175, 176]
Пробковая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	[8, 175, 176]
Азелаиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	[8, 175, 176]
Себацಿನовая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[8, 9, 11, 19, 20, 38, 43, 64, 175, 176]
Нонандикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	[176]
Декандикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	[175, 176]
Гексадекандикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	[12, 176]
Малеиновая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	[178]
Фумаровая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	[178]
Дигликолевая	$\text{HOOCCH}_2\text{OCH}_2\text{COOH}$	[58]
Тиодивалериановая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[59]
Пиновая	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}-\underset{\text{C}(\text{CH}_3)_2}{\text{CH}_2}-\text{CHCOOH}$	[179]
Фталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[9, 11, 64]
Изофталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 79, 87, 86]
Терефталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[4, 30, 64, 79, 93, 96, 102]
<i>транс</i> -Гексагидротерефталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_{10}\text{COOH}$	[130]
Алкоксибензолдикарбоновая	$\text{HOOC}$  $\text{COOH}$ $(\text{OR})_x$	[64, 135]
( $x = 1 \div 3$ ; R — низший алкил)		
Дифеновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[143]
3,3'-Дифенилдикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[143]
4,4'-Дифенилдикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[143]

Таблица I (продолжение)

Дикарбоновая кислота		
название	формула	Литература
<b>Триметиленгликоль <math>\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}</math></b>		
1,5'-Нафталиндикарбоновая	$\text{HOOC}_{10}\text{H}_6\text{COOH}$	[64, 147]
2,6-Нафталиндикарбоновая	$\text{HOOC}_{10}\text{H}_6\text{COOH}$	[64, 147]
2,7-Нафталиндикарбоновая	$\text{HOOC}_{10}\text{H}_6\text{COOH}$	[64, 147]
Дифенилметан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[144]
Дифенилметан-3,3'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[144]
4,4'-Дифенилэтандикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[4, 145]
4,4'-Дифенилпропандикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[4, 145]
4,4'-Дифенилбутандикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[4, 145]
4,4'-Дифенилпентандикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_5\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[4, 145]
4,4'-Дифенилгександикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_6\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[4, 145]
4,4'-Дикарбоксидифениловый эфир	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[150]
4-(4-Карбоксифенил)метоксибензойная	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[150]
1,2-Дифеноксигетан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[84]
1,4-Дифеноксигензол-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[139, 150]
1,3-Дифеноксигензол-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[139]
1,4-Дифеноксигензол-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[150]
4,4'-Дифенилкетодикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[144]
n-Фенилендиуксусная	$\text{HOOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$	[130]
Стильбендикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[146]
Дикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n-\text{X}-(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$	[64, 140]
$\text{X} = \text{C}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4;$ $\text{Y} = (\text{CH}_2)_n, -(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-,$ $-\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3, -(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-,$ $-\text{O}-(\text{CH}_2)_{n+1}-\text{O}-, -(\text{CH}_2)_6-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-,$ $-\text{S}-(\text{CH}_2)_{n+1}-\text{S}-, -\text{SO}_2-,$ $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-, -\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-; n = 0 \div 4$		
4,4'-Дифенилсульфиддикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 157]

Таблица I (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
<b>Триметиленгликоль <math>\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}</math></b>		
1,1-Дифенилтиометан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 157]
1,2-Дифенилтиоэтан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 157]
1,3-Дифенилтиопропан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 157]
1,4-Дифенилтиобутан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 157]
1,5-Дифенилтиопентан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_5\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 157]
1,6-Дифенилтиогексан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 157]
4,4'-Дифенилсульфондикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 180, 181]
Полиметилен-N,N'-бис-(пиридон-6-карбоновая)	$\text{HOOC}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{N}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{COOH}$ $(n=2\div 10)$	[64, 156]
Дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{CH}_2)_x\text{NHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ $(x=2\div 10)$	[64, 155]
Дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{N}-\text{N}-(\text{CH}_2)_y-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ $(y=1\div 3)$	[64, 155]
4,4'-Дифениламинодикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 172]
Метилфосфиновая	$\text{CH}_3\text{PO}(\text{OH})_2$	[217]
Димерные жирные кислоты соевого масла	—	[163]
<b>2,2-Дифтортриметиленгликоль <math>\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}</math></b>		
Фталевые кислоты	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[182]
<b>Бутандиол-1,3 <math>\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}</math></b>		
Щавелевая	$\text{HOOC}\text{COOH}$	[183]
Малоновая	$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	[183]
Янтарная	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[183]
Глутаровая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	[183]
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[183]
$\beta$ -Метиладипиновая	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[183]
Пимелиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	[183]
Азелаиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	[183]
Себациновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[183]

Таблица I (продолжение)

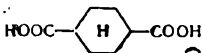
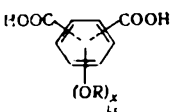
Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
<div style="text-align: center;"><math>\text{CH}_3</math>   <b>Бутандиол-1,3</b> <math>\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}</math></div>		
Декандикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	[183]
Малеиновая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	[52, 55]
Дигликолевая	$\text{HOOCCH}_2\text{OCH}_2\text{COOH}$	[58]
Тиодивалериановая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[59]
Сульфонидивалериановая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_2(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[61]
Фталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[79]
Изофталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[79]
Терефталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[79, 84]
Дифеновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[143]
3,3'-Дифенилдикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[143]
4,4'-Дифенилдикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[143]
4,4'-Дифенилметандикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[144]
3,3'-Дифенилметандикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[144]
4,4'-Дифенкетодикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[144]
<i>n</i> -Фенилендиуксусная	$\text{HOOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$	[130]
<i>транс</i> -Гексагидротерефталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_{10}\text{COOH}$	[130]
Этилфосфиновая	$\text{C}_2\text{H}_5\text{PO}(\text{OH})_2$	[165]
Диэтилфосфористая	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{OH})$	[165]
<div style="text-align: center;"><math>\text{CH}_3</math>   <b>2-Метилпропандиол-1,3</b> <math>\text{HOCH}_2\text{CCH}_2\text{OH}</math></div>		
Себацಿನовая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[185]
<div style="text-align: center;"><math>\text{CH}_3</math>   <b>2,2-Диметилпропандиол-1,3</b> <math>\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}</math> <math>\text{CH}_3</math></div>		
Щавелевая	$\text{HOOC}_2\text{COOH}$	[8]
Малоновая	$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	[8]
Янтарная	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[8]
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[8]
Пробковая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	[8]
Азелаиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	[8]
Себацಿನовая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[8]
Терефталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[30, 64, 84, 103, 187]
Гексагидротерефталевая (цис- и транс-)		[64, 124, 187]

Таблица I (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
<div>2,2-Диметилпропандиол-1,3 <math>\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{HOCH}_2\text{CCH}_2\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}</math></div>		
4,4'-Дифенилдикарбо- вая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 124]
4,4'-Дифенилсульфони- дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 180, 181]
<div>2,2-Диэтилпропандиол-1,3 <math>\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{HOCH}_2\text{CCH}_2\text{OH} \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}</math></div>		
Янтарная	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[8]
2-Метил-2-нитро-1,3-пропандиол $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$		
Глутаровая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	[188]
Пимелиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	[188]
Терефталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[189]
Изофталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[189]
2-Этил-2-нитро-1,3-пропандиол $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}$		
Глутаровая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	[188]
Пимелиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	[188]
Терефталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[189]
Изофталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[189]
<i>цис</i> -2-Бутен-1,4-диол $\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$		
Себацಿನовая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[194]
Малеиновая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	[193]
Фумаровая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	[193]
<i>транс</i> -2-Бутен-1,4-диол $\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$		
Себацಿನовая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[194]
Фумаровая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	[193]
Малеиновая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	[193]
2-Бутендиол-1,4 $\text{HOCH}_2-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$		
Янтарная	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[190]
Малеиновая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	[190]
Фумаровая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	[190]
Фталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[190]

Т а б л и ц а I (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
<b>Бутиндиол-1,4</b> $\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$		
Янтарная	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[190]
Себациновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[191]
Маленновая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	[190]
Терефталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[192]
Изофталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[190]
Фталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[190]
Метилфосфиновая	$\text{CH}_3\text{PO}(\text{OH})_2$	[190]
Этилфосфиновая	$\text{C}_2\text{H}_5\text{PO}(\text{OH})_2$	[165]
Диэтилфосфористая	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{OH})$	[165]
<b>Тетраметиленгликоль</b> $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$		
Угльная	$\text{H}_2\text{CO}_3$	[1, 11]
Щавелевая	$\text{HOOC}_2\text{COOH}$	[7, 183]
Малоновая	$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	[183]
Янтарная	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[16, 38, 183]
Глутаровая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	[183]
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[30, 183]
$\beta$ -Метиладипиновая	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[36]
Пимелиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	[183]
Пробковая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	[30]
Азелаиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	[32, 183]
Себациновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[33, 183]
Дигликолевая	$\text{HOOCCH}_2\text{OCH}_2\text{COOH}$	[58]
Тиодивалериановая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[59]
Сульфонилдивалериановая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_2(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[61]
$d$ - $\alpha,\alpha'$ -Диметоксиянтарная	$\text{HOOCCH}(\text{OCH}_3)\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{COOH}$	[8]
<i>мезо</i> - $\alpha,\alpha'$ -Диметоксиянтарная	$\text{HOOCCH}(\text{OCH}_3)\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{COOH}$	[8]
Пиновая	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CHCOOH})\text{C}(\text{CH}_3)_2$	[179]
Фталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[79]
Изофталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[79, 84, 86, 87]
Терефталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[4, 79, 93, 100, 101, 195, 196]
Алкоксибензолдикарбоновая		[64, 135]

(R—низший алкил;  $x = 1 \div 3$ )

Таблица I (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
Тетраметиленгликоль $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$		
<i>транс</i> -Гексагидротерефталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_{10}\text{COOH}$	[100, 130, 124, 187, 196]
<i>цис</i> -Гексагидротерефталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_{10}\text{COOH}$	[124, 130, 187, 196]
Дифеновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[143]
3,3'-Дифенилдикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[143]
4,4'-Дифенилдикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[4, 143, 145]
4,4'-Дифенилметандикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[144, 145]
3,3'-Дифенилметандикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[144]
4,4'-Дифенилэтандикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[4, 145]
4,4'-Дифенилпропандикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[4, 145]
4,4'-Дифенилбутандикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[4, 145]
4,4'-Дифенилпентандикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_5\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[4, 145]
4,4'-Дифенилгександикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_6\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[4, 145]
Стильбендикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[146]
4,4'-Дифенилкетодикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[144]
<i>п</i> -Феннлендиуксусная	$\text{HOOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$	[130]
4,4'-Дикарбоксидифениловый эфир	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 150]
4-(4-Карбоксифенил)метоксибензойная	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 150]
1,4-Дифеноксibenзол-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 150]
1,4-Дифеноксисилол-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 150]
Резорциндигликолевая	$\text{HOOCCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOH}$	[139]
Дикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{—X—}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$	[64, 140]
$X = \text{C}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_4\text{—Y—C}_6\text{H}_4$		
$Y = \text{—}(\text{CH}_2)_n\text{—}, \text{—}(\text{CH}_2)_n\text{—CO—}(\text{CH}_2)_n\text{—},$		
$\text{—N—}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3, \text{—O—}(\text{CH}_2)_{n+1}\text{—O—},$		
$\text{—}(\text{CH}_2)_n\text{—S—}(\text{CH}_2)_n\text{—S—}(\text{CH}_2)_{n+1}\text{—S—},$		
$\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—O—}, \text{—S—C}_6\text{H}_4\text{—S—}; n = 0+4$		

Таблица I (продолжение)

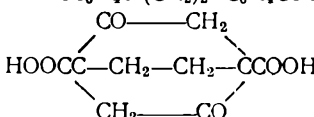
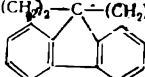
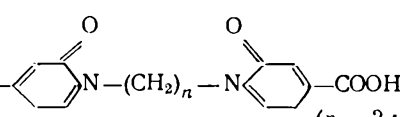
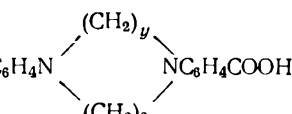

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
Тетраметиленгликоль $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$		
Гидрохинондигликолевая	$\text{HOOCCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOH}$	[139]
4,4'-(Этилендиокси)ди-бензойная	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[4, 103, 195]
Бицикло(2,2,2) октадион-дикарбоновая (эндо-этиленсукциниянтарная)		[100, 196]
9,9-Дипропионовая кислота флуорена	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ 	[197]
Азобензол-3,3'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[154]
Полиметилен-N, N'-бис-(пиридон-6-карбоновая)	 ( $n = 2 \div 10$ )	[64, 156]
Дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{CH}_2)_x\text{NHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ( $x = 2 \div 10$ )	[64, 155]
Дикарбоновая	 ( $y = 1 \div 3$ )	[64, 155]
$\alpha$ , $\omega$ -Дикарбоксидисульфон	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_2\text{CH}_2\text{XCH}_2\text{SO}_2(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ( $n = 3 \div 5$ ; $\text{X} = -(\text{CH}_2)_{2 \div 4}-$ ,  )	[64, 141]
4,4'-Дифенилсульфондикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 180, 181]
4,4'-Дифенилсульфиддикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 157]
1,4-Дифенилтиометан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 157]
1,4-Дифенилтиоэтан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 157]
1,4-Дифенилтиопропан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 157]
1,4-Дифенилтиобутан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 157]
1,4-Дифенилтиопентан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_5\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 157]
1,4-Дифенилтиогексан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 157]
Метилфосфиновая	$\text{CH}_3\text{PO}(\text{OH})_2$	[217]
Этилфосфиновая	$\text{C}_2\text{H}_5\text{PO}(\text{OH})_2$	[165]
Диэтилфосфористая	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{OH})$	[165]
Окись бис-( <i>n</i> -карбоксифенил)фенилфосфина	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[166]



Таблица I (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
<b>Тетраметиленгликоль <math>\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}</math></b>		
Окись бис-( <i>n</i> -карбоксифенил)метилфосфина	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{PO}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[166]
Метил-(карборанил-1-метил)малоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CHCOOH} \\ \diagdown \end{array} \text{B}_{10}\text{H}_{10})$	[186]
(Карборанил-1-метил)малоновая	$\text{HOOCCH}(\text{CH}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CHCOOH} \\ \diagdown \end{array} \text{B}_{10}\text{H}_{10})$	[186]
бис-(Карборанил-1-метил)малоновая	$\text{HOOCCH}(\text{CH}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CHCOOH} \\ \diagdown \end{array} \text{B}_{10}\text{H}_{10})_2$	[186]
<b>2,2,3,3-Тетрафтортетраметиленгликоль <math>\text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}</math></b>		
Фталевые кислоты	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[182]
<b>Пентаметиленгликоль <math>\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{OH}</math></b>		
Угльная	$\text{H}_2\text{CO}_3$	[1, 11, 43]
Щавелевая	$\text{HOOC}\text{COOH}$	[175]
Малоновая	$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	[175]
Янтарная	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[175]
Глутаровая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	[175]
$\beta$ -(4-Нитрофенил)глутаровая	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{COOH}$	[36]
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[30, 175, 200]
$\beta$ -Метиладипиновая	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[36]
Пимелиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	[7, 175]
Пробковая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	[175]
Азелаиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	[175]
Себациновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[38, 175]
Декандикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	[175]
Пиновая	$\text{HOOCCH}_2\text{CHCH}_2\text{CHCOOH}$ $\quad \quad \quad \diagdown$ $\quad \quad \quad \text{C}(\text{CH}_3)_2$	[179]
Дигликолевая	$\text{HOOCCH}_2\text{OCH}_2\text{COOH}$	[58]
Тиодивалериановая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[59]
Сульфонидивалериановая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_2(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[61]
Фталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[79]
Изофталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[79, 86, 87]
Терефталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[30, 79]

Таблица I (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
Пентаметиленгликоль $\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{OH}$		
Дифеновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[143]
3,3'-Дифенилдикарбо- вая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[143]
4,4'-Дифенилдикарбо- вая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[143]
1,5-Нафталиндикарбо- вая	$\text{HOOC}_{10}\text{H}_6\text{COOH}$	[64, 147]
2,6-Нафталиндикарбо- вая	$\text{HOOC}_{10}\text{H}_6\text{COOH}$	[64, 147]
2,7-Нафталиндикарбо- вая	$\text{HOOC}_{10}\text{H}_6\text{COOH}$	[64, 147]
транс-Гексагидротере- фталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_{10}\text{COOH}$	[130]
цис-Гексагидротерефта- левая	$\text{HOOC}_6\text{H}_{10}\text{COOH}$	[130]
4,4'-Дифенилметандикар- боновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[4, 144, 145]
3,3'-Дифенилметандикар- боновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[144]
4,4'-Дифенилэтандикар- боновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[4, 145]
4,4'-Дифенилпропанди- карбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[4, 145]
4,4'-Дифенилбутандикар- боновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[4, 145]
4,4'-Дифенилпентанди- карбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_5\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[4, 145]
4,4'-Дифенилгександи- карбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_6\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[4, 145]
Стильбендикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[146]
4,4'-Дикарбоксидифени- ловый эфир	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[150]
4,4'-Дифенилкетодикар- боновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[144]
4-(4-Карбоксифенил)мет- оксибензойная	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[150]
1,2-Дифеноксизтан- 4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[84]
1,4-Дифеноксизбензол- 4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[150]
1,4-Дифеноксиксилон- 4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[150]
п-Фенилендиуксусная	$\text{HOOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$	[130]
Азобензол-3,3'-дикарбо- новая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[154]
Азобензол-4,4'-дикарбо- новая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[154]

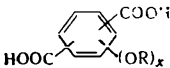
Таблица I (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
Пентаметиленгликоль $\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{OH}$		
Дикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{—X—}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_4\text{—Y—C}_6\text{H}_4$ $\text{Y} = \text{—}(\text{CH}_2)_n\text{—}, \text{—}(\text{CH}_2)_n\text{—CO—}(\text{CH}_2)_n\text{—},$ $\text{—N—}, \text{—}(\text{CH}_2)_n\text{—O—}(\text{CH}_2)_n\text{—},$ $\text{—O—}(\text{CH}_2)_{n+1}\text{—O—}, \text{—}(\text{CH}_2)_6\text{—S—}(\text{CH}_2)_n\text{—},$ $\text{—S—}(\text{CH}_2)_{n+1}\text{—S—}, \text{—SO}_2\text{—},$ $\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—O—}, \text{—S—C}_6\text{H}_4\text{—S—}$	[64, 140]
Дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{CH}_2)_x\text{NHC}_6\text{H}_4\text{COOH} \quad (x=2\div 10)$	[64, 155]
Дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{N} \begin{array}{c} \text{(CH}_2\text{)}_y \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NHC}_6\text{H}_4\text{COOH} \end{array} \quad (y=1\div 3)$	[64, 155]
Полиметилен-N, N'-бис-(пиридон-6-карбоновая)	$\text{HOOC—C}_5\text{H}_4\text{N—}(\text{CH}_2)_n\text{—N—C}_5\text{H}_4\text{—COOH} \quad (n=2\div 10)$	[64, 156]
4,4'-Дифенилсульфиддикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 157]
1,4-Дифенилтиометан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 157]
1,4-Дифенилтиоэтан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 157]
1,4-Дифенилтиопропан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 157]
1,4-Дифенилтиобутан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 157]
1,4-Дифенилтиопентан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_5\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 157]
1,4-Дифенилтиогексан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 157]
4,4'-Дифенилсульфондикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 201]
$\alpha$ , $\omega$ -Дикарбоксидисульфон	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_2\text{CH}_2\text{XCH}_2\text{SO}_2(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ $(n=3\div 5; \text{X} = \text{—}(\text{CH}_2)_{2\div 4}, \text{—C}_6\text{H}_4\text{—})$	[64, 14]
Окись бис-(4-карбоксифенил)фенилфосфина	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[166]
Окись бис-(4-карбоксифенил)метилфосфина	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{PO}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[166]

Таблица I (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
2,2,3,3,4,4-Гексафторпентаметиленгликоль $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$		
бис-(2-Карбокси-1-карборанилметилловый) эфир	$(\text{HOOCCH}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ \text{B}_2\text{H}_6 \end{array} \text{CCH}_2)_2\text{O}$	[186]
Фталевые кислоты	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[182]
2,4-Гексадиндиол-1,6 $\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$		
Изофталева	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[190]
Терефталева	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[190]
Гексаметиленгликоль $\text{HO}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$		
Угольная	$\text{H}_2\text{CO}_3$	[1, 11, 43, 67]
Щавелевая	$\text{HOOC}_2\text{COOH}$	[2, 3, 7, 11, 67, 202]
Малоновая	$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	[3, 67, 203, 204]
Янтарная	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[3, 7, 9, 11, 24, 45, 38, 67, 103, 202—208]
Глутаровая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	[3, 7, 24, 67, 202, 204]
$\beta$ -( <i>п</i> -Нитрофенил)глутаровая	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{COOH}$	[36]
Перфторглутаровая	$\text{HOOC}(\text{CF}_2)_3\text{COOH}$	[177]
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[3, 9, 23, 24, 38, 67, 103, 202, 207]
$\beta$ -Метиладипиновая	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[36, 209]
<i>d</i> - $\beta$ -Метиладипиновая	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[209]
<i>l</i> - $\beta$ -Метиладипиновая	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[209]
Пимелиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	[37, 67, 202, 205]
Пробковая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	[3, 30]
Авелаиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	[3, 38]
Себациновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[3, 7, 9, 21, 30, 38, 67, 202, 206, 207, 210—215]
$\alpha, \alpha'$ -Дибутилсебациновая (рацемат)	$[\text{HOOCCH}(\text{C}_4\text{H}_9)]_2(\text{CH}_2)_8$	[206, 210]
$\alpha, \alpha'$ -Дибутилсебациновая ( <i>мезо</i> -форма)	$[\text{HOOCCH}(\text{C}_4\text{H}_9)]_2(\text{CH}_2)_8$	[210]
$\beta, \beta'$ -Дибутилсебациновая	$[\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)]_2(\text{CH}_2)_4$	[210]
Додекандикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	[30]

Таблица I (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
Гексаметиленгликоль $\text{HO}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$		
Тетрадекандикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	[21]
Малеиновая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	[45, 196, 203, 206]
Фумаровая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	[45, 196, 203, 206]
Ацетилендикарбоновая	$\text{HOOC}\equiv\text{CCOOH}$	[206, 216]
Дигликолевая	$\text{HOOCCH}_2\text{OCH}_2\text{COOH}$	[58]
Тиодивалериановая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[59]
Сульфонилдивалериановая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_2(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[61]
Пиновая	$\begin{array}{c} \text{HOOCCH}_2\text{CHCH}_2\text{CHCOOH} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	[179]
Фталева	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[3, 25, 67, 79]
Изофталева	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[79, 86, 87]
Терефталева	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[79, 100, 101, 103, 196, 187]
Алкоксибензолдикарбоновая	<div><p style="text-align: center;">(R — низший алкил, <math>x = 1 \div 3</math>)</p></div>	[135]
<i>транс</i> -Гексагидротерефталева	$\text{HOOC}_6\text{H}_{10}\text{COOH}$	[124, 130, 187, 196]
<i>цис</i> -Гексагидротерефталева	$\text{HOOC}_6\text{H}_{10}\text{COOH}$	[124, 130, 187, 196]
<i>n</i> -Фенилендиуксусная	$\text{HOOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$	[130]
Дифеновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[79]
3,3'-Дифенилдикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[79]
4,4'-Дифенилдикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[4, 30, 79, 83]
1,5-Нафталиндикарбоновая	$\text{HOOC}_{10}\text{H}_6\text{COOH}$	[64, 147]
2,6-Нафталиндикарбоновая	$\text{HOOC}_{10}\text{H}_6\text{COOH}$	[64, 147]
2,7-Нафталиндикарбоновая	$\text{HOOC}_{10}\text{H}_6\text{COOH}$	[64, 147]
4,4'-Дифенилметандикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[4, 144, 145]
3,3'-Дифенилметандикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[144]
Стильбендикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 146]
4,4'-Дифенилэтандикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[4, 145]

Т а б л и ц а I (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
Гексаметиленгликоль $\text{HO}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$		
4,4'-Дифенилпропандикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[4, 145]
4,4'-Дифенилбутандикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[4, 145]
4,4'-Дифенилпентандикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_5\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[4, 145]
4,4'-Дифенилгександикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_6\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[4, 145]
4,4'-Дикарбоксидифениловый эфир	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[150]
4-Карбоксифеноксисукусная	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOH}$	[103]
4-Карбоксифеноксимасляная	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	[103]
4-Карбоксифеноксивалериановая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[103]
4-Карбоксифеноксикапроновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	[103]
4-Карбоксифеноксизнатовая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	[103]
4-Карбоксифеноксиундекановая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	[103]
1,2-Дифеноксизтан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[103, 148]
1,3-Дифеноксипропан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[148]
1,4-Дифеноксипутан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[148]
1,5-Дифеноксипентан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[148]
1,6-Дифеноксигексан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[148]
1,4-Дифеноксисбензол-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 150]
1,4-Дифеноксисилол-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 150]
Резорциндигликолевая	$\text{HOOCCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOH}$	[139]
Гидрохинондигликолевая	$\text{HOOCCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOH}$	[139]
4,4'-Дифенилкетодикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[144]
Азобензол-3,3'-дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[154]
Азобензол-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[154]
Дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{CH}_2)_x\text{NHC}_6\text{H}_4\text{COOH} \quad (x = 2 \div 10)$	[64, 155]

Таблица I (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
Гексаметиленгликоль $\text{HO}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$		
Дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{N} \begin{array}{c} (\text{CH}_2)_y \\ \diagdown \quad \diagup \\ (\text{CH}_2)_2 \end{array} \text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH} \quad (y = 1 \div 3)$	[64, 155]
Этилен-N, N'-бис-(пиридон-6-карбоновая)		[64, 156]
Триметилен-N, N'-бис-(пиридон-6-карбоновая)		[64, 156]
Тетраметилен-N, N'-бис-(пиридон-6-карбоновая)		[64, 156]
Пентаметилен-N, N'-бис-(пиридон-6-карбоновая)		[64, 156]
Гексаметилен-N, N'-бис-(пиридон-6-карбоновая)		[64, 156]
Гептаметилен-N, N'-бис-(пиридон-6-карбоновая)		[64, 156]
Октаметилен-N, N'-бис-(пиридон-6-карбоновая)		[64, 156]
Нонаметилен-N, N'-бис-(пиридон-6-карбоновая)		[64, 156]
Декаметилен-N, N'-бис-(пиридон-6-карбоновая)		[64, 156]
Дикарбоновая	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{X}-(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ <p><math>\text{X} = </math>  ,  - Y -  .</p> <p><math>\text{Y} = </math> <math>(\text{CH}_2)_n-</math>, <math>(\text{CH}_2)_n\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-</math>, <math>(\text{CH}_2)_n\text{O}-(\text{CH}_2)_n-</math>, <math>\text{O}-(\text{CH}_2)_{n+1}\text{O}-</math>, <math>(\text{CH}_2)_n\text{S}-(\text{CH}_2)_n-</math>, <math>\text{S}-(\text{CH}_2)_{n+1}\text{S}-</math>, <math>\text{SO}_2-</math>, <math>\text{O}-</math> <math>\text{O}-</math>, <math>\text{S}-</math> <math>\text{S}-</math>, <math>(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3</math>; <math>n=0 \div 4</math> <math>\text{N}-</math></p>	[64, 140]

Т а б л и ц а I (продолжение)

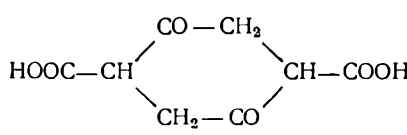
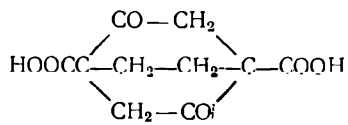
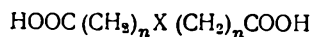
Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
Гексаметиленгликоль $\text{HO}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$		
4,4'-Дифенилсульфонди- карбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 180, 181]
$\alpha,\omega$ -Дикарбоксидисуль- фон	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_2\text{CH}_2\text{XCH}_2\text{SO}_2(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ $(n = 3 \div 5; \text{X} = -(\text{CH}_2)_{2+4}-, -\text{C}_6\text{H}_4-)$	[64, 141]
4,4'-Дифенилсульфидди- карбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 157]
1,4-Дифенилтиометан- 4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 157]
1,4-Дифенилтиоэтан- 4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 157]
1,4-Дифенилтиопропан- 4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 157]
1,4-Дифенилтиобутан- 4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 157]
1,4-Дифенилтиопентан- 4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_5\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 157]
1,4-Дифенилтиогексан- 4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 157]
Сукциниялтанная		[100, 196]
Бицикло(2,2,2) октадион- дикарбоновая (эндо- этиленсукциниялтанная)		[100, 196]
Димерные жирные кис- лоты соевого масла	—	[163]
Метилфосфиновая	$\text{CH}_3\text{PO}(\text{OH})_2$	[217]
Этилфосфиновая	$\text{C}_2\text{H}_5\text{PO}(\text{OH})_2$	[165]
Фенилфосфиновая	$\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}(\text{OH})_2$	[217]
Диэтилфосфористая	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{OH})$	[165]
Окись бис-( <i>n</i> -карбокси- фенил)метилфосфина	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{PO}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[166]
Окись бис-( <i>n</i> -карбокси- фенил)фенилфосфина	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[166]
Метил(карборанил-1-ме- тил)малоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CHCOOH} \\ \diagdown \end{array} \text{B}_{10}\text{H}_{10})$	[186]
Карборанил-1-метилмало- новая	$\text{HOOCCH}(\text{CH}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CHCOOH} \\ \diagdown \end{array} \text{B}_{10}\text{H}_{10})$	[186]



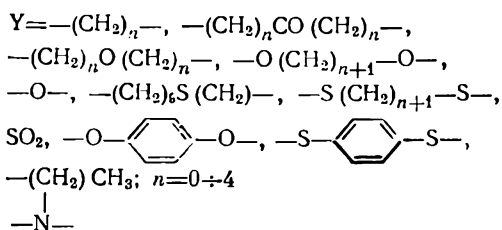
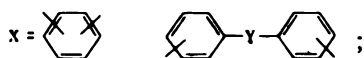
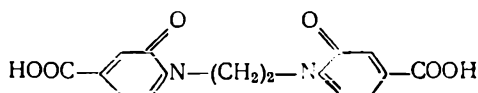


Таблица I (продолжение)

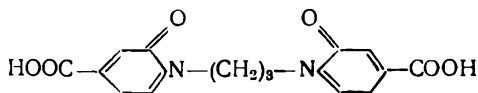
Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	

Гептаметиленгликоль  $\text{HO}(\text{CH}_2)_7\text{OH}$ Ароматическая дикарбо-  
новая

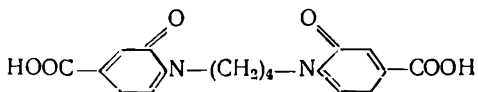
[64, 140]

Этилен- N,N'-бис-(пири-  
дон-6-карбоновая)

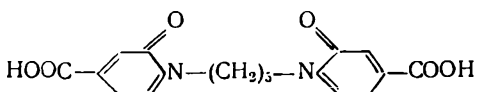
[64, 156]

Триметилен- N,N'-бис-  
(пиридон-6-карбоновая)

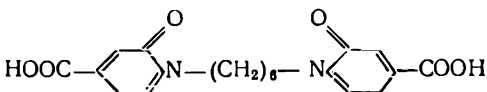
[64, 156]

Тетраметилен- N,N'-бис-  
(пиридон-6-карбоновая)

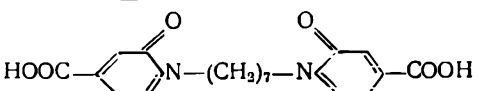
[64, 156]

Пентаметилен- N,N'-бис-  
(пиридон-6-карбоновая)

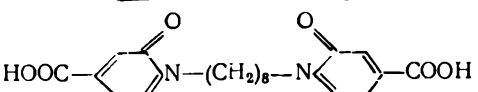
[64, 156]

Гексаметилен- N,N'-бис-  
(пиридон-6-карбоновая)

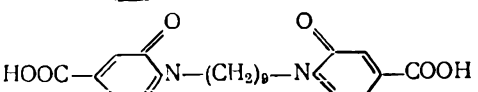
[64, 156]

Гептаметилен- N,N'-бис-  
(пиридон-6-карбоновая)

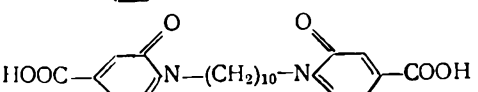
[64, 156]

Октаметилен- N,N'-бис-  
(пиридон-6-карбоновая)

[64, 156]

Нонаметилен- N,N'-бис-  
(пиридон-6-карбоновая)

[64, 156]

Декаметилен- N,N'-бис-  
(пиридон-6-карбоновая)

[64, 156]

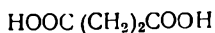
Октаметиленгликоль  $\text{HO}(\text{CH}_2)_8\text{OH}$ 

Угольная



[43]

Янтарная



[38]

Таблица I (продолжение)

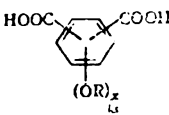
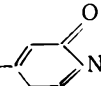
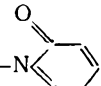
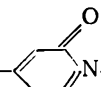
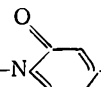
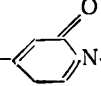
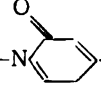
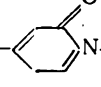
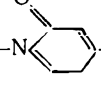
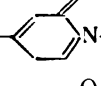
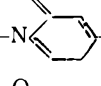
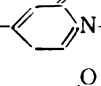
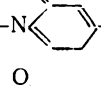
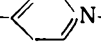
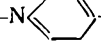
Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
Октаметиленгликоль $\text{HO}(\text{CH}_2)_8\text{OH}$		
Себаценовая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[30]
Декандикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	[30]
Терефталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[4, 100, 103, 187, 195, 196]
Стильбендикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 146]
Алюксисбензолдикарбоновая	<div><math>\text{HOOC}</math><math>\text{COOH}</math> <math>(\text{OR})_x</math> <math>(x = 1 \div 3; \text{R} - \text{низший радикал})</math></div>	[64, 135]
Пиновая	$\text{HOOCCH}_2\text{CHCH}_2\text{CHCOOH}$ <div><math>\text{C}(\text{CH}_3)_2</math></div>	[179]
транс-Гексагидротерефталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_{10}\text{COOH}$	[100, 196]
цис-Гексагидротерефталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_{10}\text{COOH}$	[196]
Дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{CH}_2)_x\text{NHC}_6\text{H}_4\text{COOH} \quad (x = 2 \div 10)$	[64, 155]
Дикарбоновая	<div><math>\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{N}</math><div><math>(\text{CH}_2)_y</math></div><math>\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH} \quad (y = 1 \div 3)</math><div><math>(\text{CH}_2)_2</math></div></div>	[64, 155]
Эгилеп-N,N'-бис-(пиридон-6-карбоновая)	<div><math>\text{HOOC}</math><math>\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}</math><math>\text{COOH}</math></div>	[64, 156]
Триметилен-N,N'-бис-(пиридон-6-карбоновая)	<div><math>\text{HOOC}</math><math>\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}</math><math>\text{COOH}</math></div>	[64, 156]
Тетраметилен-N,N'-бис-(пиридон-6-карбоновая)	<div><math>\text{HOOC}</math><math>\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{N}</math><math>\text{COOH}</math></div>	[64, 156]
Пентаметилен-N,N'-бис-(пиридон-6-карбоновая)	<div><math>\text{HOOC}</math><math>\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{N}</math><math>\text{COOH}</math></div>	[64, 156]
Гексаметилен-N,N'-бис-(пиридон-6-карбоновая)	<div><math>\text{HOOC}</math><math>\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{N}</math><math>\text{COOH}</math></div>	[64, 156]
Гептаметилен-N,N'-бис-(пиридон-6-карбоновая)	<div><math>\text{HOOC}</math><math>\text{N}-(\text{CH}_2)_7-\text{N}</math><math>\text{COOH}</math></div>	[64, 156]
Октаметилен-N,N'-бис-(пиридон-6-карбоновая)	<div><math>\text{HOOC}</math><math>\text{N}-(\text{CH}_2)_8-\text{N}</math><math>\text{COOH}</math></div>	[64, 156]

Таблица I (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
Октаметиленгликоль $\text{HO}(\text{CH}_2)_8\text{OH}$		
Нонаметилен- $\text{N},\text{N}'$ -бис- (пиридон-6-карбоновая)		[64, 156]
Декаметилен- $\text{N},\text{N}'$ -бис- (пиридон-6-карбоновая)		[64, 156]
4,4'-Дифенилсульфонди- карбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 180, 181]
Ароматическая дикарбо- новая	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n\text{X}(\text{CH}_2)_n-\text{COOH} \quad (n = 0 \div 4);$ $\text{X} = $ $\text{Y} = (\text{CH}_2)_n, -(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-,$ $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-, -\text{O}-(\text{CH}_2)_{n+1}-\text{O}-,$ $-(\text{CH}_2)_n\text{S}(\text{CH}_2)_n-, \text{S}(\text{CH}_2)_{n+1}-\text{S}-, -\text{SO}_2-,$ $- \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-, -\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-, (\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \text{N}-$	[64, 140]
Нонаметиленгликоль $\text{HO}(\text{CH}_2)_9\text{OH}$		
Угольная	$\text{H}_2\text{CO}_3$	[43]
Янтарная	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[38]
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[38]
Резорциндигликолевая	$\text{HOOCCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOH}$	[139]
Ароматическая дикарбо- новая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n-\text{X}-(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ $\text{X} = $ $\text{Y} = -(\text{CH}_2)_n-, -(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-, -(\text{CH}_2)_n-$ $- \text{O}-(\text{CH}_2)_n-, -\text{O}-(\text{CH}_2)_{n+1}-\text{O}-, -(\text{CH}_2)_n$ $- \text{S}-(\text{CH}_2)_n-, -\text{S}(\text{CH}_2)_{n+1}-\text{S}-, -\text{SO}_2-,$ $- \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-, -\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-, -\text{N}-$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad (\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ $(n = 0 \div 4)$	[64, 140]
Алкоксибензолдикарбо- новая	 $(\text{R} - \text{низший алкил}; x = 1 \div 3)$	[64, 135]
Стил бендикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 146]
Пиновая	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{C}(\text{CH}_3)_2)\text{CH}_2\text{COOH}$	[179]

Таблица I (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
Дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{CH}_2)_x\text{NHC}_6\text{H}_4\text{COOH} \quad (x = 2 \div 10)$	[64, 155]
	$\begin{array}{c} \text{HOOC}_6\text{H}_4\text{N} \begin{array}{c} \text{(CH}_2\text{)}_y \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH} \\ \text{(CH}_2\text{)}_2 \end{array} \quad (y = 1, 3)$	[64, 155]
Этилен-N,N'-бис-(пиридон-6-карбоновая)	$\text{HOOC}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{O})-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_4-\text{COOH}$	[64, 156]
Триметилен-N,N'-бис-(пиридон-6-карбоновая)	$\text{HOOC}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{O})-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_4-\text{COOH}$	[64, 156]
Тетраметилен-N,N'-бис-(пиридон-6-карбоновая)	$\text{HOOC}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{N}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_4-\text{COOH}$	[64, 156]
Пентаметилен-N,N'-бис-(пиридон-6-карбоновая)	$\text{HOOC}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{O})-(\text{CH}_2)_5-\text{N}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_4-\text{COOH}$	[64, 156]
Гексаметилен-N,N'-бис-(пиридон-6-карбоновая)	$\text{HOOC}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{O})-(\text{CH}_2)_6-\text{N}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_4-\text{COOH}$	[64, 156]
Гептаметилен-N,N'-бис-(пиридон-6-карбоновая)	$\text{HOOC}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{O})-(\text{CH}_2)_7-\text{N}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_4-\text{COOH}$	[64, 156]
Октаметилен-N,N'-бис-(пиридон-6-карбоновая)	$\text{HOOC}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{O})-(\text{CH}_2)_8-\text{N}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_4-\text{COOH}$	[64, 156]
Нонаметилен-N,N'-бис-(пиридон-6-карбоновая)	$\text{HOOC}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{O})-(\text{CH}_2)_9-\text{N}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_4-\text{COOH}$	[64, 156]
Декаметилен-N,N'-бис-(пиридон-6-карбоновая)	$\text{HOOC}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{O})-(\text{CH}_2)_{10}-\text{N}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_4-\text{COOH}$	[64, 156]
4,4-Дифенилсульфондикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 180, 181]
Метил(карборанил-1-метил)малоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array})\text{CHCOOH}$	[186]
Декаметиленгликоль $\text{HO}(\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$		
Угольная	$\text{H}_2\text{CO}_3$	[1, 43, 67]
Щавелевая	$\text{HOOC}_2\text{COOH}$	[2, 3, 7, 11, 31, 43, 67]
Малоновая	$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	[3]

Т а б л и ц а I (продолжение)

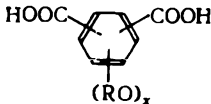
Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
Декаметиленгликоль		
Янтарная	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[3, 9, 31, 43, 67, 103, 220]
Глутаровая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	[3, 8, 31, 38, 67]
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[3, 9, 11, 28, 29, 31, 67, 103, 220—225]
β-Метиладипиновая	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[36]
Пимелиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	[3, 67]
Пробковая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	[3, 31]
Азелаиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	[3, 31]
Себацಿನовая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[3, 9, 11, 22, 30, 31, 67, 82, 103, 207, 216]
Дигликолевая	$\text{HOOCCH}_2\text{OCH}_2\text{COOH}$	[58]
Тиодивалериановая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[59]
Сульфониддивалериановая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_2(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[61]
Дилинолевая	$\text{C}_{34}\text{H}_{62}(\text{COOH})_2$	[63]
Димерные жирные кислоты соевого масла	—	[163]
Ацетилендикарбоновая	$\text{HOOC}\equiv\text{CCOOH}$	[216]
Дигидромуконовая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	[64, 65]
Пиновая	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{C}(\text{CH}_3)_2)\text{CH}_2\text{COOH}$	[179]
Алкоксибензолдикарбоновая	<div></div> <p>(x = 1 ÷ 3; R — низший алкил)</p>	[64, 135]
Фталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[3, 25, 67, 79]
Изофталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[79]
Терефталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[4, 79, 101—103, 187]
Дифеновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[143]
3,3'-Дифенилдикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[143]
4,4'-Дифенилдикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[143]
4,4'-Дифенилметандикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[144]
3,3'-Дифенилметандикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[144]
4,4'-Дифенилкетодикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[144]
n-Фенилендиуксусная	$\text{HOOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$	[136]

Таблица 1 (продолжение)

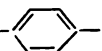




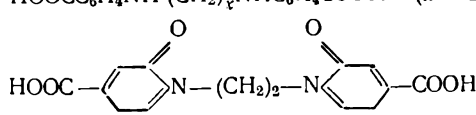
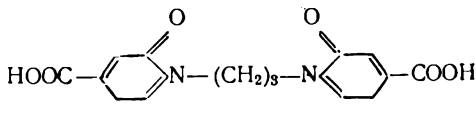
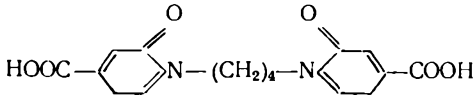
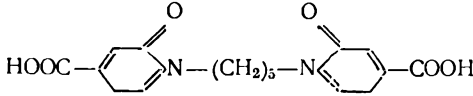
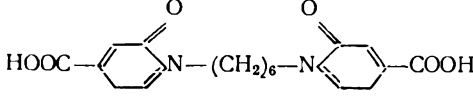
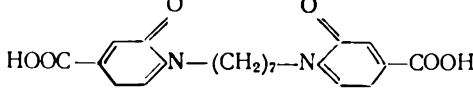
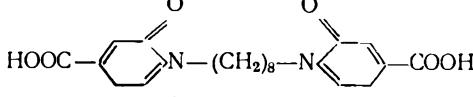
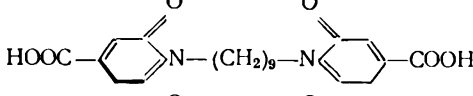
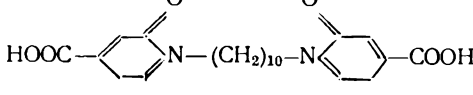
Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
<i>транс</i> -Гексагидротерефталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[130]
<i>цис</i> -Гексагидротерефталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[130]
Азобензол-3,3'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[154]
Стильбендикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 146]
1,2-Дифеноксизтан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[4, 84, 103, 148, 195]
1,3-Дифеноксипропан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 148]
1,4-Дифеноксидибутан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 148]
1,5-Дифеноксипентан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 148]
1,6-Дифеноксигексан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 148]
Резорциндигликолевая	$\text{HOOCCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOH}$	[139]
Гидрохинондигликолевая	$\text{HOOCCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOH}$	[139]
$\alpha, \omega$ -Дикарбоксидисульфон	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_2\text{CH}_2\text{XCH}_2\text{SO}_2(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ( $n = 3 \div 5$ ; $\text{X} = -(\text{CH}_2)_{2-4}-$ ,  )	[64, 141]
4,4'-Дифенилсульфондикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 180, 181]
Ароматическая дикарбоновая кислота	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{X}-(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ $\text{X} = $  ,  $- \text{Y} - $  $\text{Y} = -(\text{CH}_2)_n-$ , $-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-$ , $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ , $-\text{O}-(\text{CH}_2)_{n+1}-\text{O}-$ , $-(\text{CH}_2)_9-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-$ , $-(\text{CH}_2)_{n+1}-\text{S}-$ , $-\text{SO}_2-$ , $-\text{O}-$ $-\text{O}-$ , $-\text{S}-$ $-\text{S}-$ , $-\text{N}-$ <div style="text-align: center;"> <math>(\text{CH}_3)_n\text{CH}_3</math></div> $n = 0 \div 4$	[64, 140]
Дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{N} \begin{array}{c} \diagup (\text{CH}_2)_y \diagdown \\ \diagdown (\text{CH}_2)_2 \diagup \end{array} \text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ( $y = 1 \div 3$ )	[64, 155]
	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{CH}_2)_x\text{NHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ( $x = 2 \div 10$ )	[64, 155]
Этилен-N,N'-бис-(пиридон-6-карбоновая)		[64, 156]
Триметилен-N,N'-бис-(пиридон-6-карбоновая)		[64, 156]

Таблица I (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
Декаметиленгликоль		
Тетраметилен- <i>N,N'</i> -бис-(пиридон-6-карбоновая)		[64, 156]
Пентаметилен- <i>N,N'</i> -бис-(пиридон-6-карбоновая)		[64, 156]
Гексаметилен- <i>N,N'</i> -бис-(пиридон-6-карбоновая)		[64, 156]
Гептаметилен- <i>N,N'</i> -бис-(пиридон-6-карбоновая)		[64, 156]
Октаметилен- <i>N,N'</i> -бис-(пиридон-6-карбоновая)		[64, 156]
Нонаметилен- <i>N,N'</i> -бис-(пиридон-6-карбоновая)		[64, 156]
Декаметилен- <i>N,N'</i> -бис-(пиридон-6-карбоновая)		[64, 156]
Метилфосфиновая	$\text{CH}_3\text{PO}(\text{OH})_2$	[217]
Окись бис-(4-карбоксифенил)метилфосфина	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{PO}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[166]
Окись бис-(4-карбоксифенил)фенилфосфина	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[166]
Ундекаметиленгликоль $\text{HO}(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$		
Угольная	$\text{H}_2\text{CO}_3$	[43]
Щавелевая	$\text{HOOC}\text{COOH}$	[43]
Пиновая	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{C}(\text{CH}_3)_2)\text{CH}_2\text{CHCOOH}$	[179]
Стильбендикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 146]
4,4'-Дифенилсульфонди-карбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 180, 181]
Додекаметиленгликоль $\text{HO}(\text{CH}_2)_{12}\text{OH}$		
Угольная	$\text{H}_2\text{CO}_3$	[43]
Янтарная	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[38]
Терефталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[103]
Пиновая	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{C}(\text{CH}_3)_2)\text{CH}_2\text{CHCOOH}$	[179]
Стильбендикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 146]
4,4'-Дифенилсульфонди-карбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 180, 181]



Т а б л и ц а I (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
Тридекаметиленгликоль $\text{HO}(\text{CH}_2)_{13}\text{OH}$		
Угольная	$\text{H}_2\text{CO}_3$	[43]
Янтарная	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[38]
Стильбендикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 146]
Тетрадекаметиленгликоль $\text{HO}(\text{CH}_2)_{14}\text{OH}$		
Угольная	$\text{H}_2\text{CO}_3$	[43]
Стильбендикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 146]
Октадекаметиленгликоль $\text{HO}(\text{CH}_2)_{18}\text{OH}$		
Терефталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[4, 103, 187]
1,1'-Дифенокситан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[4, 103, 195]
Эйкозаметиленгликоль $\text{HO}(\text{CH}_2)_{20}\text{OH}$		
Щавелевая	$\text{HOOC}\text{COOH}$	[226]
Малоновая	$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	[226]
Янтарная	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[226]
Глутаровая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	[226]
$\beta$ -(4-Нитрофенил)глутаровая	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{COOH}$	[36]
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[226]
$\beta$ -Метиладипиновая	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[36]
Пимелиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	[226]
Пробковая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	[226]
Азелаиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	[226]
Себациновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[226]
Дигликолевая	$\text{HOOCCH}_2\text{OCH}_2\text{COOH}$	[58]
Тиодивалериановая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[59]
Сульфонилдивалериановая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_2(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[61]
Фталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[79]
Изофталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[79]
Терефталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[79]
Дифеновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[142]
3,3'-Дифенилдикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[142]
4,4'-Дифенилдикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[142]
4,4'-Дифенилметандикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[144]
3,3'-Дифенилметандикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[144]
4,4'-Дифенилкетодикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[144]
<i>n</i> -Фенилендиуксусная	$\text{HOOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$	[130]
<i>транс</i> -Гексагидротерефталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_{10}\text{COOH}$	[130]

Таблица I (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
Эйкозаметиленгликоль		
цис-Гексагидротерефталевая	HOOC <sub>6</sub> H <sub>10</sub> COOH	[130]
Азобензол-3,3'-дикарбоновая	HOOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N=NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[154]
Окись бис-(4-карбоксифенил)метилфосфина	HOOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> PO (CH <sub>3</sub> ) C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[166]
Окись бис-(4-карбоксифенил)фенилфосфина	HOOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> PO (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[166]
Метилдиэтаноламин CH <sub>3</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>		
Янтарная	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	[227]
Диэтиленгликоль O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>		
Угольная	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	[1]
Щавелевая	HOOC <sub>2</sub> COOH	[1, 3, 6]
Малоновая	HOOCCH <sub>2</sub> COOH	[3, 6]
Янтарная	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	[3, 24]
Октадеценилъянтарная	—	[228]
Глутаровая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	[3, 24]
Адипиновая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	[3, 30, 24, 220, 225, 229—231]
β-Метиладипиновая	HOOCCH <sub>2</sub> CH (CH <sub>3</sub> ) (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	[79]
Пимелиновая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOH	[3, 24]
Пробковая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH	[3, 24]
Азелаиновая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	[3, 24]
Себациновая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	[3, 19, 20, 24]
Малеиновая	HOOCCH=CHCOOH	[18, 53, 55, 232, 233]
Фумаровая	HOOCCH=CHCOOH	[18, 57, 232]
Цитраконовая	HOOCCH=C (CH <sub>3</sub> ) COOH	[18]
Дигликолевая	HOOCCH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> COOH	[58]
Тиодивалериановая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> S (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	[59]
Сульфонилдивалериановая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	[61]
Фталевая	HOOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[68, 79]
3-Нитрофталевая	HOOC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) COOH	[138]
4-Нитрофталевая	HOOC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) COOH	[138]
Изофталевая	HOOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[68, 79]
Терефталевая	HOOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[30, 68, 79, 83, 102]
Дигидромуконовая	HOOCCH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	[64, 65]
Дифеновая	HOOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[68, 79]
3,3'-Дифенилдикарбоновая	HOOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[143]
4,4'-Дифенилдикарбоновая	HOOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[68, 79, 83]
4-4'-Дифенилметандикарбоновая	HOOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[68, 144]

Таблица I (продолжение)

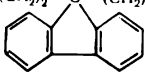
Дикарбоновая кислота		
название	формула	Литература
4,4'-Дифенилэтандикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[68]
3,3'-Дифенилметандикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[144]
n-Фенилендиуксусная	$\text{HOOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$	[130]
n-Фенилендипропионовая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[64, 140]
n-Фенилендимасляная	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	[64, 140]
n-Фенилендивалериановая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[64, 140]
Ароматическая дикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ $(\text{Y} = -(\text{CH}_2)_n-, -(\text{CH}_2)_n\text{CO}(\text{CH}_2)_n-,$ $-O(\text{CH}_2)_{n+1}-O-, -(\text{CH}_2)_n-O-(\text{CH}_2)_n-,$ $-(\text{CH}_2)_n-S-(\text{CH}_2)_n-, -S-(\text{CH}_2)_{n+1}-S-,$ $-SO_2-, -O-\text{C}_6\text{H}_4-O-, -S-\text{C}_6\text{H}_4-S-,$ $-\text{N}-$ $ $ $(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3; n = 0 \div 4)$	[64, 140]
транс-Гексагидротерефталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_{10}\text{COOH}$	[130]
цис-Гексагидротерефталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_{10}\text{COOH}$	[130]
Азобензол-3,3'-дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[154]
Азобензол-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[154]
Стильбендикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[235]
4,4'-Дифенилсульфондикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 234]
9,9-Дипропионовая кислота флуорена	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ 	[197]
Метилфосфиновая	$\text{CH}_3\text{PO}(\text{OH})_2$	[217]
Этилфосфиновая	$\text{C}_2\text{H}_5\text{PO}(\text{OH})_2$	[165]
Диэтилфосфористая	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{OH})$	[165]
Димерные жирные кислоты соевого масла	—	[163]
<b>Триэтиленгликоль <math>\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}</math></b>		
Щавелевая	$\text{HOOC}\text{COOH}$	[3]
Малоновая	$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	[3]
Янтарная	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[3, 53, 178]
Глутаровая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	[3]
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[3]
β-Метиладипиновая	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[36]
Пимелиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	[3]

Таблица I (продолжение)



Дикарбоновая кислота		
название	формула	Литература
Триэтиленгликоль		
Пробковая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH	[3]
Азелаиновая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	[3]
Себациновая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	[3]
Малеиновая	HOOCCH=CHCOOH	[53, 178]
Фумаровая	HOOCCH=CHCOOH	[53]
Цитраконовая	HOOCCH=C (CH <sub>3</sub> ) COOH	[53]
Дигликолевая	HOOCCH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> COOH	[58]
Тиодивалериановая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> S (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	[59, 236]
Сульфонилдивалериано- вая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	[61, 236]
Фталевая	HOOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[79, 236]
3-Нитрофталевая	HOOC C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) COOH	[138]
4-Нитрофталевая	HOOC C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) COOH	[138]
Изофталевая	HOOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[79, 236]
Терефталевая	HOOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[79, 236]
Дифеновая	HOOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[143, 236]
3,3'-Дифенилдикарбоно- вая	HOOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[143, 236]
4,4'-Дифенилдикарбоно- вая	HOOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[143, 236]
4,4'-Дифенилметандикар- боновая	HOOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[144]
3,3'-Дифенилметандикар- боновая	HOOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[144]
<i>n</i> -Фенилендиуксусная	HOOCCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> COOH	[130]
<i>n</i> -Фенилендипропионовая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	[64, 140]
<i>n</i> -Фенилендимасляная	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	[64, 140]
<i>n</i> -Фенилендивалериано- вая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	[64, 140]
Ароматическая дикарбо- новая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub><i>n</i></sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Y—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —(CH <sub>2</sub> ) <sub><i>n</i></sub> COOH (Y = —(CH <sub>2</sub> ) <sub><i>n</i></sub> —, —(CH <sub>2</sub> ) <sub><i>n</i></sub> —CO—(CH <sub>2</sub> ) <sub><i>n</i></sub> —, —O—(CH <sub>2</sub> ) <sub><i>n</i>+1</sub> —O—, (CH <sub>2</sub> ) <sub><i>n</i></sub> —O—(CH <sub>2</sub> ) <sub><i>n</i></sub> —, —(CH <sub>2</sub> ) <sub><i>n</i></sub> —S—(CH <sub>2</sub> ) <sub><i>n</i></sub> —, —S—(CH <sub>2</sub> ) <sub><i>n</i>+1</sub> —S—, —SO <sub>2</sub> —, —O—  —O—, —S—  —S—, —N—   (CH <sub>2</sub> ) <sub><i>n</i></sub> CH <sub>3</sub> ; <i>n</i> = 0 ÷ 4)	[64, 140]
4,4'-Дифенилсульфонди- карбоновая	HOOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[64, 234]
<i>транс</i> -Гексагидротерефта- левая	HOOC C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> COOH	[130]
<i>цис</i> -Гексагидротерефта- левая	HOOC C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> COOH	[130]
Стильбендикарбоновая	HOOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[235]

Таблица I (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
<b>Тетраэтиленгликоль <math>\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}</math></b>		
Малеиновая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	[53]
Цитраконовая	$\text{HOOCCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	[18]
4,4'-Дифенилсульфонди- карбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 234]
Ароматическая дикарбо- новая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ( $\text{Y} = -(\text{CH}_2)_n-, -(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-,$ $-\text{O}-(\text{CH}_2)_{n+1}-\text{O}-, -(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-,$ $-(\text{CH}_2)_n-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-, -\text{S}(\text{CH}_2)_{n+1}-\text{S}-,$ $-\text{SO}_2-, -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-, -\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-,$ $-\text{N}-$ $\quad  $ $\quad (\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3; n = 0 \div 4)$	[64, 140]
<i>n</i> -Фенилендиуксусная	$\text{HOOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$	[64, 140]
<i>n</i> -Фенилендипропионовая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[64, 140]
<i>n</i> -Фенилендимасляная	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	[64, 140]
<i>n</i> -Фенилендивалериано- вая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[64, 140]
Этилфосфиновая	$\text{C}_2\text{H}_5\text{PO}(\text{OH})_2$	[165]
Диэтилфосфористая	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{OH})$	[165]
Димерные жирные кисло- ты соевого масла	—	[163]
<b>Полиэтиленгликоль <math>\text{HO}[(\text{CH}_2)_2\text{O}]_x(\text{CH}_2)_2\text{OH} (x = 4 \div 10)</math></b>		
4,4'-Дифенилсульфонди- карбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 234]
Ароматическая дикарбо- новая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ( $\text{Y} = -(\text{CH}_2)_n-, -(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-,$ $-\text{O}(\text{CH}_2)_{n+1}-\text{O}-, -(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-,$ $-(\text{CH}_2)_n-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-, -\text{S}(\text{CH}_2)_{n+1}-\text{S}-,$ $-\text{SO}_2-, -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-, -\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-,$ $-\text{N}-$ $\quad  $ $\quad (\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3; n = 0 \div 4)$	[64, 140]
<i>n</i> -Фенилендиуксусная	$\text{HOOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$	[64, 140]
<i>n</i> -Фенилендипропионовая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[64, 140]
<i>n</i> -Фенилендимасляная	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	[64, 140]
<i>n</i> -Фенилендивалериано- вая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[64, 140]
<b><math>\text{HO}[(\text{CH}_2)_x\text{O}]_n(\text{CH}_2)_x\text{OH} (x = 3, 4; n = 1 \div 10)</math></b>		
4,4'-Дифенилсульфонди- карбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 140]
<i>n</i> -Фенилендиуксусная	$\text{HOOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$	[64, 140]
<i>n</i> -Фенилендипропионовая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[64, 140]
<i>n</i> -Фенилендимасляная	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	[64, 140]

Таблица I (продолжение)



Дикарбоновая кислота		
название	Формула	Литература
<b>HO[(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>O]<sub>n</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>OH</b>		
<i>n</i> -Фенилендивалериановая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	[64, 140]
Ароматическая дикарбоновая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Y—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> COOH (Y = —(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> —, —(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> —CO—(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> —, —O (CH <sub>2</sub> ) <sub>n+1</sub> —O—(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> —O—(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> —, —(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> —S—(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> —, —S (CH <sub>2</sub> ) <sub>n+1</sub> —S—, —SO <sub>2</sub> —, —O—  —O—, —S—  —S—, —N—; <div style="text-align: right; margin-right: 50px;">(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub></div> <i>n</i> = 0 ÷ 4)	[64, 140]
<b><i>n</i>-Ксилиленгликоль HOCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OH</b>		
Угловая	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	[1]
Щавелевая	HOOC <sub>2</sub> COOH	[237]
Малоновая	HOOCCH <sub>2</sub> COOH	[237]
Янтарная	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	[237]
Глутаровая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	[237]
Адипиновая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	[237]
Пимелиновая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOH	[237]
Пробковая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH	[237]
Азелановая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	[237]
Себаценовая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	[237]
Гексадекандикарбоновая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	[237]
Дигликолевая	HOOCCH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> COOH	[237]
Тиодивалериановая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>1</sub> S (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	[237]
Сульфонидивалериановая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>1</sub> SO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	[237]
Пиновая	HOOCCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH) C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[179]
Терефталевая	HOOC <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[237]
Изофталевая	HOOC <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[237]
Фталевая	HOOC <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[237]
4,4'-Дифенилдикарбоновая	HOOC <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[237]
3,3'-Дифенилдикарбоновая	HOOC <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[237]
Дифеновая	HOOC <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[237]
2,5-Диметилтерефталевая	HOOC <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COOH	[237]
3,3'-Дифенилметандикарбоновая	HOOC <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[237]
4,4'-Дифенилметандикарбоновая	HOOC <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[237]
4,4'-Дифенилкетодикарбоновая	HOOC <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[237]

Таблица I (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
<b>м-Ксилиленгликоль <math>\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}</math></b>		
Щавелевая	$\text{HOOC}\text{COOH}$	[238]
Малоновая	$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	[238]
Янтарная	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[238]
Глутаровая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	[238]
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[238]
Пимелиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	[238]
Азелаиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	[238]
Себациновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[238]
Гексадекандикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	[238]
Дигликолевая	$\text{HOOCCH}_2\text{OCH}_2\text{COOH}$	[238]
Тиодивалериановая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[238]
Сульфонилдивалериано- вая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_2(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[238]
Терефталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[238]
Изофталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[238]
Фталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[238]
4,4'-Дифенилдикарбоно- вая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[238]
3,3'-Дифенилдикарбоно- вая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[238]
Дифэновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[238]
2,5-Диметилтерефталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$	[238]
3,3'-Дифенилметандикар- боновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[238]
4,4'-Дифенилкетодикар- боновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[238]
<b>о-Ксилиленгликоль <math>\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{OH}</math></b>		
Щавелевая	$\text{HOOC}\text{COOH}$	[239]
Малоновая	$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	[239]
Янтарная	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[239]
Глутаровая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	[239]
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[239]
Пимелиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	[239]
Азелаиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	[239]
Себациновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[239]
Дигликолевая	$\text{HOOCCH}_2\text{OCH}_2\text{COOH}$	[239]
Тиодивалериановая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[239]
Терефталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[239]
Изофталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[239]
Фталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[239]
3,3'-Дифенилдикарбоно- вая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[239]
4,4'-Дифенилметандикар- боновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[239]

Т а б л и ц а I (продолжение)

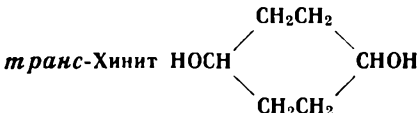
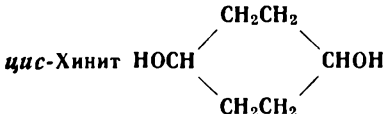

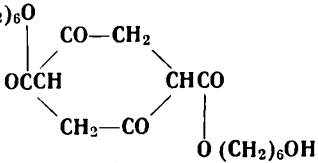
Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
о-Ксилиленгликоль		
3,3'-Дифенилметандикарбоновая	HOOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[239]
4,4'-Дифенилкетодикарбоновая	HOOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[239]
<div style="text-align: center;"><p><i>транс</i>-Хинит</p></div>		
Щавелевая	HOOC <sub>2</sub> COOH	[196]
Янтарная	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	[100, 196, 240]
Глутаровая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	[196, 240]
Адипиновая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	[64, 196, 240, 241, 242]
Пимелиновая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOH	[196, 240]
Пробковая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH	[196]
Азеланновая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	[240]
Себациновая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	[100, 196, 240, 241]
Бутилянтарная	HOOSC <sub>6</sub> H <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> COOH	[196]
Дигликолевая	HOOSCCH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> COOH	[240]
Тиодивалериановая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> S(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	[240]
Терефталевая	HOOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[240]
Изофталевая	HOOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[240]
Фталевая	HOOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[240]
3,3'-Дифенилдикарбоновая	HOOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[240]
3,3'-Дифенилметандикарбоновая	HOOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[240]
4,4'-Дифенилметандикарбоновая	HOOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[240]
4,4'-Дифенилкетодикарбоновая	HOOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[240]
п-Фенилендиуксусная	HOOCCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> COOH	[240]
транс-Гексагидротерефталевая	HOOC <sub>6</sub> H <sub>10</sub> COOH	[187, 240]
цис-Гексагидротерефталевая	HOOC <sub>6</sub> H <sub>10</sub> COOH	[240]
<div style="text-align: center;"><p><i>цис</i>-Хинит</p></div>		
Янтарная	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	[196]
Адипиновая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	[196]
Себациновая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	[100, 196, 240]
транс-Гексагидротерефталевая	HOOC <sub>6</sub> H <sub>10</sub> COOH	[187, 196]



Таблица I (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
цис-Гексагидротерефталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_{10}\text{COOH}$	[196]
Терефталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[240]
Изофталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[240]
Циклогександиол-1,2 $\text{HO}_6\text{H}_{10}\text{OH}$		
Малениновая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	[249]
Фталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[250]
1,4-Гексагидроксиленгликоль (цис- или транс-)		
Полиметилendioкарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_m\text{COOH} \quad (m = 0, 2, 4, 6, 7, 18)$	[64, 247, 248]
Дикарбоновые кислоты	 $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ $\text{Y} = -\text{SO}_2-, -\text{O}, -\text{CO}, -\text{C}_2\text{H}_4-, -\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}-$	[64, 247, 248]
транс-Гексагидротерефталевая		[64, 187, 247]
Терефталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[247, 251—254]
1,1-Диоксиметилциклогексан $\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CH}_2\text{OH}$		
Терефталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[64, 187]
бис-(β-Оксиэтиловые эфиры) дифенолов $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{X}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$		
	$\text{X} = -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-, -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ $\text{R} = \text{CO}, \text{O}, \text{S}, \text{SO}_2 \text{ и } \text{NR}; \text{X} - \text{диокси-нафталины (1,4-; 1,5-; 2,6-; 2,7-)}$	
Полиметилendioкарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_m\text{COOH} \quad (m = 0 \div 12)$	[64, 243, 244]
Ароматическая дикарбоновая	$\text{HOOCR}\text{COOH} \quad (\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)$	[64, 245]
Гликоль		
(R — алкиленовый радикал с 2—4 атомами углерода, X = H или низший алкил в орто- или мета-положении)		
Полиметилendioкарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_m\text{COOH} \quad (m = 2 \div 6)$	[64, 245]
Малениновая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	[64, 245]
Фумаровая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	[64, 245]

Т а б л и ц а 1 (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
Итаконовая	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$	[64, 245]
Фталевые	$\text{HOOC}$  $\text{COOH}$	[64, 245]
<b>бис-(Оксиалкиловые эфиры) дифенолов</b> $\text{H}(\text{OR})_n\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{RO})_n\text{H}$ $n = 1, 2$ ; X — 2-алкилиденевый радикал с 3—4 атомами углерода; $\text{R} = (\text{CH}_2)_x$ , $x = 2, 3$		
Малениновая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	[64, 246]
Фумаровая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	[64, 246]
<b>4,4'-(β,β'-Диоксиэтоксифенил)-2,2-пропан</b> $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$		
Фумаровая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	[65, 255]
<b>4,4'-(β,β'-Диоксипропоксифенил)-2,2-пропан</b> <b>НОСН (CH<sub>3</sub>) CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>СН (CH<sub>3</sub>) ОН</b>		
Фумаровая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	[65, 255, 262]
<b>1,4-(β,β'-Диоксиэтокс)бензол</b> $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$		
Фумаровая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	[256]
<b>1,3-(β,β'-Диоксиэтокс)бензол</b> $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$		
Фумаровая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	[256]
<b>1,4-(β,β'-Диоксипропокс)бензол</b> $\text{НОСН}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{ОН}$		
Фумаровая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	[256]
<b>1,3-(β,β'-Диоксипропокс)бензол</b> $\text{НОСН}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{ОН}$		
Фумаровая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	[256]
<b>4,4'-Дл-(β,β'-Оксиэтокс)азобензол</b> $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$		
Терефталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[257, 258]
Изофталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[257, 258]
<b>Гексагидрорезорцин</b> $\text{НОС}_6\text{H}_{10}\text{ОН}$		
Янтарная	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[23]
<b>бис-(6-Оксигексильный эфир) сукциниянтарной кислоты</b> $\text{ОН}(\text{CH}_2)_6\text{O}$  $\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$		
Янтарная	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[204]
Себациновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[204]
<b>Тиодигликоль</b> $\text{НОCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{ОН}$		
Янтарная	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[259]
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[259]
Азелаиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	[259]

Т а б л и ц а I (продолжение)

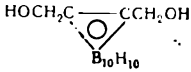
Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
Себациновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[259]
Малеиновая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	[259]
Тиодигликолевая	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	[259]
Фталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[259]
<b>2-Меркаптоэтанол <math>\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}</math></b>		
Малеиновая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	[260]
<b>Этилендитиол <math>\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}</math></b>		
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[261]
Терефталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[261]
<b>Тетраметилендитиол <math>\text{HS}(\text{CH}_2)_4\text{SH}</math></b>		
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[261]
Терефталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[261]
<b>Гексаметилендитиол <math>\text{HS}(\text{CH}_2)_6\text{SH}</math></b>		
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[261]
<b>Декаметилендитиол <math>\text{HS}(\text{CH}_2)_{10}\text{SH}</math></b>		
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[261]
Терефталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[261]
<b>Диэтиленсульфиддитиол <math>\text{HS}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{H}</math></b>		
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[261]
Терефталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[261]
<b>1,2-бис-(Оксиметил)карборан</b> 		
Янтарная	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[186]
Глутаровая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	[186]
Гексафторглутаровая	$\text{HOOC}(\text{CF}_2)_3\text{COOH}$	[186]
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[186]
Азелаиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	[186]
Себациновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[186]
Дигликолевая	$\text{HOOCCH}_2\text{OCH}_2\text{COOH}$	[186]
Малеиновая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	[186]
Терефталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[186]
бис-(2-Карбоксиметил-1-карборанилметил) эфир	$(\text{HOOCCH}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{CCH}_2)_2\text{O}$	[186]
бис-(2-Карбокси-1-карборанилметил) эфир	$(\text{HOOC} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{CCH}_2)_2$	[186]
Неокарборандикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C})\text{COOH}$	[186]

Таблица 1 (окончание)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
<b>бис-(2-Оксиметил-1-карборанилметилловый) эфир</b> $(\text{HOCH}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{CCH}_2)_2\text{O}$		
Гексафторглутаровая	$\text{HOOC}(\text{CF}_2)_3\text{COOH}$	[186]
Янтарная	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[186]
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[186]
Нонандикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[186]
бис-(2-Карбоксиметил-1-карборанилметилловый) эфир	$(\text{HOOCCH}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{CCH}_2)_2\text{O}$	[186]
бис-(2-Карбокси-1-карборанилметилловый) эфир	$(\text{HOOC} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{C})_2\text{O}$	[186]
<b>бис-(2-Оксиэтил-1-карборанилметилловый) эфир</b> $[\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{CCH}_2]_2\text{O}$		
Гексафторглутаровая	$\text{HOOC}(\text{CF}_2)_3\text{COOH}$	[186]
бис-(2-Карбоксиметил-1-карборанилметилловый) эфир	$(\text{HOOCCH}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{CCH}_2)_2\text{O}$	[186]
Неокарборандикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C})\text{COOH}$	[186]

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Carothers, F. J. Van - Natta. J. Am. Chem. Soc., **54**, 314 (1930).
2. W. H. Carothers, J. A. Arvin, G. L. Dorough. J. Am. Chem. Soc., **52**, 3292 (1930).
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Е. С. Власова. ДАН СССР, **94**, 61 (1954).
4. E. F. Izard. J. Polymer Science, **9**, 35 (1952).
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Е. С. Власова. Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 1089.
6. В. В. Коршак, С. В. Рогожин. Сб. «Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений». М., Изд-во АН СССР, 1952, стр. 11.
7. H. Batzer, H. Lang. Makromol. Chem., **15**, 211 (1955).
8. R. W. Doak, H. N. Campbell. J. Polymer Science, **18**, 215 (1955).
9. W. H. Carothers, J. A. Arvin. J. Am. Chem. Soc., **51**, 2560 (1929).
10. Б. А. Максоров. Сб. «Вопросы изоляции в электротехнике» (Труды Конференции по электронизолирующим материалам). М.—Л., 1930, стр. 128.
11. W. H. Carothers. Chem. Rev., **8**, 353 (1931).
12. W. H. Carothers, J. W. Hill. J. Am. Chem. Soc., **54**, 1579 (1932).
13. М. Д. Тнлицеев. ЖРФХО, **58**, 447 (1926).
14. A. V. Lourenço. Ann. chim. phys., **67**, 293 (1863).
15. W. H. Carothers, G. L. Dorough. J. Am. Chem. Soc., **52**, 711 (1930).
16. H. Dostal, R. Raff. Monatsch., **68**, 188, 247 (1936).
17. K. Ueberreider, G. Kanig, A. C. Brenner. J. Polymer Science, **16**, 53 (1953).
18. H. L. Vincent. Ind. Eng. Chem., **29**, 1239 (1937).
19. C. S. Fuller, C. L. Erickson. J. Am. Chem. Soc., **59**, 344 (1937).
20. C. S. Fuller. Chem. Rev., **26**, 143 (1940).
21. H. Staudinger, H. Schmidt. J. prakt. Chem., **155**, 129 (1940).

22. B. S. Biggs, R. H. Erickson, C. S. Fuller. *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1090 (1947).
23. A. Müller. *Kunststoffe*, **41**, 13 (1951).
24. Tang Au-chin, Yao Kuo-sui, Su Chu-pi, Liu Chin. *Sci. Rec.*, **3**, № 1, 16 (1959).
25. I. Tsuzuki. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **8**, 313 (1933).
26. В. В. Коршак, С. А. Павлова. *Изв. АН СССР, ОХН*, **1950**, 276.
27. В. В. Коршак, В. В. Голубев. *Изв. АН СССР, ОХН*, **1949**, 379.
28. С. Р. Рафигов, В. В. Коршак. *ДАН СССР*, **64**, 211 (1949).
29. С. Р. Рафигов, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова. *Изв. АН СССР, ОХН*, **1948**, 642.
30. R. Hill, E. E. Walker. *J. Polymer Science*, **3**, 609 (1948).
31. C. S. Fuller, C. J. Frosch. *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2575 (1939).
32. C. R. Cornish. *Chem. a. Ind.*, № 3, 39 (1948).
33. H. W. Melville. *Proc. Intern. Congr. Pure and Applied Chem.*, **11**, 551 (1947); *C. A.*, **44**, 4870 (1950).
34. H. Britzinger, R. Weimann. *Deutsche Farben Zeitschrift*, **7**, № 3, 79; № 4, 121 (1953).
35. G. W. Youngson, W. H. Melville. *J. Chem. Soc.*, **1950**, 1613.
36. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. *Изв. АН СССР, ОХН*, **1957**, 746.
37. C. S. Fuller, C. J. Frosch. *J. Phys. Chem.*, **43**, 323 (1939).
38. E. W. Spanagel, W. H. Carothers. *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 929 (1935).
39. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. *Изв. АН СССР, ОХН*, **1953**, 537.
40. Амер. пат. 2437046 (1948); *C. A.*, **42**, 3999 (1948).
41. C. S. Fuller. *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 421 (1948).
42. W. Griehl, G. Schnock. *Faserforsch. und Textiltechnik*, **8**, 408 (1957).
43. W. H. Carothers, J. W. Hill. *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 5031 (1933).
44. А. Я. Дринберг, Б. М. Фундылер. *Труды Ленинградского технологич. ин-та*, **14**, 75 (1947).
45. H. Batzer, B. Mohr. *Makromol. Chem.*, **8**, 217 (1952).
46. I. Tsuzuki. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **10**, 17 (1935).
47. C. B. Vall. *Brit. Plastics*, **26**, 327 (1953).
48. К. Наман. *Angew. Chem.*, **62A**, 325 (1950).
49. С. Н. Ушаков, С. Миценгендер. *ЖПХ*, **20**, 1261 (1947).
50. А. Я. Дринберг, Ш. П. Голант, Б. М. Фундылер. *Сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений»*. М., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 173.
51. T. F. Bradley, E. L. Kropa, W. B. Johnston. *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 1270 (1937).
52. S. Vaneso. *Magyar Kemik. Lapja*, **8**, 179 (1953).
53. H. L. Vincent. *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 1267 (1937).
54. A. Müller. *Kunststoffe*, **44**, 578 (1954).
55. I. Vancoso-Szmercsanyi, K. Maros-Greger, E. Makay-Bodi. *Сб. «Международный симпозиум по макромолекулярной химии», секция 2. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 504.*
56. З. Ордельт. *Высокомол. соед.*, **4**, 1110 (1962).
- 56а. H. V. Voening. *Unsaturated Polyesters. Structure and Properties*. Amsterdam—London—New York. Elsevier Publishing Company, 1964.
57. C. K. Doscher, I. H. Kane, G. O. Gragwall, W. H. Staebuer. *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 315 (1941).
58. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. *Изв. АН СССР, ОХН*, **1957**, 866.
59. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. *ЖОХ*, **26**, 732 (1956).
60. K. Siojome. *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec.*, **65**, 250, A17 (1962); *РЖХим*, **1963**, 4C100.
61. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. *Изв. АН СССР, ОХН*, **1957**, 863.
62. L. H. Dimpfl. Амер. пат. 2498533 (1950); *C. A.*, **44**, 6198 (1950).
63. G. C. Cowan, D. H. Wheeler. *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 84 (1944).
64. R. E. Wilfong. *J. Polymer Science*, **54**, 385 (1961).
65. C. J. Frosch. Амер. пат. 2388318 (1945).
66. W. Griehl, G. Schnock. *J. Polymer Science*, **30**, 413 (1958).
67. W. H. Carothers. Амер. пат. 2071050 (1937); R. E. Wilfong. *J. Polymer Science*, **54**, 385 (1961).
68. В. В. Коршак, Т. А. Соболева. *Изв. АН СССР, ОХН*, **1952**, 526.
69. K. Weku, W. Reiser. *Farbe u. Lack*, **58**, 297, 345 (1952).
70. И. И. Зейдлер, Е. Е. Школьник. *ЖПХ*, **26**, 410 (1953).
71. С. С. Альтман, В. В. Кедринский. *Сб. «Материалы по крекингу и химической переработке его продуктов»*, вып. 3. Л., Госхимтехиздат, 1936, стр. 364.
72. R. W. Watson, N. H. Grall. *Canad. J. Res.*, **26B**, 752 (1948).
73. F. Würstlin. *Z. angew. Physik*, **2**, 131 (1950).
74. K. Weku, W. Klausch. *Farbe u. Lack*, **59**, 138 (1953).
75. K. Weku, W. Klausch. *Farbe u. Lack*, **59**, 85 (1953).
76. Е. Е. Школьник. *ЖПХ*, **25**, 70 (1952).
77. А. И. Коган. *ЖПХ*, **10**, 900 (1937).
78. R. H. Kienle, A. G. Hovey. *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 3636 (1930).

79. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. М. Беляков. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 730.
80. И. И. Зейдлер, Е. Е. Школьман. ЖПХ, 26, 410 (1953).
81. F. G. Zim, E. F. Carlston. Ind. Eng. Chem., 44, 1595 (1952).
82. C. E. Berr. J. Polymer Science, 15, 591 (1955).
83. K. Jamaguchi, M. Takayanagi, S. Kuriyama. I. Chem. Soc., Japan. Industr. Chem. Section, 58, 358 (1955).
84. R. Hill. Fibres from Synthetic Polymers. Amsterdam — Houston — New York — London, Elsevier publishing company, 1953, 152, 156, 157.
85. M. Sumoto, A. Kito. Bull. Goot. Industr. Res. Inst., Osaka, 12, 214 (1961); РЖХим, 1962, 21P72.
86. P. J. Flory, F. S. Leutner. Амер. пат. 2623034 (1952); канад. пат. 492504 (1953); РЖХим, 1955, 2500 6П.
87. A. Conix, R. Van Karpel. J. Polymer Science, 40, 521 (1959).
88. M. Tsuruta, N. Kuroki, F. Kobayashi. Chem. High Polymers, 6, 505 (1949).
89. H. Bunn. Ind. Eng. Chem., 44, 2128 (1952).
90. R. A. Hudson. Brit. Plastics, 26, 6 (1953).
91. O. E. Edgar, E. Ellery. J. Chem. Soc., 1952, 2633.
92. J. R. Whinfield. Endeavour, 11, № 41, 29 (1952).
93. W. Griebel. Faserforsch. u. Textiltechnik, 4, 380 (1953).
94. J. R. Whinfield, J. T. Dickson. Канад. пат. 490196 (1953); РЖХим, 1955, 12849П.
95. Франц. пат. 1052635 (1954); Bull. Inst. text. France, № 48, 165 (1954).
96. O. B. Edgar, R. Hill. J. Polymer Science, 8, 1 (1952).
97. J. R. Whinfield. J. ges. Textielind, 56, 817 (1954).
98. H. J. Kalb, E. F. Izard. J. Appl. Phys., 20, 571 (1949).
99. W. T. Astbury, C. J. Brown. Nature, 158, 871 (1946).
100. H. Batzer, G. Fritz. Makromol. Chem., 11, 85 (1953).
101. J. R. Whinfield, J. T. Dickson. Амер. пат. 2465319 (1949); С. А., 43, 4896 (1949).
102. J. R. Whinfield. Nature, 158, 930 (1946).
103. E. F. Izard. J. Polymer Science, 8, 503 (1952).
104. С. Г. Энтелис, Г. П. Кондратьева, Н. М. Чирков. Высокомогл. соед., 3, 1044 (1961).
105. С. Г. Энтелис, Г. П. Кондратьева, Н. М. Чирков. Высокомогл. соед., 3, 1170 (1961).
106. F. В. Сгагег. Амер. пат. 3024220 (1962); РЖХим, 1963, 21T97П.
107. С. Кадзама, С. Цунаваки, Я. Итикава. Япон. пат. 3840 (1961); РЖХим, 1963, 11T512 П.
108. Я. Итикава, С. Цунаваки, С. Кадзама, С. Нагано. Япон. пат. 6210 (1960); РЖХим, 1961, 14 П435.
109. P. V. Youle, I. S. M. Robertson, J. C. Robinson. Англ. пат. 851792 (1960); РЖХим, 1962, 7 П 433.
110. К. Кадзама, С. Цунаваки, Я. Итикава. Япон. пат. 12796 (1961); РЖХим, 1963, 5T58П; япон. пат. 12797 (1961); РЖХим, 1963, 8T103П.
111. G. Challa. Recueil trav. chim., 79, 90 (1960).
112. G. Challa. Makromol. Chem., 38, 105, 123, 138 (1960).
113. Р. С. Муромова. Хим. волокна, № 1, 19 (1963).
114. Б. В. Петухов, Г. М. Терехова. Хим. волокна, № 5, 24 (1961).
115. E. Turska, T. Skwarski, S. Szapiro. J. Polymer Science, 30, 391 (1958).
116. Н. А. Морозова, Н. В. Андрианова, М. С. Акутин, В. Ф. Прачев, А. В. Березовский. Авт. свид. 149402 (1962); Бюлл. изобр., № 16, 21 (1962).
117. Б. В. Петухов, А. А. Конкин. ЖПХ, 32 1171 (1959).
118. А. О. Визель, И. М. Шермергорн, С. С. Тюленев. Материалы 1-й конференции молодых научных работников (Казань, 1959). Секция хим., Казань, изд. Казанского ун-та, 1960, стр. 27.
119. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 482.
120. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 486.
121. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова. Высокомогл. соед., 1, 1586 (1959).
122. Н. И. Бекасова. Диссертация. М., ИНЭОС АН СССР, 1958.
123. W. Griebel, P. F. Förster. Faserforsch. u. Textiltech., 7, 463 (1956).
124. A. S. Sargent. J. Soc. Dyers Colourists, 65, 469 (1949).
125. Итоги науки. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений, вып. 1, кн. 2. М., Изд-во АН СССР, 1959.
126. Итоги науки. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Гетероцепные соединения. М., Изд-во АН СССР, 1961.
127. Итоги науки. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Гетероцепные соединения. М., «Наука», 1967.
128. V. V. Korshak, S. V. Vinogradova. Polyesters. Pergamon Press. O. L. E. N. Y. P. F., 1965.
129. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Усп. хим., 23, 314 (1954).

130. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. М. Беляков. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1000.
131. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Гетероцепные полиэфиры. М., Изд-во АН СССР, 1958.
132. T. Skwarski. Zesz. nauk. Politechn. łódzkiej, № 12, 41 (1956).
133. M. Cachia, H. Whal. Bull. Soc. chim. France, 1956, 1234.
134. M. Cachia. Ann. chimie, 4, 5 (1959).
135. C. A. Burkhard. Амер. пат. 2902469 (1959); РЖХим, 1961, 14 П 436.
136. А. И. Коган, А. Пономаренко. ЖПХ, 7, 382 (1940).
137. H. Brintzinger, K. H. Lochner, H. Nolske. Farben, Lacke, Anstrichstoffe, 3, 249 (1949).
138. Е. В. Кузнецов, А. П. Богданов, А. П. Гиль. Высокомол. соед., 2, 759 (1960).
139. E. W. Sprangel, W. H. Sargother. J. Am. Chem. Soc., 57, 926, 935 (1935).
140. J. R. Caldwell, J. W. Wellman. Амер. пат. 2727881 (1955).
141. C. F. Horn. Makromol. Chem., 30, 123 (1959).
142. А. Е. Кретов, А. Е. Охрамович. Авт. свид. 141487 (1961); Бюлл. изобр., № 19, 24 (1961).
143. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. М. Беляков. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 737.
144. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. М. Беляков. Изв. АН СССР, ОХН 1957, 998.
145. J. G. Cook, J. T. Dickson, H. P. W. Huggill. Англ. пат. 588497 (1947).
146. W. G. Toland, Jr. Амер. пат. 2657195 (1953); С. А., 48, 1019 (1954).
147. J. G. Cook, H. P. W. Huggill, A. R. Lowe. Англ. пат. 604073 (1948).
148. J. T. Dickson. Англ. пат. 579462 (1946).
149. A. Conix, R. Van Kerpel. J. Polymer Science, 40, 521 (1959).
150. J. G. Cook, J. T. Dickson, H. P. W. Huggill, A. R. Lowe. Англ. пат. 604074 (1948).
151. J. H. Bock, J. K. Anderson. J. Polymer Science, 17, 553 (1955).
152. L. H. Bock. Амер. пат. 2662871 (1953).
153. S. Takamuku, Y. Nishihama. J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 61, 1097 (1958); РЖХим, 1960, 72105.
154. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 148.
155. W. K. Birtwistle. Англ. пат. 609792 (1948).
156. Япон. пат. 3239 (1959).
157. A. R. Lowe. Англ. пат. 604075 (1948).
158. J. G. Drewitt, J. Lincoln. Амер. пат. 2551731 (1951).
159. Японск. пат. 3344 (1959).
160. Т. Шоно, К. Нуно, Y. Nishihama. J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 63, 176 (1960); РЖХим, 1961, 7P124.
161. I. Minter, S. Birnbaum. Rev. chim., 9, 420 (1958).
162. R. Lukeš, M. Janda. Чехосл. пат. 87340 (1959); РЖХим, 1961, 6 П 428.
163. G. C. Cowan, D. H. Wheeler. Ind. Eng. Chem., 41, 1647 (1949).
164. J. A. Somers. Brit. Rayon and Silk J., 31, 71, 72, 74 (1955).
165. А. Н. Пудовик, Г. И. Евстафьев. Высокомол. соед., 5, 886 (1963).
166. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Г. С. Колесников, Б. А. Жубанов. Высокомол. соед., 1, 357 (1959).
167. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Е. С. Власова. Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 1097.
168. B. S. Biggs, R. H. Erickson, C. S. Fuller. Ind. Eng. Chem., 39, 1090 (1947).
169. R. Castle. Paint Oil. Col. J., 120, № 2773, 1333 (1951).
170. Амер. пат. 2902463 (1959); РЖХим, 1961, 13 П 218.
171. R. Robins. Austral. J. Appl. Sci., 5, 187 (1954).
172. D. D. Reynolds, T. M. Laakso. Канад. пат. 568511 (1959).
173. L. G. Ripley, R. W. Watson. Canad. J. Chem., 29, 970 (1951).
174. S. Knödlér, W. Funke, K. Hamann. Makromol. Chem., 53, 212 (1962).
175. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. ЖОХ, 26, 544 (1956).
176. C. S. Fuller, C. J. Frosh, N. R. Pare. J. Am. Chem. Soc., 64, 154 (1942).
177. R. Filler, J. F. O'Brien, I. V. Fenner, M. Hauptschein. J. Am. Chem. Soc., 75, 966 (1953).
178. T. F. Bradley, E. L. Kropa, W. B. Johnston. Ind. Eng. Chem., 29, 1270 (1937).
179. W. T. Koch, M. R. Lytton, E. A. Wielicki. Амер. пат. 2892814 (1959); РЖХим, 1961, 8 П 231.
180. R. M. Schulken, Jr., W. I. Kaye, J. W. Tamblin, H. Long. Амер. пат. 2856638 (1958).
181. R. M. Schulken, Jr., H. Long. Амер. пат. 2856636 (1958).
182. D. D. Smith. Амер. пат. 2902473 (1959); РЖХим, 1961, 13 П 173.
183. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. ЖОХ, 26, 539 (1956).
184. J. P. Vives, J. Navech, J. Petit. C. r., 249, 922 (1959).
185. H. Staudinger. J. prakt. Chem., 155, 129 (1940).
186. J. Green, N. Mayes, M. S. Cohen. J. Polymer Science, A2, 3113 (1964).
187. J. R. Caldwell, R. Gilkey. Амер. пат. 2891930 (1959).

188. Л. М. Козлов, В. И. Бурмистров, А. П. Шарнина. Труды Казанского хим. технол. ин-та, вып. 30, 144 (1962).
189. Л. М. Козлов, В. И. Бурмистров, Л. К. Абрамович. Там же, стр. 148.
190. А. М. Сладков, В. В. Коршак, А. Г. Максимов. Высокомол. соед., 6, 1398 (1964); Изв. АН СССР, серия хим., 1964, 733.
191. C. S. Marvel, J. H. Johnson. J. Am. Chem. Soc., 72, 1674 (1950).
192. В. Е. Кузнецов, И. М. Шермергорн. Труды Казанского хим. технол. ин-та, вып. 29, 108 (1960).
193. W. Smith, Jr., K. C. Eberly, E. E. Hanson, J. L. Binder. J. Am. Chem. Soc., 78, 626 (1956).
194. C. S. Marvel, C. H. Young. J. Am. Chem. Soc., 73, 1066 (1951).
195. J. T. Dickson. Amer. пат. 2465150 (1949); C. A., 43, 4897 h (1949).
196. H. Batzer, G. Fritz. Makromol. Chem., 14, 179 (1954).
197. А. Е. Охрамович, А. Е. Кретов. ЖПХ, 36, 2775 (1963).
198. F. A. Heglein, A. Dawallu. Makromol. Chem., 54, 1 (1962).
199. E. H. Pryde, R. A. Awl, H. M. Teeter, J. C. Cowan. J. Polymer Science, 59, 1 (1962).
200. M. Davies, D. R. J. Hill. Trans. Faraday Soc., 49, 395 (1953).
201. S. H. Long, J. W. Tamblyn, L. D. Moore, Jr. Amer. пат. 2856382 (1958).
202. H. Batzer. Angew. Chem., 67, 556 (1955).
203. H. Batzer, H. Holtschmidt, F. Wiloth, B. Mohr. Makromol. Chem., 7, 82 (1951).
204. H. Holtschmidt. Makromol. Chem., 13, 141 (1954).
205. H. Batzer, G. Weissenberger, M. Zung, H. Lang. Makromol. Chem., 12, 145 (1954).
206. H. Batzer. Angew. Chem., 66, 513 (1954).
207. H. Batzer. Makromol. Chem., 5, 5 (1960).
208. W. K. Kern, R. Munk, A. Sabel, K. H. Schmidt. Makromol. Chem., 17, 201 (1956).
209. Ж. С. Согомоянц, М. В. Волькенштейн. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 611.
210. H. Batzer, F. Wiloth. Makromol. Chem., 8, 41 (1952).
211. Д. Н. Курсанов, В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 140.
212. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. ДАН СССР, 77, 277 (1951).
213. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. ЖОХ, 2, 1176 (1952).
214. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 1109.
215. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 756.
216. H. Batzer, G. Weissenberger. Makromol. Chem., 11, 83 (1953); 12, 1 (1954).
217. В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева. Высокомол. соед., 1, 825 (1959).
218. E. V. Gouinlock, Jr., C. J. Verbanic, G. C. Schweiker. J. Appl. Polymer Science, 1, 361 (1959).
219. G. C. Schweiker, P. Robitschek. J. Polymer Science, 27, 33 (1957).
220. P. J. Flory. J. Am. Chem. Soc., 62, 1057 (1940).
221. R. D. Evans, H. R. Mighton, P. J. Flory. J. Am. Chem. Soc., 72, 2018 (1950).
222. P. J. Flory. J. Phys. Chem., 46, 870 (1942).
223. P. J. Flory. J. Am. Chem. Soc., 62, 2261 (1940).
224. P. J. Flory. Chem. Rev., 39, 137 (1946).
225. P. J. Flory, P. B. Stickney. J. Am. Chem. Soc., 62, 3032 (1940).
226. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. ДАН СССР, 89, 1017 (1953); Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 1121.
227. R. N. Fross, D. Edelson. J. Polymer Science, 6, 523 (1951).
228. H. Dannenberg, J. R. Scheibli. Amer. пат. 2650211 (1953); РЖХим, 1955, 12597 П.
229. M. Davies. Research (London), 2, 544 (1949).
230. P. J. Flory. J. Am. Chem. Soc., 61, 3334 (1939).
231. M. T. Pore, R. J. P. Williams. J. Chem. Soc., 1959, 3579.
232. I. Vancsó-Szmercsányi. Magyar Kemik. Lapja, 9, № 1, 26 (1954).
233. A. Charlesby, B. Wycherley, T. T. Greenwood. Proc. Roy. Soc., A244, 54 (1958).
234. J. R. Caldwell. Amer. пат. 2744097 (1956).
235. Amer. пат. 2657194 (1953); C. A., 48, 1019 (1954).
236. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Фрунзе. ЖОХ, 27, 1600 (1957).
237. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 154.
238. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 338.
239. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Высокомол. соед., 1, 649 (1959).
240. С. В. Виноградова, В. В. Коршак. Высокомол. соед., 1, 656 (1959).
241. M. Takahashi. Chem. High. Polym., 15, № 153, 71 (1958); РЖХим, 1959, 26013.
242. J. W. Fischer, J. Lincoln. Amer. пат. 2621167 (1952).
243. F. Reeder, E. R. Wallsgrove. Англ. пат. 651762 (1951).
244. J. G. N. Drewitt, J. Lincoln. Amer. пат. 2595343 (1952).
245. J. W. Fischer, J. Lincoln. Англ. пат. 678264 (1952).



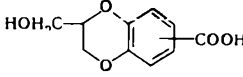
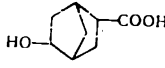
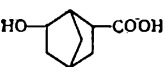
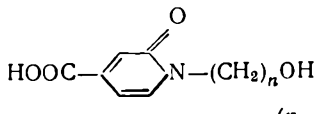
246. P. K a s s. Амер. пат. 2634251 (1953).
247. C. J. K i b l e r, A. B e l l, J. G. S m i t h, Амер. пат. 2901466 (1959); РЖХим, 1961, 15П 464.
248. C. J. K i b l e r, A. B e l l, J. G. S m i t h. Франц. пат. 1161041 (1958).
249. Z. O r d e l t. Chem. průmysl., 10, 663 (1960).
250. Z. O r d e l t. Chem. průmysl., 11, 669 (1961).
251. E. V. M a r t i n, H. B u s c h. Angew. Chem., 74, 624 (1962).
252. K. B a k o n. J. Appl. Polymer Science, 6, 624 (1962).
253. Text. Inst., 123, 150 (1959).
254. E. V. M a r t i n. Mod. Text. Mag., 40, 43 (1959).
255. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Ю. И. Корзенева. Высокомол. соедин., 7, 2048 (1965).
256. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Ю. И. Корзенева, Л. А. Алымова. Авт. свид. 184448 (1966); Бюлл. изобр., № 15, 89 (1966).
257. С. В. Виноградова, И. П. Антонова-Антипова, В. В. Коршак. Авт. свид. 184869 (1966); Бюлл. изобр., № 16, 37 (1966).
258. И. П. Антонова-Антипова. Диссертация. М., Институт элементоорганических соединений АН СССР, 1967.
259. J. C o l o n g e, P. S t u c h l i k. Bull. Soc. chim. France, 17, 832 (1950).
260. Амер. пат. 2527374 (1950); С. А., 45, 390 (1951).
261. C. S. M a r v e l, A. K o t c h. J. Am. Chem. Soc., 73, 1100 (1951).
262. A. F. T o r r e s. Kunststoff-Rundschau, 9, 595 (1962).

Таблица II

## Поликонденсация оксикислот или их производных

Оксикислота		Литература
название	формула	
Гликолевая	$\text{HOCH}_2\text{COOH}$	[1—7]
Молочная	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	[4, 8—15]
1,1'-Диметил-2-оксипропионовая (пивалиновая)	$\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$	[1, 4, 16]
$\omega$ -Оксивалериановая	$\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[17]
$\omega$ -Оксинонановая	$\text{HOC}_8\text{H}_{16}\text{COOH}$	[18, 19]
$\omega$ -Оксидекановая	$\text{HOC}_9\text{H}_{18}\text{COOH}$	[1, 18—27]
$\omega$ -Оксиундекановая	$\text{HOC}_{10}\text{H}_{20}\text{COOH}$	[19, 24, 25, 28—33]
$\omega$ -Окситридекановая	$\text{HOC}_{12}\text{H}_{24}\text{COOH}$	[24]
$\omega$ -Окситетрадекановая	$\text{HOC}_{13}\text{H}_{26}\text{COOH}$	[24]
$\omega$ -Оксипентадекановая	$\text{HOC}_{14}\text{H}_{28}\text{COOH}$	[20, 34]
$\omega$ -Оксигексадекановая	$\text{HOC}_{15}\text{H}_{30}\text{COOH}$	[19]
$\omega$ -Оксиэйкозановая	$\text{HOC}_{20}\text{H}_{40}\text{COOH}$	[35]
14-Окси-12-оксатетрадекановая	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	[24]
15-Окси-12-оксапентадекановая	$\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	[24]
16-Окси-12-оксагексадекановая	$\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	[24]
Глицериновая	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	[36]
11-Оксистеариновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	[37]
8,9-Диоксистеариновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8[\text{CH}(\text{OH})]_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	[38]
8,9,11-Триоксипальмитиновая	$\text{C}_{15}\text{H}_{28}(\text{OH})_3\text{COOH}$	[39]
8,9,11-Триоксистеариновая	$\text{C}_{17}\text{H}_{32}(\text{OH})_3\text{COOH}$	[38]
9,10-Диоксистеариновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7[\text{CH}(\text{OH})]_2(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	[70]
9,10-Диоксидекан-1,11-дикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8[\text{CH}(\text{OH})]_2\text{CH}_2\text{COOH}$	[40]
9,10-Диокси-1,16-гексадекандикарбо- новая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8[\text{CH}(\text{OH})]_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	[41, 42]
Рицинолевая	$\text{C}_{17}\text{H}_{32}(\text{OH})\text{COOH}$	[43—45]
o-Оксибензойная	$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[46]
m-Оксибензойная	$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[46, 47]
p-Оксибензойная	$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[46—54]
5-Иодсалициловая	$\text{HOC}_6\text{H}_3(\text{I})\text{COOH}$	[55]
3-Оксиафтойная	$\text{HOC}_{10}\text{H}_6\text{COOH}$	[46]
2,4-Диоксibenзойная	$(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$	[46]
3,5-Диоксibenзойная	$(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$	[46]
2-Ацетокси-4-ацетинобензойная	$(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{CONH})\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$	[46]
p-Оксиметилбензойная	$\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[52—54, 56, 57]
p-Оксиэтилбензойная	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[52—54, 56]
p-Оксиэтоксibenзойная	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{COOH}$	[52—54, 56, 58, 59]
p-( $\gamma$ -Оксипропоксibenзойная	$\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[52—54, 56, 60, 61]
p-(p-Оксибутоксibenзойная	$\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[60]

Таблица II (окончание)

Окислитель		Литература
название	формула	
4-(β-Оксиэтокси)-3-хлорбензойная	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_6\text{H}_3\text{ClCOOH}$	[51, 62—64]
4-(β-Оксиэтокси)-3-метилбензойная	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{COOH}$	[51, 63, 64]
4-(β-Оксиэтокси)-3-метоксибензойная	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{COOH}$	[51, 63, 64]
<i>n</i> -(β-Оксиэтокси)фенилуксусная	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$	[56, 61]
<i>n</i> -(β-Оксиэтокси)фенилпропионовая	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	[65]
<i>транс</i> - <i>n</i> -Оксициклогексанкарбоновая	$\text{HOC}_6\text{H}_{10}\text{COOH}$	[66]
<i>цис</i> - <i>n</i> -Оксициклогексанкарбоновая	$\text{HOC}_6\text{H}_{10}\text{COOH}$	[66]
Карбокси-2-оксиметилбензодиоксан		[67—70, 74]
Оксиалкильные простые эфиры ванилиновой кислоты	$\text{HOR}(\text{OR}')\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$	[71]
4-(β-Оксиэтил)ванилиновзая	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)(\text{OH})(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_2\text{COOH}$	[72]
5-Оксиноркамфэн-2-карбоновая		[73]
6-Оксиноркамфэн-2-карбоновая		[73]
Окислитель	 $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ( $n = 2 \div 10$ )	[51]
8-Окситрициклодеканкарбоновая-4	—	[75]

## ЛИТЕРАТУРА

- W. H. Carothers. Chem. Rev., 8, 353 (1931).
- P. Brasseur, G. Champetier. Bull. Soc. Chim. France, 1949, 793.
- W. Heintz. Jahresber., 1861, 444.
- N. N. Menshutkin. Ber., 15, 162 (1882).
- R. Anschütz. Ber., 26, 561 (1893).
- C. A. Bischoff, P. Walden. Ber., 26, 262 (1893).
- N. Higgings. Амер. пат. 2676945 (1954); РЖХим, 1956, 44957 П.
- C. A. Bischoff, A. Hedenstrom. Ber., 35, 34, 55, 4079 (1902).
- J. Gay-Lussak, J. Pelouze. Ann., 7, 40 (1833).
- O. C. Танатары, X. Челебеева. ЖРФХО, 22, 107 (1890).
- R. Dietzel, R. Krug. Ber., 58, 1307 (1925).
- J. Pelouze. Ann., 53, 114 (1845).
- Engelhardt. Ann., 70, 241 (1849).
- I. Wislicenus. Ann., 164, 181 (1872); 167, 318 (1873).
- F. Krafft, W. A. Dyes. Ber., 28, 2589 (1895).
- E. E. Blaise, L. Marzilly. Bull. Soc. Chim. France, (3), 31, 308 (1904).
- E. F. Izard. J. Polymer Science, 8, 503 (1952).
- W. H. Lycan, R. Adams. J. Am. Chem. Soc., 51, 625, 3450 (1929).
- P. Chuit, I. Hauser. Helv. chim. Acta, 12, 463 (1929).
- W. H. Carothers, J. W. Hill. J. Am. Chem. Soc., 54, 1579 (1932).
- B. S. Bigger, R. H. Erickson, C. S. Fuller. Ind. Eng. Chem., 39, 1090 (1947).
- C. S. Fuller, C. J. Froesch. J. Phys. Chem., 43, 323 (1939).

23. W. H. Carothers, F. J. Van-Natta. J. Am. Chem. Soc., **55**, 4715 (1933).
24. E. W. Spanagel, W. H. Carothers. J. Am. Chem. Soc., **58**, 654 (1936).
25. W. O. Baker, C. S. Fuller. Ind. Eng. Chem., **38**, 272 (1946).
26. В. В. К'оршак, С. В. Виноградова. Усп. хим., **23**, 326 (1954).
27. E. O. K'raemer, F. J. Van-Natta. J. Phys. Chem., **36**, 3186 (1932).
28. F. Lombard. Makromol. Chem., **8**, 187 (1952).
29. F. Lombard. Bull. inst. textill France, № 30, 177 (1952).
30. H. Batzer. Makromol. Chem., **5**, 5 (1950).
31. H. Staudinger. J. prakt. Chem., **157**, 283 (1941).
32. W. O. Baker, C. S. Fuller, J. H. Heiss. J. Am. Chem. Soc., **63**, 2142 (1941).
33. W. O. Baker, C. S. Fuller, J. H. Heiss. J. Am. Chem. Soc., **63**, 3316 (1941).
34. W. H. Carothers, J. W. Hill. Am. Chem. Soc., **55**, 5031 (1933).
35. Y. Fontan, S. R. Garzon. An. Real. soc. esp. fis. y quim, **B57**, 529 (1961); РЖХим, **1962**, 15P84.
36. G. Wagner. Ber., **11**, 679 (1878).
37. S. Basy. Science and Culture, **14**, 120 (1948).
38. S. Basy. Science and Culture, **14**, 157 (1948).
39. S. Basy, T. Bhowmik, P. K. Bose. J. Sci. Ind. Res. (India), **7B**, 153 (1948).
40. P. R. Bhattacharya. J. Sci. Ind. Res. (India), **19B**, 275 (1960).
41. P. R. Bhattacharya. J. Sci. Ind. Res. (India), **14B**, 401 (1955).
42. P. R. Bhattacharya. J. Sci. Ind. Res. (India), **14B**, № 9, 432 (1955).
43. H. H. Meyer. Arch. Pharm., **235**, 186 (1897).
44. F. Hawke, E. A. Kohll. J. S. African Chem. Inst., **12**, 1 (1959); РЖХим, **1960**, 3529.
45. F. Hawke, E. A. Kohll. J. S. African Chem. Inst., **12**, 17 (1959); РЖХим, **1960**, 3530.
46. H. Hasegawa. Bull. Chem. Soc. Japan, **27**, 327 (1954).
47. R. Gilkey, J. R. Coldwell. J. Appl. Polymer Science, **2**, 198 (1959).
48. Т. Камэтани, К. Фукумото. Yakugaku zasshi J. Pharmac. Soc. Japan, **80**, 1188 (1960); РЖХим, **1962**, 4P134.
49. В. Аелон, М. М. Renfrew. Амер. пат. 2728747 (1955); РЖХим, **1956**, 66635 П.
50. A. Zinke, R. Ott, E. Leggewie, A. Hassanein, G. Zankl. Monatsh. Chem., **87**, 552 (1956).
51. R. E. Wilfong. J. Polymer Science, **54**, 385 (1961).
52. J. R. Winfield. Nature, **158**, 930 (1946).
53. J. G. Cook, J. T. Dickson, A. R. Lowe, J. R. Winfield. Англ. пат. 604985 (1948).
54. J. G. Cook, J. T. Dickson, A. R. Lowe. J. R. Winfield. Амер. пат. 2471023 (1949).
55. M. Covello, G. Ciampa. Ann. chim., **52**, 1127 (1962).
56. R. Hill. Fibres from Synthetic Polymers. Elsevier Publishing company, Amsterdam — Houston — New York — London, 1953, p. 152, 156, 157.
57. H. Ludwig, H. Ramm, K. Wiegand. J. prakt. Chem., **6**, 103 (1958).
58. Англ. пат. 660883 (1951); С. А., **46**, 5358 (1962).
59. М. Корематсу, Н. Масуда, С. Курияма. J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sec., **63**, 884, A46 (1960); РЖХим, **1961**, 11 П 419.
60. И. Икома, Т. Кимура. Япон. пат. 22891 (1961); РЖХим, **1963**, 20 Т75 П.
61. O. B. Edgar, R. Hill. J. Polymer Science, **8**, 1 (1952).
62. J. Lincoln. J. Text. Inst., **46**, № 4, A218 (1955).
63. J. Lincoln. Англ. пат. 716877 (1954); Амер. пат. 2692248 (1954).
64. Япон. пат. 9598 (1959).
65. Англ. пат. 641320 (1950); С. А., **45**, 392 (1951).
66. H. Batzer, G. Fritz. Makromol. Chem., **14**, 179 (1954).
67. L. H. Vock, J. K. Anderson. Амер. пат. 2699438 (1955); РЖХим, **1956**, 27214 П.
68. L. H. Vock, J. K. Anderson. Канад. пат. 573479 (1959).
69. L. H. Vock, J. K. Anderson. J. Polymer Science, **28**, 121 (1958).
70. M. Hasegawa. Bull. Text. Res. Inst., № 46, 1, (1958); РЖХим, **1960**, 20344.
71. L. H. Vock. Амер. пат. 2755273 (1956); РЖХим, **1959**, 33351 П.
72. I. Tachi, K. Murakami. J. Japan Wood Res. Soc., **5**, № 5, 177 (1959); РЖХим, **1961**, 14P113.
73. J. R. Coldwell, W. J. Jackson, Jr. Амер. пат. 3000864 (1961); РЖХим, **1963**, 22T102 П.
74. Хе Пу. Гаофэньцза тунсюнь, **1**, 240 (1957); РЖХим, **1958**, 59476.
75. К. Вичнер, J. Meis, O. Roelen, H. Langwald. Пат. ФРГ 938787 (1956); РЖХим, **1957**, 28594 П.
76. F. V. Morris, G. F. Bechtle, H. M. Gadberry. J. Am. Oil Chem. Soc., **37**, 475 (1960); РЖХим, **1961**, 12P129.

Таблица III

## Поликонденсация ди-β-оксиалкиловых эфиров дикарбоновых кислот

Ди-β-оксиалкиловый эфир дикарбоновой кислоты		Литература
название	формула	
Ди-(β-оксиэтил)сукцинат	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	[1]
Ди-(β-оксиэтил)адипинат	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	[2, 3]
Ди-(β-оксиэтил)себагинат	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_8\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	[4]
Ди-(β-оксиэтил)терефталат	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	[5—22]
Ди-(β-оксипропилен)терефталат	$\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$	[6]
Ди-(β-оксиэтил)терефталат	$\left. \begin{array}{l} \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OH} \\ \text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}(\text{CH}_2)_5\text{OH} \\ \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OH} \end{array} \right\}$	[23]
Ди-(β-оксипентаметилен)терефталат		
Ди-(β-оксиэтил)терефталат		
Ди-β-оксиалкиловый эфир дикарбоновой кислоты	$\left. \begin{array}{l} \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_n\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OH} \\ (n = 4, 8) \end{array} \right\}$	[5, 6]
Ди-(β-оксиэтил)терефталат	$\left. \begin{array}{l} \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OH} \\ \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OH} \end{array} \right\}$	[6]
Ди-(β-оксиэтил)-4-4'-дифенилкарбоксилат		

## ЛИТЕРАТУРА

- W. H. Carothers, G. L. Dorough. J. Am. Chem. Soc., 52, 711 (1930).
- G. W. Youngson, H. W. Melville. J. Chem. Soc., 1950, 1613.
- С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова. Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 743.
- В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 537.
- O. B. Edgar, E. Ellery. J. Chem. Soc., 1952, 2633.
- O. B. Edgar. J. Chem. Soc., 1952, 2638.
- Н. И. Бекасова. Диссертация. М., ИНЭОС АН СССР, 1958.
- В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова. Высокомолекуляр. соедин., 1, 1586 (1959).
- В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, В. А. Замятина. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 486.
- M. Sumoto, B. Inoue. Chem. High. Polym., 17, № 181, 285 (1960).
- Н. К. Мощинская, Л. И. Жупиев, В. С. Олифер. Хим. волокна, № 3, 11 (1961).
- И. Наканиси. Япон. пат. 4993 (1960); РЖХим, 1961, 24 П 216.
- E. Siggel, J. Kleine. Пат. ФРГ 961397 (1957); РЖХим, 1959, 21580 П.
- N. Fletcher. Англ. пат. 838663 (1960); РЖХим, 1961, 20 П 97.
- J. Kleine, E. Siggel. Пат. ФРГ 965443 (1957); РЖХим, 1959, 21581 П.
- K. E. Kolb. Амер. пат. 2901505 (1959); РЖХим, 1961, 16Л162.
- H. R. Billica. Амер. пат. 2647885 (1953); РЖХим, 1954, 28079 П.
- N. Fletcher. Амер. пат. 2711402 (1955); РЖХим, 1956, 20794 П.
- Датский пат. 76056 (1953); РЖХим, 1955, 24761 П.
- E. Heisenberg, A. Watzl. Амер. пат. 2742451 (1956); РЖХим, 1958, 79834 П; пат. ФРГ 943975 (1956); РЖХим, 1957, 24802 П.
- Франц. пат. 1105381 (1955); РЖХим, 1958, 55836 П.
- A. J. Hall. Fibres, 18, № 2, 43 (1957).
- E. Siggel, J. Kleine. Пат. ФРГ 956357 (1957); РЖХим, 1958, 79835 П.

**Таблица IV**  
**Вещества, на основе которых поликонденсацией получены**  
**смешанные полиэфиры**

Вещество	Номера систем в табл. V, в которые входит данное исходное вещество	Вещество	Номера систем в табл. V, в которые входит данное исходное вещество
Адипиновая кислота	15—25, 32, 44, 50, 51, 63, 68, 70, 80, 110, 112, 113, 124, 127, 132, 137, 142, 147, 152	2,6-Диметил-4-крезок- снуксусная кислота	65
Азелаиновая кислота	34, 47, 49, 51	2,2-Диметилтриметилен- гликоль	3, 4, 105
<i>бис</i> -(2-Карбоксиметил-1- карборанилметилловый) эфир	157, 158	1,3-(3,3'-Диоксипропок- си)бензол	152—156
<i>бис</i> -(4-Карбоксифенил)- фосфиновая кислота	82	1,4-(3,3'-Диоксипропок- си)бензол	142—146
1,2- <i>бис</i> -(Оксиметил)кар- боран	157, 159	4,4'-(3,3'-Диоксипропокси- фенил)-2,2-пропан	132—136
4,4'- <i>бис</i> -(4-Оксиметил) ва- лериановая кислота	106	Ди-(3-оксизтил)адипинат	108
<i>бис</i> -(4-Оксифенил)кетон	118	Ди-(3-оксизтил)изофта- лат	108
2,2- <i>бис</i> -(4-Оксифенил)про- пан	117, 160	Ди-(3-оксизтил)себац- нат	108
<i>бис</i> -(4-Оксифенил)сульфон	119	Ди-(3-оксизтил)терефта- лат	81, 108
<i>бис</i> -3-Оксизтилкарбонат	103	1,3-(3,3'-Диоксизтокси)- бензол	147—151
<i>бис</i> -(2-Оксиметил-1-кар- боранилметилловый) эфир	157	1,4-(3,3'-Диоксизтокси)- бензол	137—141
1,3-Бутиленгликоль	52	4,4'-(3,3'-Диоксизтокси)- фенил-2,2-пропан	127—131
Винная кислота	69	Дипентаэритрит	25
<i>n</i> -Гексагидроксилилен- гликоль	104	9,9-Дипропионовая кис- лота флуорена	59, 125, 126
Гексагидротерефталевая кислота	79	4,4'-Дифенилдикарбоно- вая кислота	41, 62, 89—95, 105
Гексаметиленгликоль	7, 12—14, 69, 74, 111, 121	4,4'-Дифенилсульфонди- карбоновая кислота	123
Гексантиол	14	Дифеновая кислота	22
2,2,3,3,4,4-Гексафтор- пентаметиленгликоль	158, 159	1,2-Дифеноксиэтан-4,4'- дикарбоновая кислота	27
Гептаметиленгликоль	75	$\alpha$ , $\alpha'$ -Диэтиладипиновая кислота	107
Гидрохинон	19	Диэтиленгликоль	21, 40, 91, 107, 125
Глицерин	80	Жирные кислоты соевого масла	106
Глутаровая кислота	31, 43, 111, 124	Изофталеваая кислота	16, 58, 61, 71—78, 86, 104, 109, 110, 130, 135, 140, 145, 150, 155
Гомопиновая кислота]	62	Итаконовая кислота	26
Дегидрослизеая кислота	85	<i>n</i> -Корбоксикарбаниловая кислота	123
Декаметиленгликоль	9, 15—22, 24, 78, 105	<i>n</i> -Ксилиленгликоль	93, 94, 120—122
Декандикарбоновая кис- лота	28		
$\alpha$ , $\alpha'$ -Дибутилсебацино- вая кислота	7		
Дигликолеваая кислота	90		

Таблица IV (продолжение)

Вещество	Номера систем в табл. V, в которые входит данное исходное вещество	Вещество	Номера систем в табл. V, в которые входит данное исходное вещество
Лактон 2,2-диметил-3-оксипропионовой кислоты	88	Пробковая кислота	45
Малеиновая кислота	52, 57, 59, 63, 64, 67, 107, 125, 126	Пропиленгликоль	1, 10, 39, 56—58, 64, 67, 68, 109, 110, 113
$\omega$ -Метилполнооксиэтилен-2-окситерефталат	37	Резорцин	18
2-Метилтриметиленгликоль	2, 5	Себациновая кислота	4—7, 10, 11, 14, 24, 26—28, 33, 48—50, 64, 93, 107, 114, 128, 133, 138, 143, 148, 152
$\alpha$ -Метилянтарная кислота	8, 9	Терефтяевая кислота	29—48, 54, 60, 61, 71—80, 82—89, 116, 120—122, 131, 136, 141, 146, 151, 155, 158, 159
Нонаметиленгликоль	77	Тетраметиленгликоль	42—51, 63, 72, 97, 113, 121, 126
Нонандикарбоновая кислота	28	<i>транс</i> -Гексагидроксиленгликоль	88
<i>n</i> -Оксибензойная кислота	115	<i>транс</i> -Гексагидротерефталевая кислота	12
<i>n</i> -Оксиметилбензойная кислота	81, 169	<i>транс</i> -Хинит	11, 53
Оксипивалиновая кислота	60	2, 2,4-Триметиладипиновая кислота	114
Окситерефталевая кислота	87	2,4,4-Триметиладипиновая кислота	114
1,4- $\beta$ -Оксиэтоксibenзойная кислота	54, 100	Триметиленгликоль	2—5, 71
Октаметиленгликоль	76	Триметилолпропан	110
<i>n</i> -Октилфенилгептаэтиленгликолевый эфир	102	Трифенилфосфит	110
Пентаметиленгликоль	17, 73, 111, 123, 124	Триэтиленгликоль	55
Пентаэритрит	23	Угольная кислота	117—119, 160
Пимелиновая кислота	13, 45	5-Фенилизофталеваая кислота	101
Пиновая кислота	95, 96	Фумаровая кислота	109, 127—156
Полиарилат терефталевой кислоты с 2,2-бис-(4-оксифенил)пропаном	168	2,5-Фурандикарбоновая кислота	99
Поли-(2,2-диметил-1,3-пропандиол)	114	Фталевая кислота	52, 56, 57, 65, 66, 70, 117—119, 129, 134, 139, 144, 149, 154
Поликарбонат 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана	168	Хлортерефталевая кислота	116
Полиоксидакеаметиленгликоль	36	<i>цис</i> -Гексагидротерефталевая кислота	12
Полиэтиленадипинат	166	<i>цис</i> -Хинит	11, 15
Полиэтиленгексагидротерефталат	164	Щавелевая кислота	29
Полиэтиленгликоль	35, 86	Эйкозандикарбоновая кислота	83, 84
Полиэтиленизофталат	162		
Полиэтиленсебацинат	167		
Полиэтиленсукциант	165		
Полиэтилентерефталат	160—167		
Полиэтиленфталат	163		
Полиэфир этиленгликоля с дегидрослизевой кислотой	161		

Т а б л и ц а IV (окончание)

Вещество	Номера систем в табл. V, в которые входит данное исходное вещество	Вещество	Номера систем в табл. V, в которые входит данное исходное вещество
Этиленгликоль	1, 6, 8, 10, 23, 25—37, 39—41, 53, 56, 59—62, 64, 66, 68, 70, 79—87, 89—92, 94—103, 106, 108, 109, 112, 115, 116, 120, 169	Этилпробковая кислота	107
		Эфир гидрохинона с три-метиленгликолем	98
		Янтарная кислота	1—6, 8, 9, 13, 30, 42, 53, 55, 66, 67, 69, 92, 106, 112
8-Этилоктадекан-1,18-ди-карбоновая кислота	84		



Таблица V

Смеси дикарбоновых кислот и многоатомных спиртов или их производных, на основе которых поликонденсацией получены смешанные полиэфиры

Номер системы	Смесь	Литература
1	Янтарная кислота, этиленгликоль, пропиленгликоль	[1]
2	Янтарная кислота, триметиленгликоль, 2-метилтриметиленгликоль	[2]
3	Янтарная кислота, триметиленгликоль, 2,2-диметилтриметиленгликоль	[2]
4	Себациновая кислота, триметиленгликоль, 2,2-диметилтриметиленгликоль	[2]
5	Себациновая кислота, триметиленгликоль, 2-метилтриметиленгликоль	[2]
6	Себациновая кислота, янтарная кислота, этиленгликоль	[3]
7	Себациновая кислота, $\alpha$ , $\alpha'$ -дибутилсебациновая кислота, гексаметиленгликоль	[4]
8	Янтарная кислота, $\alpha$ -метилянтарная кислота, этиленгликоль	[2]
9	Янтарная кислота, $\alpha$ -метилянтарная кислота, декаметиленгликоль	[2]
10	Себациновая кислота, этиленгликоль, пропиленгликоль	[1, 2]
11	Себациновая кислота, <i>цис</i> -хинит, <i>транс</i> -хинит	[5]
12	<i>транс</i> -Гексагидротерефталевая кислота, <i>цис</i> -гексагидротерефталевая кислота, гексаметиленгликоль	[5]
13	Янтарная кислота, пимелиновая кислота, гексаметиленгликоль	[6]
14	Себациновая кислота, гексаметиленгликоль, гексантиол	[6, 7]
15	Адипиновая кислота, декаметиленгликоль, <i>цис</i> -хинит	[8]
16	Адипиновая кислота, изофталевая кислота, декаметиленгликоль	[8]
17	Адипиновая кислота, декаметиленгликоль, пентаметиленгликоль	[8]
18	Адипиновая кислота, декаметиленгликоль, резорцин	[8]
19	Адипиновая кислота, декаметиленгликоль, гидрохинон	[8]
20	Адипиновая кислота, декаметиленгликоль, тетраметиленгликоль	[8]
21	Адипиновая кислота, декаметиленгликоль, диэтиленгликоль	[8]
22	Адипиновая кислота, дифеновая кислота, декаметиленгликоль	[8]
23	Адипиновая кислота, этиленгликоль, пентаэритрит	[9, 10]
24	Адипиновая кислота, себациновая, декаметиленгликоль	[8]
25	Адипиновая кислота, этиленгликоль, дипентаэритрит	[10]
26	Себациновая кислота, итаксовая кислота, этиленгликоль	[11]
27	Себациновая кислота, 1,2-дифеноксиэтан-4,4'-дикарбоновая кислота, этиленгликоль	[12, 13]
28	Себациновая кислота, нонандикарбоновая кислота, декандикарбоновая кислота, этиленгликоль	[14]
29	Терефталевая кислота, щавелевая кислота, этиленгликоль	[15, 16]
30	Терефталевая кислота, янтарная кислота, этиленгликоль	[15, 16]
31	Терефталевая кислота, глутаровая кислота, этиленгликоль	[15, 16]
32	Терефталевая кислота, адипиновая кислота, этиленгликоль	[13, 15—17, 72, 75, 100]
33	Терефталевая кислота, себациновая кислота, этиленгликоль	[12, 13, 15—18, 92, 101]

Т а б л и ц а V (продолжение)

Номер системы	Смесь	Литература
34	Терефталевая кислота, азелаиновая кислота, этиленгликоль	[16]
35	Терефталевая кислота, этиленгликоль, полиоксиэтиленгликоль	[19, 20, 34, 35, 45, 65, 76]
36	Терефталевая кислота, этиленгликоль, полиоксидекаметиленгликоль	[19]
37	Терефталевая кислота, $\omega$ -метилполиоксиэтилен-2-окситерефталат, этиленгликоль	[19]
38	Терефталевая кислота, $[\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2 - \text{C}_6\text{H}_4]_2 \text{C}(\text{CH}_3)_2$ , $[\text{OH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4 - \text{C}_6\text{H}_4]_2 \text{C}(\text{CH}_3)_2$	[19]
39	Терефталевая кислота, этиленгликоль, пропиленгликоль	[15]
40	Терефталевая кислота, этиленгликоль, диэтиленгликоль	[21, 71]
41	Терефталевая кислота, этиленгликоль, 4,4'-дифенилдикарбоновая кислота	[15]
42	Терефталевая кислота, янтарная кислота, тетраметиленгликоль	[22]
43	Терефталевая кислота, глутаровая кислота, тетраметиленгликоль	[22]
44	Терефталевая кислота, адипиновая кислота, тетраметиленгликоль	[22]
45	Терефталевая кислота, пимелиновая кислота, тетраметиленгликоль	[22]
46	Терефталевая кислота, пробковая кислота, тетраметиленгликоль	[22]
47	Терефталевая кислота, азелаиновая кислота, тетраметиленгликоль	[22]
48	Терефталевая кислота, себаиновая кислота, тетраметиленгликоль	[22]
49	Себаиновая кислота, азелаиновая кислота, тетраметиленгликоль	[22]
50	Себаиновая кислота, адипиновая кислота, тетраметиленгликоль	[22]
51	Азелаиновая кислота, адипиновая кислота, тетраметиленгликоль	[22]
52	Малениновая кислота, фталевая кислота, 1,3-бутиленгликоль	[23]
53	Янтарная кислота, этиленгликоль, <i>транс</i> -хинит	[24]
54	Терефталевая кислота, 1,4- $\beta$ -оксисукцинзоевая кислота	[25]
55	Янтарная кислота, малениновая кислота, триэтиленгликоль	[26]
56	Фталевая кислота, этиленгликоль, пропиленгликоль	[27]
57	Малениновая кислота, фталевая кислота, пропиленгликоль	[28]
58	Малениновая кислота, изофталевая кислота, пропиленгликоль	[28]
59	Малениновая кислота, 9,9-дипропионовая кислота флуорена, этиленгликоль	[29]
60	Терефталевая кислота, оксипивалиновая кислота, этиленгликоль	[30]
61	Терефталевая кислота, изофталевая кислота, этиленгликоль	[31, 42, 44, 52, 54, 57, 71, 95, 102]
62	Гомопиновая кислота, 4,4'-дифенилдикарбоновая кислота, этиленгликоль	[32, 89]
63	Малениновая кислота, адипиновая кислота, тетраметиленгликоль	[33]
64	Малениновая кислота, себаиновая кислота, этиленгликоль, пропиленгликоль	[36]
65	Фталевая кислота, 2,6-диметил-4-крезоксисуксунная кислота	[37]
66	Фталевая кислота, янтарная кислота, этиленгликоль	[38]
67	Малениновая кислота, янтарная кислота, пропиленгликоль	[39]
68	Адипиновая кислота, этиленгликоль, пропиленгликоль	[39]

Таблица V (продолжение)

Номер системы	Смесь	Литература
69	Янтарная кислота, винная кислота, гексаметиленгликоль	[40]
70	Фталевая кислота, адипиновая кислота, этиленгликоль	[41]
71	Терефталевая кислота, изофталевая кислота, триметиленгликоль	[43]
72	Терефталевая кислота, изофталевая кислота, тетраметиленгликоль	[43]
73	Терефталевая кислота, изофталевая кислота, пентаметиленгликоль	[43]
74	Терефталевая кислота, изофталевая кислота, гексаметиленгликоль	[43]
75	Терефталевая кислота, изофталевая кислота, гептаметиленгликоль	[43]
76	Терефталевая кислота, изофталевая кислота, октаметиленгликоль	[43]
77	Терефталевая кислота, изофталевая кислота, нонаметиленгликоль	[43]
78	Терефталевая кислота, изофталевая кислота, декаметиленгликоль	[43]
79	Терефталевая кислота, гаксагидротерефталевая кислота, этиленгликоль	[46]
80	Терефталевая кислота, адипиновая кислота, этиленгликоль, глицерин	[47, 48]
81	Ди-( $\beta$ -оксиэтил)терефталат, этиленгликоль, <i>n</i> -оксиметилбензойная кислота	[49]
82	Терефталевая кислота, этиленгликоль, бис-(4-карбоксифенил)фосфиновая кислота	[50]
83	Терефталевая кислота, эйкозандикарбоновая кислота, этиленгликоль	[51, 64]
84	Терефталевая кислота, эйкозандикарбоновая кислота, 8-этилоктадекан-1,18-дикарбоновая кислота, этиленгликоль	[51]
85	Терефталевая кислота, дегидрослизевая кислота, этиленгликоль	[53]
86	Терефталевая кислота, изофталевая кислота, этиленгликоль, полиэтиленгликоль	[54]
87	Терефталевая кислота, окситерефталевая кислота, этиленгликоль	[55]
88	Терефталевая кислота, лактон 2,2-диметил-3-оксипропионовая кислоты, <i>транс</i> -гексагидроксипропиленгликоль	[56]
89	Терефталевая кислота, 4,4'-дифенилдикарбоновая кислота, этиленгликоль	[58]
90	4,4'-Дифенилдикарбоновая кислота, дигликолевая кислота, этиленгликоль	[59]
91	4,4'-Дифенилдикарбоновая кислота, диэтиленгликоль, этиленгликоль	[60]
92	4,4'-Дифенилдикарбоновая кислота, янтарная кислота, этиленгликоль	[61]
93	4,4'-Дифенилдикарбоновая кислота, себациновая кислота, <i>n</i> -ксилиленгликоль	[62]
94	4,4'-Дифенилдикарбоновая кислота, этиленгликоль, <i>n</i> -ксилиленгликоль	[63]
95	4,4'-Дифенилдикарбоновая кислота, пиновая кислота, этиленгликоль	[32]
96	Терефталевая кислота, пиновая кислота, этиленгликоль	[32]
97	Терефталевая кислота, тетраметиленгликоль, этиленгликоль	[66]
98	Терефталевая кислота, этиленгликоль, эфир гидрохинона с триметиленгликолем	[67]
99	Терефталевая кислота, 2,5-фурандикарбоновая кислота, этиленгликоль	[68]
100	Терефталевая кислота, 1,4- $\beta$ -оксиэтоксibenзойная кислота, этиленгликоль	[69]
101	Терефталевая кислота, 5-фенилизфталевая кислота, этиленгликоль	[70]

Таблица V (продолжение)

Номер системы	Смесь	Литература
102	Терефталевая кислота, этиленгликоль, <i>n</i> -октилфенилгептаэтиленгликолевый эфир	[73]
103	Терефталевая кислота, этиленгликоль, бис-β-оксиэтилкарбонат	[74]
104	Терефталевая кислота, изофталевая кислота, <i>n</i> -гексагидроксилиленгликоль	[77]
105	4,4'-Дифенилдикарбоновая кислота, декаметиленгликоль, 2,2-диметилтриметиленгликоль	[78]
106	4,4'-бис-(4-Оксифенил)валериановая кислота, янтарная кислота, этиленгликоль, жирные кислоты соевого масла	[79]
107	α-Этилпробковая кислота, α, α'-диэтиладипиновая кислота, себациновая кислота, малеиновая кислота, диэтиленгликоль	[80]
108	Ди-(β-оксиэтил)терефталат, ди-(β-оксиэтил)изофталат, этиленгликоль, ди-(β-оксиэтил)адипинат, ди-(β-оксиэтил)себацинат	[81]
109	Фумаровая кислота, изофталевая кислота, пропиленгликоль, этиленгликоль	[82]
110	Изофталевая кислота, адипиновая кислота, пропиленгликоль, триметилпропан, трифенилфосфит	[83]
111	Глутаровая кислота, гексаметиленгликоль, пентаметиленгликоль	[84]
112	Янтарная кислота, адипиновая кислота, этиленгликоль	[85]
113	Адипиновая кислота, смесь жирных кислот, тетраметиленгликоль, пропиленгликоль	[86]
114	2,2,4-Триметиладипиновая кислота, 2,4,4-триметиладипиновая кислота, себациновая кислота, поли-(2,2-диметил-1,3-пропандиол)	[87]
115	<i>n</i> -Оксибензойная кислота, этиленгликоль	[88]
116	Терефталевая кислота, хлортерефталевая, этиленгликоль	[90]
117	Фталевая кислота, угольная кислота, 2,2-бис-(4-оксифенил)пропан	[91]
118	Фталевая кислота, угольная кислота, бис-(4-оксифенил)кетон	[91]
119	Фталевая кислота, угольная кислота, бис-(4-оксифенил)сульфон	[91]
120	Терефталевая кислота, <i>n</i> -ксилиленгликоль, этиленгликоль	[93]
121	Терефталевая кислота, <i>n</i> -ксилиленгликоль, гексаметиленгликоль	[93]
122	Терефталевая кислота, <i>n</i> -ксилиленгликоль, этиленгликоль	[93]
123	4,4'-Дифенилсульфондикарбоновая кислота, <i>n</i> -карбоксикарбаниловая кислота, пентаметиленгликоль	[94]
124	Глутаровая кислота, адипиновая кислота, пентаметиленгликоль	[96]
125	Малеиновая кислота, 9,9-дипропионовая кислота флуорена, диэтиленгликоль	[29]
126	Малеиновая кислота, 9,9-дипропионовая кислота флуорена, тетраметиленгликоль	[29]
127	Фумаровая кислота, 4,4'-(β, β'-диоксиэтоксифенил)-2,2-пропан, адипиновая кислота	[97]
128	Фумаровая кислота, 4,4'-(β, β'-диоксиэтоксифенил)-2,2-пропан, себациновая кислота	[97]
129	Фумаровая кислота, 4,4'-(β, β'-диоксиэтоксифенил)-2,2-пропан, фталевая кислота	[97]
130	Фумаровая кислота, 4,4'-(β, β'-диоксиэтоксифенил)-2,2-пропан, изофталевая кислота	[97]
131	Фумаровая кислота, 4,4'-(β, β'-диоксиэтоксифенил)-2,2-пропан, терефталевая кислота	[97]
132	Фумаровая кислота, 4,4'-(β, β'-диоксипропоксифенил)-2,2-пропан, адипиновая кислота	[97]

Т а б л и ц а V (продолжение)

Номер систе- мы	Смесь	Литература
133	Фумаровая кислота, 4,4'-( $\beta$ , $\beta'$ -диоксипропоксифенил)-2,2-пропан, себациновая кислота	[97]
134	Фумаровая кислота, 4,4'-( $\beta$ , $\beta'$ -диоксипропоксифенил)-2,2-пропан, фталевая кислота	[97]
135	Фумаровая кислота, 4,4'-( $\beta$ , $\beta'$ -диоксипропоксифенил)-2,2-пропан, изофталевая кислота	[97]
136	Фумаровая кислота, 4,4'-( $\beta$ , $\beta'$ -диоксипропоксифенил)-2,2-пропан, терефталевая кислота	[97]
137	Фумаровая кислота, 1,4-( $\beta$ , $\beta'$ -диоксизтокси)бензол, адипиновая кислота	[98]
138	Фумаровая кислота, 1,4-( $\beta$ , $\beta'$ -диоксизтокси)бензол, себациновая кислота	[98]
139	Фумаровая кислота, 1,4-( $\beta$ , $\beta'$ -диоксизтокси)бензол, фталевая кислота	[98]
140	Фумаровая кислота, 1,4-( $\beta$ , $\beta'$ -диоксизтокси)бензол, изофталевая кислота	[98]
141	Фумаровая кислота, 1,4-( $\beta$ , $\beta'$ -диоксизтокси)бензол, терефталевая кислота	[98]
142	Фумаровая кислота, 1,4-( $\beta$ , $\beta'$ -диоксипропокс)бензол, адипиновая кислота	[98]
143	Фумаровая кислота, 1,4-( $\beta$ , $\beta'$ -диоксипропокс)бензол, себациновая кислота	[98]
144	Фумаровая кислота, 1,4-( $\beta$ , $\beta'$ -диоксипропокс)бензол, фталевая кислота	[98]
145	Фумаровая кислота, 1,4-( $\beta$ , $\beta'$ -диоксипропокс)бензол, изофталевая кислота	[98]
146	Фумаровая кислота, 1,4-( $\beta$ , $\beta'$ -диоксипропокс)бензол, терефталевая кислота	[98]
147	Фумаровая кислота, 1,3-( $\beta$ , $\beta'$ -диоксизтокси)бензол, адипиновая кислота	[98]
148	Фумаровая кислота, 1,3-( $\beta$ , $\beta'$ -диоксизтокси)бензол, себациновая кислота	[98]
149	Фумаровая кислота, 1,3-( $\beta$ , $\beta'$ -диоксизтокси)бензол, фталевая кислота	[98]
150	Фумаровая кислота, 1,3-( $\beta$ , $\beta'$ -диоксизтокси)бензол, изофталевая кислота	[98]
151	Фумаровая кислота, 1,3-( $\beta$ , $\beta'$ -диоксизтокси)бензол, терефталевая кислота	[98]
152	Фумаровая кислота, 1,3-( $\beta$ , $\beta'$ -диоксипропокс)бензол, адипиновая кислота	[98]
153	Фумаровая кислота, 1,3-( $\beta$ , $\beta'$ -диоксипропокс)бензол, себациновая кислота	[98]
154	Фумаровая кислота, 1,3-( $\beta$ , $\beta'$ -диоксипропокс)бензол, фталевая кислота	[98]
155	Фумаровая кислота, 1,3-( $\beta$ , $\beta'$ -диоксипропокс)бензол, терефталевая кислота	[98]
156	Фумаровая кислота, 1,3-( $\beta$ , $\beta'$ -диоксипропокс)бензол, изофталевая кислота	[98]
157	<i>бис</i> -(2-Карбоксиметил-1-карборанилметиловый) эфир, 1,2- <i>бис</i> -(оксиметил)карборан, <i>бис</i> -(2-оксизтил-1-карбонилметиловый) эфир	[99]
158	2, 2, 3, 3, 4, 4-Гексафторпентаметиленгликоль, терефталевая кислота, <i>бис</i> -(2-карбоксиметил-1-карборанилметиловый) эфир	[99]

Т а б л и ц а V (окончание)

Номер систе- мы	Смесь	Литература
159	2,2, 3, 3,4,4-Гексафторпентаметиленгликоль, терефталевая кислота, 1,2-бис-(оксиметил)карборан	[99]
160	Угольная кислота, 2,2-бис-(4-оксифенил)пропан, полиэтилентерефталат	[103]
161	Полиэтилентерефталат, полиэфир этиленгликоля с дегидрослизевой кислотой	[53]
162	Полиэтилентерефталат, полиэтиленизофталат	[104]
163	Полиэтилентерефталат, полиэтиленфталат	[104]
164	Полиэтилентерефталат, полиэтиленгексагидротерефталат	[104]
165	Полиэтилентерефталат, полиэтиленисукцинат	[104]
166	Полиэтилентерефталат, полиэтиленадипинат	[104, 105]
167	Полиэтилентерефталат, полиэтиленсебацинат	[104, 106]
168	Поликарбонат 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана, полиарилат терефталевой кислоты и 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана	[107]
169	Терефталевая кислота, этиленгликоль, <i>п</i> -оксиметилбензойная кислота	[71]

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. B. S. Biggs, R. H. Erickson, C. S. Fuller. Ind. Eng. Chem., 39, 1090 (1947).
2. R. W. Doak, H. N. Campbell. J. Polymer Science, 18, 215 (1955).
3. W. H. Carothers, G. L. Dorough. J. Am. Chem. Soc., 52, 711 (1930).
4. H. Batzer, F. Wiloth. Makromol. Chem., 8, 41 (1952).
5. H. Batzer, G. Fritz. Makromol. Chem., 14, 179 (1954).
6. H. Batzer, G. Weissenberger, M. Lung, H. Lung. Makromol. Chem., 12, 145 (1954).
7. H. Batzer. Makromol. Chem., 10, 13 (1953).
8. R. D. Evans, H. R. Migh-ton, P. J. Flory. J. Am. Chem. Soc., 72, 2018 (1950).
9. H. W. Melville. Proc. Intern. Congr. Pure and Applied Chem., 11, 551 (1942); C. A., 44, 4870 (1950).
10. G. W. Youngson, H. W. Melville. J. Chem. Soc., 1950, 1613.
11. J. Infiesta, J. Tontan J anes. J. Navarro Beaton. An. Real Soc. Española fis. y. quim., B49, № 6, 431 (1953).
12. E. F. Izard. J. Polymer Science, 9, 35 (1952).
13. E. F. Izard. J. Polymer Science, 8, 503 (1952).
14. C. S. Fuller. J. Am. Chem. Soc., 70, 421 (1948).
15. O. B. Edgar. J. Chem. Soc., 1952, 2638.
16. В. В. Коршак, В. В. Голубев, Г. В. Карпова. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 88.
17. O. B. Edgar, E. Ellery. J. Chem. Soc., 1952, 2633.
18. J. A. Somers. Brit. Rayon J., 31, № 369, 71, 72, 74 (1955).
19. D. Coleman. J. Polymer Science, 14, 15 (1954).
20. S. J. Allen. J. Text. Inst., (Proc. und Trans.), 44, 286 (1953).
21. K. J amaguchi, M. Takayanagi, S. Kuriyama. J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sec., 58, 358 (1955).
22. В. В. Коршак, В. В. Голубев, Г. В. Карпова, Т. А. Дубова. Изв. АН СССР ОХН, 1959, 540.
23. G. V ane so. Magyar Kemik. Lapja, 8, № 6, 179 (1953).
24. Канад. пат. 493430 (1953); РЖХим, 1955, 17588.
25. Англ. пат. 660883 (1951); C. A., 46, 5358 (2952).
26. H. L. Vincent. Ind. Eng. Chem., 29, 1267 (1937).
27. С. С. Альтман, В. В. Кедринский. Материалы по крекингу и по химической переработке его продуктов, вып. 3. Л., Госхимиздат, 1936, стр. 364.
28. Paint Oil Chem. Rev., 118, № 3, 10, 12, 14 (1955).
29. Н. С. Козопольянский, А. Е. Кретов, А. Е. Охромович, И. И. Иляш. Пласт. массы, № 11, 14 (1963).
30. J. R. Coldwell. Амер. пат. 2828290 (1958); РЖХим, 1960 37026П.
31. E. Issacs, N. Mupgo. Англ. пат. 802921 (1958); РЖХим, 1960 37023П.

32. E. A. Wielicki, C. J. Boone, R. D. Evans, M. R. Lytton, H. B. Summers, Jr., G. W. Hendrick. *J. Polymer Science*, **38**, 307 (1959).
33. Пат. ФРГ 883503 (1953); РЖХим, **1956**, 17585.
34. I. L. Vaventine. *Fibres — Nat. and Synthet.*, **16**, № 1, 12 (1955).
35. В. Крамер. *Textil-Praxis*, **10**, № 5, 482 (1955).
36. Канад. пат. 494932 (1953); РЖХим, **1956**, 14398.
37. Пат. ФРГ 884109 (1953); РЖХим, **1956**, 37639.
38. Япон. пат. 1897 (1953); РЖХим, **1956**, 17581.
39. A. Charlesby, V. Wycherley, T. T. Greenwood. *Proc. Roy. Soc.*, **A244**, 54 (1958).
40. Пат. ФРГ 950240 (1956); РЖХим, **1958**, 38115.
41. Пат. ФРГ 925499 (1955); РЖХим, **1957**, 46193.
42. Амер. пат. 2740768 (1956); РЖХим, **1958**, 23287.
43. Амер. пат. 2742494 (1956); РЖХим, **1958**, 71705.
44. Y. Numata, M. Takahashi. *Chem. High Polymers*, **14**, 589 (1957); *Scient. Repts. Toyo Rayon Co.*, **13**, 211 (1958).
45. Амер. пат. 2744087 (1956).
46. Б. В. Петухов, С. М. Кондрашова. *Хим. волокна*, № 4, 10 (1962).
47. А. Каномэ, Т. Вада, Х. Маруяма. Япон. пат. 18389 (1960); РЖХим, **1962**, 24П469.
48. Т. Йокота, Т. Нисиoka. Япон. пат. 7640 (1959); РЖХим, **1961**, 23П316.
49. R. Vesely, Z. Zamorsky. Чехосл. пат. 87920 (1958); РЖХим, **1960** 29150П.
50. A. A. Brown, S. Mather. Англ. пат. 869964 (1961); РЖХим, **1962**, 10П488.
51. Р. Р. Кох, Jr. Амер. пат. 2912404 (1959); РЖХим, **1961**, 13П401.
52. R. Krotsch. Пат. ФРГ 1078732 (1960); РЖХим, **1961**, 21П246.
53. Z. Zamorsky. Чехосл. пат. 96326 (1960); РЖХим, **1960**, 15П152.
54. C. R. Milone, M. C. Shaffer, F. S. Leutner. Амер. пат. 2965613 (1960); РЖХим, **1962**, 20П235.
55. J. R. Caldwell, J. W. Wellman. Амер. пат. 2887468 (1959); РЖХим, **1961**, 14П179.
56. C. J. Kibler, J. G. Smith. Амер. пат. 3033822 (1962); РЖХим, **1963**, 23Т183П.
57. J. K. Siliwan. Амер. пат. 2937160 (1960); РЖХим, **1962**, 7П192.
58. E. A. Wielicki, R. D. Evans. Амер. пат. 3008934 (1961); РЖХим, **1963**, 3Т242.
59. E. A. Wielicki, R. D. Evans. Амер. пат. 3008930 (1961); РЖХим, **1963**, 3Т239.
60. E. A. Wielicki, R. D. Evans. Амер. пат. 3008931 (1961); РЖХим, **1963**, 3Т240.
61. E. A. Wielicki, R. D. Evans. Амер. пат. 3008935 (1961); РЖХим, **1963**, 10Т134П.
62. E. A. Wielicki, R. D. Evans. Амер. пат. 3008939 (1961); РЖХим, **1963**, 6Т66П.
63. E. A. Wielicki, R. D. Evans. Амер. пат. 3008932 (1961); РЖХим, **1963**, 3Т241.
64. W. A. Huffman. Амер. пат. 3025266 (1962); РЖХим, **1963**, 13Т458П.
65. J. C. Shivers, Jr. Амер. пат. 3023192 (1962); РЖХим, **1963**, 23Т583П.
66. N. Standring. Англ. пат. 788880 (1958); РЖХим, **1959**, 62817П.
67. R. M. Hendrick. Амер. пат. 2953544 (1960); РЖХим, **1962**, 7П422.
68. Ф. М. Медведева, Н. В. Андрианова. *Пласт. массы*, № 2, 14 (1963).
69. М. Н. Богданов, Б. В. Петухов, С. М. Кондрашова. *Хим. волокна*, № 6, 21 (1959).
70. J. W. Stimpson, N. Munro, I. Goodman. Англ. пат. 885739 (1961); РЖХим, **1962**, 22П364.
71. F. Kamat, F. Nadobas, Z. Zamorsky, R. Vesely. *Chem. průmysl.*, **8**, 327 (1958).
72. Б. В. Петухов, С. М. Кондрашова. *Высокомогл. соед.*, **3**, 657 (1961).
73. G. J. Zoetbrood. Голл. пат. 96407 (1960); РЖХим, **1962**, 3П385.
74. J. R. Caldwell. Амер. пат. 2808390 (1957); РЖХим, **1960**, 20177П.
75. Б. В. Петухов, С. М. Кондрашова. Авт. свид. 141974 (1961); *Бюлл. изобр.*, № 20, 37 (1961).
76. A. V. Beindorff, H. D. DeWitt. Амер. пат. 2952652 (1960); РЖХим, **1962**, 8П195.
77. S. Long, C. E. Tholstrup, M. T. Watson. Амер. пат. 2996477 (1961); РЖХим, **1962**, 24П470.
78. M. R. Lytton, E. A. Wielicki. Амер. пат. 2976266 (1961); РЖХим, **1962**, 7П424.
79. S. E. Greenlee. Амер. пат. 2907736 (1959); РЖХим, **1962**, 3П249.
80. H. Greenberg, R. W. Horst. Амер. пат. 2902462 (1959); РЖХим, **1961**, 11П170.
81. J. I. Dye. Амер. пат. 2892747 (1959); РЖХим, **1961**, 8П223.
82. М. Нагасима, Р. Накацук. Япон. пат. 18390 (1960); РЖХим, **1962**, 21П144.
83. К. А. Курка, Н. М. Бонд. Амер. пат. 3027279 (1962); РЖХим, **1963**, 24Т127П.
84. R. R. Aitken, L. M. Dadson, H. Gudgeon. Англ. пат. 807243 (1959); РЖХим, **1960**, 98900П.
85. D. H. Coffy, P. C. Johnson, E. A. Racker, H. G. White. Англ. пат. 767578 (1957); РЖХим, **1959**, 25651П.
86. J. M. Wilkinson, R. E. Field. Амер. пат. 2815354 (1957); РЖХим, **1959**, 76827П.
87. S. W. Critchley, S. F. Birch, P. Gould. Англ. пат. 861963 (1961); РЖХим, **1962**, 21П141.
88. И. Икома, Х. Фунабаси, Ц. Сайто. Япон. пат. 22750 (1961); РЖХим, **1963**, 20Т71П.

89. M. R. Lytton, E. A. Wielicki, R. D. Evans. Амер. пат. 3007900 (1961); РЖХим, 1962, 23П385.
90. H. A. Bruson, C. D. Mason. Амер. пат. 3037964 (1962); РЖХим, 1963, 23Т181П.
91. Франц. пат. 1287519 (1962); РЖХим, 1963, 12Т67П.
92. A. Willard. Амер. пат. 3013914 (1961); РЖХим, 1963, 10Т138П.
93. J. A. Bunge. Амер. пат. 2967854 (1961); РЖХим, 1962, 8П174.
94. J. R. Coldwell, R. Gilkey. Амер. пат. 2945007 (1960); РЖХим, 1962, 7П191.
95. Z. Zatorsky, J. Serpy. Chem. průmysl, 12, 521 (1962).
96. R. R. Aitken, L. M. Dadsen, H. Gudgeon. Англ. пат. 804839 (1958); РЖХим, 1960, 59559П.
97. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Ю. И. Корзенева. Пласт. массы, № 12, 10 (1966).
98. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Ю. И. Корзенева, Л. А. Алымова. Авт. свид. 184448, 1965; Бюлл. изобр., № 15, 89 (1966).
99. J. Greep, N. Mayes, M. C. Cohen. J. Polymer Science, 2A, 3113 (1964).
100. Б. В. Петухов, С. М. Кондрашова. Хим. волокна, № 1, 55; № 4, 10 (1962).
101. W. Griehl, K. Hoffmeister. Faserforsch. und Textiltechn., 6, 504 (1955).
102. M. Takahashi. Chem. High. Polymer (Japan), 15, 381 (1958).
103. G. E. Barrett, N. S. McPherson. Англ. пат. 954500 (1961); РЖХим, 1965, 15С272.
104. P. Kresse. Faserforsch. und Textiltechn., 11, 353 (1960).
105. Y. Iwakura, Y. Taneda, S. Uchida. J. Appl. Polymer Science, 5, 108 (1961).
106. W. H. Charch, J. C. Shivees. Text. Res. J., 29, 536 (1959).
107. А. Я. Якубович, Г. Я. Гордон, Л. И. Масленикова, Е. М. Гробман, К. И. Третьякова, Н. И. Кокорева. Международный симпозиум по макромолекулярной химии, секция 3. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 44.



Таблица VI

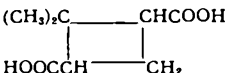
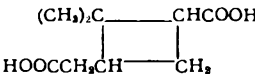
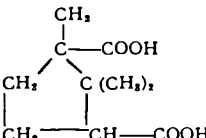
Диамины и дикарбоновые кислоты или их производные, использованные для синтеза полиамидов поликонденсацией

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
Гидразин $\text{H}_2\text{NNH}_2$		
Янтарная	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[1, 2]
Глутаровая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	[2]
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[1—3]
Пимелиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	[1]
Пробковая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	[1]
Азелаиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	[1—4]
Себащиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[1—3, 5]
Декандикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	[1]
Октадекандикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	[6]
Эйкозандикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	[2]
Тиодивалериановая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[2]
Этилендиамин $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$		
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[7, 8]
Адипил-бис-(дибутилфосфат)	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{POCO}(\text{CH}_2)_4\text{COOP}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ <div><div><math>\text{O}</math></div><div><math>\text{O}</math></div></div>	[9]
Азелаиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	[12]
Себащиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[7, 8, 10—12]
Гексадекаметилендикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	[13]
Малеиновая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	[14, 15]
Фумаровая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	[16]
Муконовая	$\text{HOOCCH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHCOOH}$	[14]
Фталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[14]
Дигликолевая	$(\text{HOOCCH}_2)_2\text{O}$	[17]
Дитиогликолевая	$(\text{HOOCCH}_2)_2\text{S}_2$	[17]
Тиодивалериановая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[18]
Тиодиэнантовая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	[18]
Салицилуксусная	$\text{HOOCCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[17]
Дифенилолпропандиуксусная	$(\text{HOOCCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$	[17]
Тетрагидрофуран-2,5-дипропионовая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[19, 20]
Ненасыщенные жирные кислоты растительных масел	—	[21—24, 27]
Гуминовые кислоты угля	—	[28]
4,4,6,6-Тетраметил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновая	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$	[29, 30]

Т а б л и ц а VI (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
Диформилэтилендиамин $\text{HCONH}(\text{CH}_2)_2\text{NHCONH}$		
Себащиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[31, 32]
N, N'-Диметил-1,2-этилендиамин $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NHCH}_3$		
Фталевая	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	[33]
L-1,2-Диаминопропан $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NH}_2$		
транс-Циклопропанди-карбоновая	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	[34]
2,4-Диамино-2-метилпентан $\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$		
Полимеризованные кислоты льняного масла		[35]
Тетраметилендиамин $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$		
Диэтилмалоновая	$\text{HOOC}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{COOH}$	[66]
Янтарная	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[36]
Пимелиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	[38—40]
Пробковая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	[11, 38]
Азелаиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	[38, 41]
Себащиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[7, 8, 11, 38, 42, 54]
Нонандикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	[38, 43]
Декандикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	[44]
Маленная	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	[37]
Фумаровая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	[16]
Тетрагидрофуран-2,5-ди-пропионовая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[19, 45]
Тиофен-2,5-дипропионо-вая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[47]
Пиридин-2,5-дикарбоно-вая	$\text{HOOCCH}_2\text{NCOOH}$	[48]
4,4'-(1,2-Пропилен)добен-зойная	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[49]
4,4'-(1,2-Пропилендиок-си)добензойная	$\text{HOOCCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[49]
Диметил-6,6'-(пентамети-лендисульфонил) дикапро-нат	$[\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_5\text{SO}_2(\text{CH}_2)_2]_2\text{CH}_2$	[50]
Диметил-6,6'-(гексамети-лендисульфонил) дикапро-нат	$[\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_5\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3]_2$	[50]
Диметил-6,6'-(декамети-лендисульфонил) дикапро-нат	$[\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_5\text{SO}_2(\text{CH}_2)_5]_2$	[50]
Окись бис-(п-карбоксифе-нил)фенилфосфина	$\text{HOOCCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[51—53]
Окись бис-(п-карбоксифе-нил)метилфосфина	$\text{HOOCCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[51, 53]
Ангидрид окиси бис-(о-карбоксифенил)метилфос-фина	$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO})_2\text{O}$	[51, 53]

Т а б л и ц а VI (продолжение)

Дикарбоновая кислота		
название	формула	Литература
N,N'-Диметилтетраметилендиамин CH <sub>3</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NHCH <sub>3</sub>		
4,4,6,6-Тетраметил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновая	[HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> O	[29, 30]
Янтарная	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	[36]
Пентаметилендиамин H <sub>2</sub> N (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>		
Малоновая	HOOCCH <sub>2</sub> COOH	[55]
Глутаровая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	[11, 56]
Адипиновая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	[38, 57—60]
Пимелиновая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH	[11, 38, 61]
Пробковая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	[38, 57]
Азелаиновая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	[11, 38]
Себациновая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	[38, 41, 57, 62]
Нонандикарбоновая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> COOH	[38]
Ундекандикарбоновая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> COOH	[38]
Додекандикарбоновая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH	[38]
Гексадекандикарбоновая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	[38]
Фумаровая	HOOCCH=CHCOOH	[16]
Норпиновая	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C  CHCOOH	[63]
Пиновая	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C  CHCOOH	[63, 141]
Оксипиновая	—	[63]
Пиноилмуравьиная	—	[63]
Камфарная	 CH <sub>3</sub> C—COOH CH <sub>2</sub> C (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —CH—COOH	[63]
Дигликолевая	(HOOCCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	[11, 17, 56]
Дитиогликолевая	(HOOCCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	[17]
Салицилуксусная	HOOCCH <sub>2</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[17]
Дифенилолпропандиуксусная	[HOOCCH <sub>2</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[17]
Диметил-6,6'-(пентаметилендисульфонил) дикапронат	[CH <sub>3</sub> OOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	[50]
Диметил-6,6'-(гексаметилендисульфонил) дикапронат	[CH <sub>3</sub> OOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	[50]
Диметил-6,6-(декаметилендисульфонил) дикапронат	[CH <sub>3</sub> OOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> ] <sub>2</sub>	[50]

Т а б л и ц а VI (продолжение)

Дикарбоновая кислота		
название	формула	Литература
<b>Пентаметилендиамин <math>H_2N(CH_2)_5NH_2</math></b>		
Гуминовые кислоты угля	—	[28]
Тетрагидрофуран-2,5-дипропионовая	$HOOC(CH_2)_2C_4H_8O(CH_2)_2COOH$	[45]
Тиофен-2,5-дипропионовая	$HOOC(CH_2)_2C_4H_2S(CH_2)_2COOH$	[47]
<b>Гексаметилендиамин <math>H_2N(CH_2)_6NH_2</math></b>		
Щавелевая	$HOOCSCOONH_2$	[12, 64]
Малоновая	$HOOCCH_2COONH_2$	[1]
Диметилмалоновая	$(CH_3)_2C(COOH)_2$	[65]
Диэтилмалоновая	$(C_2H_5)_2C(COOH)_2$	[66]
Этилбутилмалоновая	$(C_2H_5)(C_4H_9)C(COOH)_2$	[66]
Дибутилмалоновая	$(C_4H_9)_2C(COOH)_2$	[65—67]
Гексилмалоновая	$C_6H_{13}CH(COOH)_2$	[68]
Октилмалоновая	$C_8H_{17}CH(COOH)_2$	[68]
Децилмалоновая	$C_{10}H_{21}CH(COOH)_2$	[68]
Цетилмалоновая	$C_{16}H_{33}CH(COOH)_2$	[68]
Этилфенилмалоновая	$(C_2H_5)(C_6H_5)C(COOH)_2$	[66]
Янтарная	$HOOC(CH_2)_2COONH_2$	[69—71]
Глутаровая	$HOOC(CH_2)_3COONH_2$	[12, 70, 72, 73]
Адипиновая	$HOOC(CH_2)_4COONH_2$	[7, 8, 11, 12, 25, 38, 41, 57, 62, 67, 69, 70, 72, 74—109]
Адипил-бис- (дибензилфосфат)	$[(C_6H_5CH_2O)_2POOCO(CH_2)_2]_2$	[110]
Адипил-бис- (дибутилфосфат)	$[(C_4H_9O)_2POOCO(CH_2)_2]_2$	[110]
β-Метиладипиновая	$HOOCCH_2CH(CH_3)(CH_2)_2COONH_2$	[11, 56, 123]
мезо-α, α'-Диметиладипиновая	$HOOC(CH_3)_2(CH_2)_3COONH_2$	[111]
d-α, α'-Диметиладипиновая	$HOOC(CH_3)_2(CH_2)_3COONH_2$	[111]
d, l-α, α'-Диметиладипиновая	$HOOC(CH_3)_2(CH_2)_3COONH_2$	[111]
α, α'-Диоксиадипиновая	$[HOOCCH(OH)(CH_2)]_2$	[112—114]
α, α'-Диметоксиадипиновая	$[HOOCCH(OCN_3)(CH_2)]_2$	[115]
α-Этиладипиновая	$HOOCCH(C_2H_5)(CH_2)_3COONH_2$	[116]
Пимелиновая	$HOOC(CH_2)_5COONH_2$	[38, 39, 72]
γ-Кетопимелиновая	$HOOC(CH_2)_2CO(CH_2)_2COONH_2$	[28, 117, 118]
γ-Оксипимелиновая	$HOOC(CH_2)_2CH(OH)(CH_2)_2COONH_2$	[119]
Пробковая	$HOOC(CH_2)_6COONH_2$	[11, 38, 57, 69, 70, 96, 120, 121]



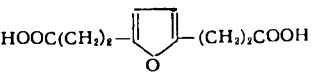
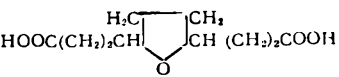
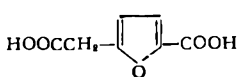
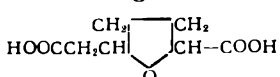
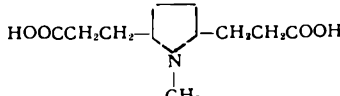
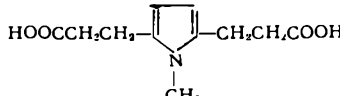
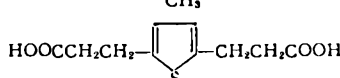
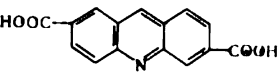
Т а б л и ц а VI (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
$\alpha, \alpha'$ -Диаминопробковая	$[\text{HOOCCH}(\text{NH}_2)(\text{CH}_2)_2]_2$	[122]
Азелаиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	[11, 12, 38, 69, 70, 72, 78—82]
Себациновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[7, 8, 11, 38, 39, 57, 69, 70, 72, 76, 78, 80—84, 96, 120, 124, 170]
Перфторсебациновая	$\text{HOOC}(\text{CF}_2)_8\text{COOH}$	[125]
$\alpha, \alpha'$ -Диаминосебациновая	$[\text{HOOCCH}(\text{NH}_2)(\text{CH}_2)_3]_2$	[122, 126]
Дигликолевая	$(\text{HOOCCH}_2)_2\text{O}$	[39, 130]
Дибутироксид	$(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	[39]
Лактон $\gamma$ -оксипимелиновой кислоты	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CO} \end{array}$	[137]
$\gamma, \gamma'$ -Ди-(карбоксиметил)-азелаиновая	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{COOH})]_2\text{C}_2\text{H}_2$	[138]
Октадекан-9, 10-диоксидикарбоновая	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{CH}(\text{OH})]_2$	[139]
1,2-Ди-(2,2'-карбоксиэтоксиг)этан	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2]_2$	[122]
1,4-Ди-(2,2'-карбоксиэтоксиг)бутан	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2]_2$	[122]
1,6-Ди-(2,2'-карбоксиэтоксиг)гексан	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3]_2$	[122]
6-Оксинонандикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[11]
9, 10-Диокси-1, 16-гексакандикарбоновая	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{CH}(\text{OH})]_2$	[127]
1, 18-(6, 13-Диоксо)октадекандикарбоновая	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{O}(\text{CH}_2)_3]_2$	[132]
1, 3, 5-Пентантрикарбоновая	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2]_2\text{CH}(\text{COOH})$	[129]
Терефталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[11, 12, 56, 96, 130]
Терефталонил-бис-(дибутилфосфат)	$[(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{POOCO}]_2\text{C}_6\text{H}_4$	[110]
Метилтерефталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{COOH}$	[130]
2,5-Диметилтерефталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$	[130]
2,5-Диокситерефталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_2(\text{OH})_2\text{COOH}$	[130]
5-трет. Бутилизофталева	$\text{HOOC}_6\text{H}_3(\text{C}_4\text{H}_9)\text{COOH}$	[131]
Изофталева	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[12, 56, 98, 130, 131]
Фталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[12, 130]
Дифеновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[55, 133]
п-Фенилендиуксусная	$\text{HOOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$	[39, 56, 122]
м-Фенилендиуксусная	$\text{HOOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$	[55]

Таблица VI (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
Гексаметилендиамин		
β-(4-Карбоксиметилфенил)-пропионовая	HOOCCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	[158]
п-Фенилендипропионовая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	[11, 39, 134, 135]
4,4'-Дифенилдикарбоновая	HOOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[130]
4,3'-Дифенилдикарбоновая	HOOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[130]
3,3'-Дифенилдикарбоновая	HOOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[130]
4,4'-Дифенилметандикарбоновая	HOOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[51]
3,3'-Дифенилметандикарбоновая	HOOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[51, 130]
4,4'-Дифенилкетодикарбоновая	HOOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[51]
Нафталиндикарбоновая	HOOC C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> COOH	[136]
4,4'-Этилидендобензойная	HOOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH (CH <sub>3</sub> ) C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[49]
2,2'-бис- (4-Карбоксифенил)пропан	(HOOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[49, 128]
4,4'-(1,2-Пропилен)добензойная	HOOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> CH (CH <sub>3</sub> ) C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[49]
7,7'-[п-Фенилен-7,7'-(диоксо)] дигептановая	[HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CO] <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	[132]
7,7'-[п-Фенилен-5,5'-(диоксо)] дигептановая	[HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CO (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	[132]
1,1-Циклогександикарбоновая	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> (COOH) <sub>2</sub>	[65]
транс-Гексагидротерфталевая	HOOC C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> COOH	[95, 130]
транс-Гексагидроизофталевая	HOOC C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> COOH	[95]
транс-Гексагидрофталевая	HOOC C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> COOH	[95]
1,2-Циклогександиуксусная	HOOCCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> CH <sub>2</sub> COOH	[55]
Норпиновая	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C} \quad \text{CHCOOH} \\   \quad \quad   \\ \text{HOOCCH} \quad \text{CH}_2 \end{array}$	[63]
Пиновая	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C} \quad \text{CHCOOH} \\   \quad \quad   \\ \text{HOOCCH}_2\text{CH} \quad \text{CH}_2 \end{array}$	[63, 141]
Оксипиновая	—	[63]
Пиноилмуравьиная	—	[63]
Камфарная	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} - \text{COOH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{C} (\text{CH}_3)_2 \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_2 - \text{CHCOOH} \end{array}$	[63]

Таблица VI (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
Норкамфан-2,5-дикарбоновая		[142]
Норкамфан-2,6-дикарбоновая		[142]
Бицикло-(3,3,0)-октан-1,4-дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_8\text{H}_{11}\text{COOH}$	[143]
Фуран-2,5-дипропионовая		[45, 46, 135, 144]
Тетрагидрофуран-2,5-дипропионовая		[19, 45, 46, 135, 144]
5-Карбоксиметилфуран-карбоновая-2		[145]
5-Карбоксиметилтетрагидрофуранкарбоновая-2		[145]
1-Метилпирролидин-2,5-дипропионовая		[135, 146, 147]
1-Метилпиррол-2,5-дипропионовая		[135]
Тиофен-2,5-дипропионовая		[47, 135, 146]
1,2-бис-(4-Карбоксипирролидон)этан	—	[148]
1,6-бис-(4-Карбоксипирролидон) н. гексан	—	[148]
Пиридин-2,5-дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_4\text{H}_3\text{NCOOH}$	[149—152]
Хинолин-4,8-дикарбоновая		[153]
4,4'-Дикарбоксиметилдифенилметан	$(\text{HOOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}_2$	[140]
4,4'-Дикарбоксиэтилдифенилметан	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}_2$	[140]
4,4'-Дикарбоксиэтилдифенилэтан	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4]_2(\text{CH}_2)_2$	[140]
п-Карбоксиметилфеноксисукусная	$\text{HOOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOH}$	[154, 155]
п-Карбоксиэтилфеноксисукусная	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOH}$	[154, 155]

Т а б л и ц а VI (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
Гексаметилендиамин		
4-Карбоксиэтил-2-метоксифеноксиуксусная	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\text{OCH}_2\text{COOH}$	[154]
Гидрохинондиуксусная	$\text{HOOCCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOH}$	[154]
Ди-(4-карбоксиметоксифенил)метан	$[\text{HOOCCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4]_2\text{CH}_2$	[154]
1,2-Ди-(4-карбоксиметоксифенил)этан	$[\text{HOOCCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2]_2$	[154, 156]
1,3-Ди-(4-карбоксиметоксифенил)пропан	$[\text{HOOCCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2]_2\text{CH}_2$	[154]
4,4'-Дикарбоксиметилдифениловый эфир	$[\text{HOOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{O}$	[140]
4,4'-Дикарбоксиэтилдифениловый эфир	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{O}$	[140]
4,4'-Дикарбоксипропилдифениловый эфир	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{O}$	[140]
Ди-(4-карбоксиметоксифениловый эфир	$\text{HOOCCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOH}$	[154]
Азобензол-2,2'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[157]
Азобензол-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[157]
бис-(Декандикарбон)метилендиамин	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{10}\text{CONH}]_2\text{CH}_2$	[159]
Тиодипропионовая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[122, 130, 160]
Тиодимасляная	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	[11]
Тиодивалериановая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[18, 76, 96, 105, 130]
Сульфонилдивалериановая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_2(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[18, 76, 96, 130]
Тиодиэнантовая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{S}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	[18]
Дитиотерефталевая	$\text{HOSCC}_6\text{H}_4\text{CSOH}$	[11]
Гексаметилен-бис-(аминоуксусная) кислота	$\text{HOOCCH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCH}_2\text{COOH}$	[122]
Этиловый эфир 1,4-бутандиамида-N, N'-дикапроновой кислоты	$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}(\text{CH}_2)_5\text{CONH}(\text{CH}_2)_2]_2$	[161]
γ, γ'-Ди-β-карбоксиэтилбутиролактам	$\begin{array}{c} \text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2 \quad \text{NH} \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_2 \quad \text{CO} \end{array}$	[126]
Анилин-N-дипропионовая	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2]_2\text{NC}_6\text{H}_5$	[122]
N, N'-Дикарбоксиметилпиперазин	$\text{HOOCCH}_2\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{NCH}_2\text{COOH}$	[11]
1,3-Пропандисульфамид-N, N'-дикапроновая	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{NHSO}_2\text{CH}_2]_2\text{CH}_2$	[122, 162, 163, 164]
1,6-Гексаметилендисульфамид-N,N'-ди-(пентаметиленкарбоновая)	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{NHSO}_2]_2(\text{CH}_2)_6$	[165]



Таблица VI (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
м-Бензолдисульфамид- N,N'-ди-(тетраметилен- карбоновая)	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{NHSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[165]
м-Бензолдисульфамид- N,N'-ди-(пентаметилен- карбоновая)	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{NHSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	[164, 165]
м-Бензолдисульфамид- N,N'-ди-(гексаметилен- карбоновая)	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{NHSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	[165]
1,6-Гексаметилендисуль- фамид-N, N'-ди-(4-бензой- ная)	$[\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{NHSO}_2]_2(\text{CH}_2)_6$	[165]
м-Бензолдисульфамид- N,N'-ди-(4-бензойная)	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{NHSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[165]
Диметил-6,6'-(тетрамети- лендисульфонил) дикапро- нат	$[\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_5\text{SO}_2(\text{CH}_2)_2]_2$	[50]
Диметил-6,6'-(пентамети- лендисульфонил) дикапро- нат	$[\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_5\text{SO}_2(\text{CH}_2)_2]_2\text{CH}_2$	[50]
Диметил-6,6'-(гексамети- лендисульфонил) дикапро- нат	$[\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_5\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3]_2$	[50]
Диметил-6,6'-(декамети- лендисульфонил) дикапро- нат	$[\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_5\text{SO}_2(\text{CH}_2)_5]_2$	[50]
Ненасыщенные жирные кислоты льняного масла	—	[166]
Гуминовые кислоты из угля	—	[28]
Окись бис-(4-карбоксифе- нил)метилфосфина	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[26, 51—53, 78, 167]
Окись бис-(4-карбоксифе- нил)фенилфосфина	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[26, 51, 53, 78]
Окись бис-(3-карбоксифе- нил)метилфосфина	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[51]
Ангидрид окиси бис-(2- карбоксифенил) метилфос- фина	$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO})_2\text{O}$	[51, 53]
бис-(4-Карбоксифенил)- фосфиновая	$[\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]$	[168]
бис-(4-Карбоксифенил)- диметилсилан	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[169]
1,3-бис-(4-Карбоксифе- нил)тетраметилдисилок- сан	$[\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$	[169]
1,7-бис-(4-Карбоксифе- нил)-1,1,7,7-тетрафенил- 3,3,5,5-тетраметилтетра- силоксан	$[\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$	[169]
4,4,6,6-Тетраметил-4,6- дисила-5-оксанонандикар- боновая	$[\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$	[29, 30]

Т а б л и ц а VI (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
Гексаметилендиамин		
4,4,6,6-Тетраэтил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновая	$[\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{O}$	[29, 30]
4,6-Диметил-4,6-диэтил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновая	$[\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)]_2\text{O}$	[29, 30]
N-Метилгексаметилендиамин $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NHCH}_3$		
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[11, 56, 123, 171]
β-Метиладипиновая	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[123]
N,N'-Диметилгексаметилендиамин $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCH}_3$		
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[11, 56, 171]
Фталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[133, 172]
Гексафторглютаровая	$\text{HOOC}(\text{CF}_2)_3\text{COOH}$	[173]
N-Этилгексаметилендиамин $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NHC}_2\text{H}_5$		
Себациновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[171, 174]
N,N'-Диэтилгексаметилендиамин $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHC}_2\text{H}_5$		
Гексафторглютаровая	$\text{HOOC}(\text{CF}_2)_3\text{COOH}$	[173]
N-Пропилгексаметилендиамин $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NHC}_3\text{H}_7$		
Себациновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[175]
N-Изопропилгексаметилендиамин $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NHC}_3\text{H}_7$		
Себациновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[175]
N,N'-Диизопропилгексаметилендиамин $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHC}_3\text{H}_7$		
Гексафторглютаровая	$\text{HOOC}(\text{CF}_2)_3\text{COOH}$	[173]
N,N'-Диизобутилгексаметилендиамин $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHC}_4\text{H}_9$		
Себациновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[38]
Адипил-бис-(дибутилфосфат)	$[(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OCO}(\text{CH}_2)_2]_2$	[110]
N,N'-Дибутилгексаметилендиамин $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHC}_4\text{H}_9$		
Гексафторглютаровая	$\text{HOOC}(\text{CF}_2)_3\text{COOH}$	[173]
3-Метоксигексаметилендиамин $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\overset{\text{OCH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$		
Щавелевая	$\text{HOOC}_2\text{COOH}$	[175]
3-Этоксигексаметилендиамин $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\overset{\text{OC}_2\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CH}}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$		
Щавелевая	$\text{HOOC}_2\text{COOH}$	[175]
3-Пропоксигексаметилендиамин $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\overset{\text{OC}_3\text{H}_7}{\underset{ }{\text{CH}}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$		
Щавелевая	$\text{HOOC}_2\text{COOH}$	[175]

Т а б л и ц а VI (продолжение)

Дикарбоновая кислота		
название	формула	Литература
<b>3-Изобутоксигексаметилендиамин</b> $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ <div style="text-align: center;"><math>\text{OC}_4\text{H}_9</math></div>		
Щавелевая	$\text{HOOC}\text{COOH}$	[175]
<b>2-Метоксиметил-5-метилгексаметилендиамин</b> $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2$ <div style="text-align: center;"><math>\text{CH}_3\text{OCH}_2 \qquad \text{CH}_3</math></div>		
Адипил-бис-(дибутилфосфат)	$[(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OCO}(\text{CH}_2)_2]_2$	[110]
<b>1,6-Дифенилгексаметилендиамин</b> $[\text{H}_2\text{NCH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)_2]_2$		
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[176]
<b>1-Метилгексаметилендиамин</b> $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$		
Щавелевая	$\text{HOOC}\text{COOH}$	[178]
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[178]
Гексагидротерефталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_{10}\text{COOH}$	[178]
<b>2-Метилгексаметилендиамин</b> $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ <div style="text-align: center;"><math>\text{CH}_3</math></div>		
Терефталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[177]
<b>3-Метилгексаметилендиамин</b> $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ <div style="text-align: center;"><math>\text{CH}_3</math></div>		
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[11, 56]
Себацಿನовая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[55]
Терефталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[177]
<b>2,5-Диметилгексаметилендиамин</b> $[\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2$		
Терефталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[177]
<b>Гептаметилендиамин</b> $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$		
Глутаровая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	[179]
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[11, 49, 56]
Пимелиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	[49, 179]
Себацಿನовая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[38]
<i>n</i> -Фенилендиуксусная	$\text{HOOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$	[56]
2,5-Тетрагидрофуранди-пропионовая	<div style="text-align: center;"><math>\text{CH}_2-\text{CH}_2</math>            <math>\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{CH} \quad \text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}</math>            O</div>	[19, 45, 46]
Тиофен-2,5-дипропио- вая	<div style="text-align: center;"><math>\text{CH}-\text{CH}</math>              <math>\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{C} \quad \text{C}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}</math>            S</div>	[47]
<b>Октаметилендиамин</b> $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_8\text{NH}_2$		
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[11, 38, 41, 56, 57, 121]
Пробковая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[11, 38, 57, 121]

Т а б л и ц а VI (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
Октаметилендиамин		
Азелаиновая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	[180]
Себациновая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	[11, 38, 57]
Терефталевая	HOOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[181]
Норпининовая	<div><div>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C</div><div>CHCOOH</div><div>HOOCCH</div><div>CH<sub>3</sub></div></div>	[63]
Пиновая	<div><div>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C</div><div>CHCOOH</div><div>HOOCCH<sub>2</sub>CH</div><div>CH<sub>3</sub></div></div>	[63]
Оксипиновая	—	[63]
Пиноилмуравьиная	—	[63]
Камфарная	<div><div>CH<sub>3</sub></div><div>C-COOH</div><div>CH<sub>2</sub></div><div>C (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></div><div>CH<sub>2</sub></div><div>CHCOOH</div></div>	[63]
2,5-Тетрагидрофуранди-пропионовая	<div><div>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub></div><div>HOOC(CH<sub>2</sub>)CH</div><div>O</div><div>CH (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH</div></div>	[19, 45, 46]
Тиофен-2,5-дипропионо-вая	<div><div>CH-CH</div><div>HOOC(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C</div><div>S</div><div>C (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH</div></div>	[47]
Окись бис-(4-карбоксифе-нил)фенилфосфина	HOOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> P (O) (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[51]
Окись бис-(4-карбоксифе-нил)метилфосфина	HOOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> P (O) (CH <sub>3</sub> ) C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[51]
Окись бис-(3-карбоксифе-нил)метилфосфина	HOOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> P (O) (CH <sub>3</sub> ) C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[51]
Ангидрид окиси бис-(2-карбоксифенил) метилфос-фина	CH <sub>3</sub> P (O) (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO) <sub>2</sub> O	[51]
4,4,6,6-Тетраметил-4,6-дисила-5-оксанонандикар-боновая	[HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Si (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> O	[29, 30]
Дифениловый эфир октаметилендикарбаминовой кислоты [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OOCNH (CH <sub>2</sub> ) <sub>1</sub> ] <sub>2</sub>		
Пимелинамид-N, N'-диме-тил-N, N'-дикапроновая	[HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> N (CH <sub>3</sub> ) CO (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	[182]
4-Метилоктаметилендиамин H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>		
Терефталевая	HOOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	[177]
Нонаметилендиамин H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> NH <sub>2</sub>		
Адипиновая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	[38]
Азелаиновая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	[11, 38]
Себациновая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	[38]
2,5-Диметил-п-фениленди-уксусная	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub>	[183]

Т а б л и ц а VI (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
2,5-Тетрагидрофуранди-пропионовая	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{CH} \quad \text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH} \\   \quad   \\ \text{O} \end{array}$	[19, 45]
Окись бис-(4-карбоксифенил)фенилфосфина	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[51, 52]
Окись бис-(4-карбоксифенил)метилфосфина	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[51]
Окись бис-(3-карбоксифенил)метилфосфина	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[51]
Ангидрид окиси бис-(2-карбоксифенил)метилфосфина	$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO})_2\text{O}$	[51]
4,4,6,6-Тетраэтил-4,6-дисила-5-оксанондикарбоновая	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{O}$	[29, 30]
4,6-Диметил-4,6-диэтил-4,6-дисила-5-оксанондикарбоновая	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)]_2\text{O}$	[29, 30]

5-Метилен-1,9-нонандиамин  $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4]_2\text{C}=\text{CH}_2$ 

Адипил-бис-(дибутилфосфат)	$[(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OCO}(\text{CH}_2)_2]_2$	[110]
----------------------------	---	-------

Декаметилендиамин  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_2$ 

Щавелевая	$\text{HOOC}\text{COOH}$	[11, 55, 67, 184]
Малоновая	$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	[185]
Этилмалоновая	$(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{COOH})_2$	[66]
Диметилмалоновая	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{COOH})_2$	[66]
Диэтилмалоновая	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{COOH})_2$	[66]
Дибутилмалоновая	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{C}(\text{COOH})_2$	[65]
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[11, 38, 57, 96, 186]
Пробковая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	[11, 57]
Азелаиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	[187]
Себацಿನовая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[8, 11, 38, 57, 187]
Декандикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	[96]
Ундекандикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	[38]
Малеиновая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	[188, 189]
Фумаровая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	[10, 188, 190, 191]
Ацетилендикарбоновая	$\text{HOOC}\equiv\text{CCOOH}$	[188]
Муконовая	$\text{HOOCCH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHCOOH}$	[188]
1,2,3-Пропантрикарбоновая	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$	[192]
Норпиновая	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CHCOOH} \\   \quad   \\ \text{HOOCCH}-\text{CH}_2 \end{array}$	[63]

Таблица VI (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
Декаметилендиамин		
Пиновая	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CHCOOH} \\   \\ \text{HOOCCH}_2\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$	[63]
Оксипиновая	—	[63]
Пиноилмуравьиная	—	[63]
Камфарная	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}-\text{COOH} \\   \quad   \\ \text{CH}_2 \quad \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_2-\text{CHCOOH} \end{array}$	[63]
1,1-Циклогександикарбоновая	$\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{COOC}_6\text{H}_5)_2$	[65]
Терефталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[181]
4,6-Дикарбокси- <i>p</i> -ксилол	$\text{HOOC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$	[247]
4,4'-Эгилидендибензойная	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[49]
Фуран-2,5-дипропионовая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2-\text{C}_4\text{H}_2\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[144]
Тетрагидрофуран-2,5-дипропионовая	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{CH} \quad \text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH} \\   \quad   \\ \text{O} \end{array}$	[19, 45, 46, 144]
5-Карбоксиметилфуран-карбоновая-2	$\text{HOOCCH}_2-\text{C}_4\text{H}_3\text{O}-\text{COOH}$	[145]
5-Карбоксиметилтетрагидрофуранкарбоновая-2	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{HOOCCH}_2-\text{CH} \quad \text{CH}-\text{COOH} \\   \quad   \\ \text{O} \end{array}$	[145]
5,5-Ди-(2-карбоксиэтил)-2-пирролидон	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ (\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2)_2\text{C} \quad \text{CO} \\   \quad   \\ \text{NH} \end{array}$	[122]
Тиофен-2,5-дикарбоновая	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\    \quad    \\ \text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{C} \quad \text{C}(\text{CH}_2)_2\text{COOH} \\   \quad   \\ \text{S} \end{array}$	[47]
<i>n</i> -Фенилендиуксусная	$\text{HOOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$	[11, 56]
2,5-Диметил- <i>p</i> -фенилендиуксусная	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_2\text{COOH})_2$	[183]
<i>n</i> -Фенилендипропионовая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[134]
Салицилуксусная	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOH}$	[193]
Гидрохинондиуксусная	$\text{HOOCCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOH}$	[154]
4,4'-Дифенилэтандиоксидиуксусная	$[\text{HOOCCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2]_2$	[154]
Дифенилолпропандиуксусная	$[\text{HOOCCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4]_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$	[17, 182]
4,4'-Дифенилметандикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[51]
3,3'-Дифенилметандикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[51]
4,4'-Дикарбоксиметилдифенил	$[\text{HOOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4]_2$	[140]

Т а б л и ц а VI (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
4,4'-Дикарбоксиметилдифенилметан	$[\text{HOOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}_2$	[140]
4,4'-Дикарбоксиэтилдифенил	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4]_2$	[140]
4,4'-Дикарбоксиэтилдифенилметан	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}_2$	[140]
4,4'-Дикарбоксиэтилдифенилэтан	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4]_2(\text{CH}_2)_2$	[140]
Дигидронафталиндикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_{10}\text{H}_8\text{COOH}$	[188]
Диметил-6,6'-(тетраметилендисульфонил) дикапронат	$[\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_5\text{SO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	[50]
Диметил-6,6'-(пентаметилендисульфонил) дикапронат	$[\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_5\text{SO}_2(\text{CH}_2)_2]_2\text{C}_2\text{H}_5$	[50]
Диметил-6,6'-(гексаметилендисульфонил) дикапронат	$[\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_5\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3]_2$	[50]
Диметил-6,6'-(декаметилендисульфонил) дикапронат	$[\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_5\text{SO}_2(\text{CH}_2)_5]_2$	[50]
Окись бис-(4-карбоксифенил)фенилфосфина	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[51, 53]
Окись бис-(4-карбоксифенил)метилфосфина	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[51, 53]
Окись бис-(3-карбоксифенил)метилфосфина	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[51]
Ангидрид окиси бис-(2-карбоксифенил)метилфосфина	$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO})_2\text{O}$	[51, 53]
4,4,6,6-Тетраметил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновая	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$	[29, 30]
4,4,6,6-Тетраэтил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновая	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{O}$	[23, 29, 30]
4,6-Диметил-4,6-диэтил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновая	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)]_2\text{O}$	[17, 29, 30]
<b>Ундекаметилендиамин <math>\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2</math></b>		
Щавелевая	$\text{HOOC}\text{COOH}$	[194]
Себациновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[38]
<b>Додекаметилендиамин <math>\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_2</math></b>		
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[30]
Себациновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[30]
<b>Полиоктадекаполиендиамин</b>		
Полимерные жирные кислоты		[195]

Т а б л и ц а VI (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
Ненасыщенные димерные амины		
Полимеризованные жирные кислоты		[196]
Пиперазин $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$		
Глутаровая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	[197]
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[193, 197, 198]
Адипил-бис-(дибутилфосфат)	$[(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{O}-\text{CO}(\text{CH}_2)_2]_2$	[110]
$\beta$ -Метиладипиновая	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[197]
Пимелиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	[197]
Пробковая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	[197]
Азелаиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	[197]
Себацಿನовая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[197, 198]
Додекандикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	[197]
$\gamma$ -Кетосебацಿನовая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	[197]
$\delta$ -Кетосебацಿನовая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[197]
$\gamma$ , $\gamma'$ -Дикетосебацಿನовая	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COCH}_2]_2$	[197]
Тиодипропионовая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[197]
S, S'-Триметилен-бис-(тиогликолевая)	$\text{HOOCCH}_2\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{SCH}_2\text{COOH}$	[197]
S, S'-Триметилен-бис-(тиопропионовая)	$[\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2]_2\text{CH}_2$	[197]
цис-1,3-Диаминоциклогексан $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_{10}\text{NH}_2$		
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[199, 200]
Азелаиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	[199, 200]
Себацಿನовая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[199]
транс-1,3-Диаминоциклогексан $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_{10}\text{NH}_2$		
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[199, 200]
Азелаиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	[199, 200]
Себацಿನовая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[199]
1,2-Диамино-1,2-диэтилциклогексан $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_2$		
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[201]
1,4-Диаминоциклогексан $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_{10}\text{NH}_2$		
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[130, 202, 203]
3,3'-Дифенилдикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[130]
3,3'-Дифенилметандикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[130]
Норпиновая	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CHCOOH} \\   \\ \text{HOOCCH}-\text{CH}_2 \end{array}$	[63]



Т а б л и ц а VI (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
Пиновая	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CHCOOH} \\   \\ \text{HOOCCH}_2\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	[63]
Оксипиновая	—	[63]
Пинойлмуравьиная	—	[63]
Камфарная	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}-\text{COOH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_3-\text{CHCOOH} \end{array}$	[63]
м-Бензолдисульфид-N, N'-ди-(тетраметиленкарбоновая)	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{NHSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[165]
м-Бензолдисульфид-N, N'-ди-(пентаметиленкарбоновая)	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{NHSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	[165]
м-Бензолдисульфид-N, N'-ди-(гексаметиленкарбоновая)	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{NHSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	[165]
<b>1,3-Диметил-5,5-циклогексилендиамин <math>(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_8(\text{NH}_2)_2</math></b>		
Адипиновая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	[203]
<b>цис-1,4-Гексагидроксилендиамин <math>\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CH}_2\text{NH}_2</math></b>		
Глутаровая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	[209]
Адипиновая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	[204, 209]
Пимелиновая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOH	[209]
Пробковая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH	[209]
Азелаиновая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	[209]
Себациновая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	[204, 209]
Додекандикарбоновая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH	[209]
<b>транс-1,4-Гексагидроксилендиамин <math>\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CH}_2\text{NH}_2</math></b>		
Глутаровая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	[209]
Адипиновая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	[204, 209]
Пимелиновая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOH	[209]
Пробковая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH	[209]
Азелаиновая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	[209]
Себациновая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	[204, 209]
Додекандикарбоновая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH	[209]
Изофталевая	HOOC-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -COOH	[209]
<b>1,4-Гексагидроксилендиамин <math>\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CH}_2\text{NH}_2</math></b>		
Бицикло-(3,3,0)-октан-1,4-дикарбоновая	HOOC-C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> -COOH	[143]
<b>цис-1,3-Гексагидроксилендиамин <math>\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CH}_2\text{NH}_2</math></b>		
Адипиновая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	[204]
Себациновая	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	[204]

Т а б л и ц а VI (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
2-(4-Аминоциклогексил)-1,1-диметилэтиламин $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_{10}\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$		
Адипил-бис-(дибутилфосфат)	$[(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{OP}(\text{O})\text{OCO}(\text{CH}_2)_2]_2$	[110]
бис-(4-Амино-3-метилциклогексил)метан $[\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_9(\text{CH}_3)]_2\text{CH}_2$		
Терефталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[205]
бис-(4-Аминоциклогексил)метан $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_{10}\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NH}_2$		
Глутаровая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	[206]
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[39]
Изофталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[207]
транс, транс-бис-(4-Аминоциклогексил)метан $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_{10}\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NH}_2$		
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[208]
цис, цис-бис-(4-Аминоциклогексил)метан $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_{10}\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NH}_2$		
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[208]
цис, транс-бис-(4-Аминоциклогексил)метан $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_{10}\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NH}_2$		
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[208]
о-Фенилендиамин $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$		
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[83, 130]
Окись бис-(4-карбоксифенил)фенилфосфина	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[51, 52]
Окись бис-(4-карбоксифенил)метилфосфина	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[51]
Окись бис-(3-карбоксифенил)метилфосфина	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[51]
Ангидрид окиси бис-(2-карбоксифенил)метилфосфина	$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO})_2\text{O}$	[51]
4,4,6,6-Тетраметил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновая	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$	[29, 30]
4,4,6,6-Тетраэтил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновая	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{O}$	[29, 30]
4,6-Диметил-4,6-диэтил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновая	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)]_2\text{O}$	[29, 30]
м-Фенилендиамин $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$		
Глутаровая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	[12]
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[12, 83, 130, 210, 211]
Азелаиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	[12]
Себацಿನовая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[83, 162, 210—212]
Фталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[213, 214]
Окись бис-(4-карбоксифенил)фенилфосфина	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[51, 52]

Т а б л и ц а VI (продолжение)

Дикарбоновая кислота		
название	формула	Литература
Окись бис-(4-карбоксифенил)метилфосфина	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[51]
Окись бис-(3-карбоксифенил)метилфосфина	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[51]
Ангидрид окиси бис-(2-карбоксифенил)метилфосфина	$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO})_2\text{O}$	[51]
4,4,6,6-Тетраметил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновая	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$	[29, 30]
4,4,6,6-Тетраэтил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновая	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{O}$	[29, 30]
4,6-Диметил-4,6-диэтил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновая	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)]_2\text{O}$	[29, 30]
<b><i>n</i>-Фенилендиамин <math>\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2</math></b>		
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[83, 130]
Себаценовая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[130, 215]
Фталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[213]
Окись бис-(4-карбоксифенил)фенилфосфина	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[51, 52]
Окись бис-(4-карбоксифенил)метилфосфина	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[51]
Окись бис-(3-карбоксифенил)метилфосфина	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[51]
Ангидрид окиси бис-(2-карбоксифенил)метилфосфина	$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO})_2\text{O}$	[51]
4,4,6,6-Тетраметил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновая	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$	[29, 30]
4,4,6,6-Тетраэтил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновая	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{O}$	[29, 30]
4,6-Диметил-4,6-диэтил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновая	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)]_2\text{O}$	[29, 30]
<b>2,4-Толуилендиамин <math>\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2</math></b>		
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[83, 130, 162, 211, 216]
Себаценовая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[4, 162, 211, 216]
Окись бис-(4-карбоксифенил)фенилфосфина	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[51, 52]
Окись бис-(4-карбоксифенил)метилфосфина	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[51]
Окись бис-(3-карбоксифенил)метилфосфина	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[51]
Ангидрид окиси бис-(2-карбоксифенил)метилфосфина	$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO})_2\text{O}$	[51]

Таблица VI (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
2,4-Толуилендиамин		
4,4,6,6-Тетраметил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновая	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$	[29, 30]
4,4,6,6-Тетраэтил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновая	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{O}$	[29, 30]
4,6-Диметил-4,6-диэтил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновая	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)]_2\text{O}$	[29, 30]
п-Ксилилендиамин $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_2$		
Малоновая	$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	[217]
Диметилмалоновая	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{COOH})_2$	[66]
Диэтилмалоновая	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{COOH})_2$	[66]
Этилбутилмалоновая	$(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{C}(\text{COOH})_2$	[66]
Янтарная	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[36, 218]
Глутаровая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	[209, 218, 228]
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[209, 123, 217—219]
Пимелиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	[209, 218, 220, 228]
Пробковая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	[209, 218]
Азелаиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	[209, 218, 220, 228]
Себациновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[11, 56, 96, 218, 219, 220, 228]
Додекандикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	[209]
1,16-Гексадекандикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	[218]
1,20-Эйкозандикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	[218]
Бицикло-(3,3,0)-октан-1,4-дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_8\text{H}_{11}\text{COOH}$	[143]
Фталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[213, 218]
Изофталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[209, 218]
Терефталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[218, 219]
м-Бензолдисульфамид-N,N'-ди-(тетраметиленкарбоновая)	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{NHSO}_2\text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—}\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[165]
м-Бензолдисульфамид-N,N'-ди-(пентаметиленкарбоновая)	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{NHSO}_2\text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—}\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	[165]
м-Бензолдисульфамид-N,N'-ди-(гексаметиленкарбоновая)	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{NHSO}_2\text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—}\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	[165]
м-Ксилилендиамин $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_2$		
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[219, 221—224]

Т а б л и ц а VI (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
Пимелиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	[221, 222]
Пробковая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	[222]
Азелаиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	[219, 221, 222]
Себациновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[219—222]
Додекандикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	[222]
Биккло-(3,3,0)-октан-1,4-дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_8\text{H}_{11}\text{COOH}$	[143]
Изофталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[219, 222, 225, 226]
Терефталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[219, 222, 225]
Фталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[219]
<b>5-трет. Бутил-м-ксилилендиамин <math>\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3[\text{C}(\text{CH}_3)_3]\text{CH}_2\text{NH}_2</math></b>		
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[227]
Себациновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[227]
<b><i>n</i>-бис-(<math>\alpha</math>-Аминоэтил)бензол <math>[\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)]_2\text{C}_6\text{H}_4</math></b>		
Себациновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[229]
<b><i>n</i>-бис-(<math>\beta</math>-Аминоэтил)бензол <math>[\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{C}_6\text{H}_4</math></b>		
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[55, 56, 246]
Азелаиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	[55, 56]
Себациновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[55, 56, 246]
Терефталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[246]
м-Фенилендиуксусная	$\text{HOOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$	[55, 56]
<b>Бензидин <math>\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2</math></b>		
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[7, 8, 130, 211]
Себациновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[7, 8, 130, 211, 230]
Камфарная	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} - \text{COOH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_2 - \text{CHCOOH} \end{array}$	[231]
Терефталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[232, 233]
4,4,6,6-Тетраметил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновая	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2$	[29, 30]
<b>4,4'-Диамино-3,3'-диметилдифенил <math>[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4]_2</math></b>		
Терефталевая	$\text{CH}_3\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$	[232]
<b>4,4'-бис-(Амино-трет. бутил)дифенил <math>[\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4]_2</math></b>		
Себациновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[111]

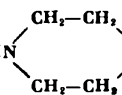
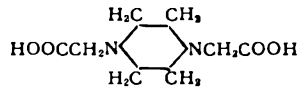
Т а б л и ц а VI (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
4,4'-Диаминодифенилметан $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$		
Тиощавелевая	$\text{HSOCCOSH}$	[235]
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[130, 211]
Азелаиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	[234]
Себациновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[211]
Терефталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[232]
4,4,6,6-Тетраметил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновая	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$	[29, 30]
N,N'-Диметил-4,4'-диаминодифенилметан $[\text{CH}_3\text{NHC}_6\text{H}_4]_2\text{CH}_2$		
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[234]
Азелаиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	[234]
Себациновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[234]
N,N'-Диэтил-4,4'-диаминодифенилметан $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4]_2\text{CH}_2$		
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[234]
Азелаиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	[234]
Себациновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[234]
4,4'-Диамино-3,3'-диметилдифенилметан $[\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)]_2\text{CH}_2$		
Щавелевая	$\text{HOOC}_2\text{COOH}$	[236, 237]
Тиощавелевая	$\text{HSOCCOSH}$	[235]
Малоновая	$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	[236, 237]
Янтарная	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[236, 237]
Глутаровая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	[236, 237]
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[237, 238, 239]
Пимелиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	[237]
Себациновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[240]
Малеиновая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	[241]
Терефталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[232]
4,4,6,6-Тетраметил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновая	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$	[29, 30]
N,N'-Диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)]_2\text{CH}_2$		
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[238, 239, 242]
Себациновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[244, 245]
Малеиновая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	[241]
N,N'-Дипропил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан $[\text{C}_3\text{H}_7\text{NHC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)]_2\text{CH}_2$		
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[238, 239, 243]
Себациновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[244, 245]

Т а б л и ц а VI (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
N,N'-Дибутил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан [C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NHC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>		
Адипиновая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	[238, 239, 243]
Себациновая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	[244, 245]
N,N'-Динизоамил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан [C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NHC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>		
Адипиновая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	[238, 239, 243]
N,N'-Дигексил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан [C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NHC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>		
Адипиновая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	[238, 239, 243]
2,2-бис-(4-Аминофенил)пропан [H <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> C (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		
Тиошавелевая	HSOCCOSH	[235]
Адипил-бис-(дибутилфосфат)	[(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> P (O) OCO (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	[110]
4,4'-Диаминодифенилэтан [H <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>		
Адипиновая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	[130, 211, 248]
Себациновая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	[211, 248]
2,6-Диаминопиридин C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		
Ацетондикарбоновая	HOOCCH <sub>2</sub> COCH <sub>2</sub> COOH	[249]
N-Метил-бис-(γ-аминопропил)амин [H <sub>2</sub> N (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> N (CH <sub>3</sub> )		
Щавелевая	HOOC-COOH	[194]
Адипиновая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	[122]
бис-(δ-Аминобутил)амин H <sub>2</sub> N (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>		
Сульфонилдивалериановая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	[250]
Дигексилентриамин H <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>12</sub> NHC <sub>6</sub> H <sub>12</sub> NH <sub>2</sub>		
Пробковая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	[251]
Диэтилентриамин H <sub>2</sub> N (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>		
Адипиновая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	[126]
N,N'-бис-(ω-Аминогептил)этилендиамин [H <sub>2</sub> N (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> NHCH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>		
Щавелевая	HOOC-COOH	[252]
N,N'-бис-(β-Аминоэтил)этилендиамин [H <sub>2</sub> N (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>		
Щавелевая	HOOC-COOH	[252]
N,N'-бис-(β-Аминоэтил)гексаметилендиамин [H <sub>2</sub> N (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>		
Адипиновая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	[126]
N,N'-бис-(β-Аминогексил)этилендиамин [H <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>12</sub> NHCH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>		
Щавелевая	HOOC-COOH	[251]
Адипиновая	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	[251]

Т а б л и ц а VI (продолжение)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
<div>1,10-N, N'-Дипиперазилдекан </div>		
Себациновая	HOOC (CH2)8 COOH	[187]
<b>бис-(γ-Аминопропиловый эфир (H2NCH2CH2CH2)2O</b>		
Адипиновая	HOOC (CH2)4 COOH	[11, 56]
<b>Триглицольдиамин [H2N (CH2)2OCH2]2</b>		
Адипиновая	HOOC (CH2)4 COOH	[56, 127]
N- Метиламинодиуксусная	HOOCCH2N (CH3) CH2COOH	[11]
N,N'-Дикарбоксиметил-пиперазин		[11]
6-Оксиундекандикарбоновая	HOOC (CH2)4CH (OH) (CH2)4COOH	[11, 253]
Ацетондикарбоновая	HOOCCH2COCH2COOH	[249]
<b>Этилен-бис-(γ-аминопропиловый эфир) [H2N(CH2)3OCH2]2</b>		
Адипиновая	HOOC (CH2)4 COOH	[39, 43, 254]
<b>Тетраметилен-бис-(γ-аминопропиловый эфир) [H2N(CH2)3O (CH2)2]2</b>		
Щавелевая	HOOC COOH	[11, 39, 43]
<b>1,4-бис-(3-Аминопропокси)циклогексан [H2N(CH2)3O]2C6H10</b>		
Щавелевая	HOOC COOH	[255]
Адипиновая	HOOC (CH2)4 COOH	[255]
Терефталевая	HOOC C6H4 COOH	[255]
1,2-бис-(4-Карбоксифен-окси)этан	HOOC C6H4 OCH2CH2OC6H4 COOH	[255]
1,4-бис-(4-Карбоксифен-окси)бутан	HOOC C6H4 O (CH2)4 OC6H4 COOH	[255]
1,6-бис-(4-Карбоксифен-окси)гексан	HOOC C6H4 O (CH2)6 OC6H4 COOH	[255]
2,2'-бис-(4-Карбоксифен-окси)этиловый эфир	[HOOC C6H4 OCH2CH2]2O	[255]
Гидрохинондиуксусная	HOOCCH2OC6H4OCH2COOH	[255]
<b>β,β'-Диаминодиэтилдисульфид H2N (CH2)2S2 (CH2)2NH2</b>		
Себациновая	HOOC (CH2)8 COOH	[256]
<b>3,3-Диаминодифенилсульфон [H2NC6H4]2SO2</b>		
Тиощавелевая	HSOC COSH	[235]
<b>4,4-Диаминодифенилсульфон [H2NC6H4]2SO2</b>		
Тиощавелевая	HSOC COSH	[235]
<b>бис-(4-Аминометилфенил)диметилсилан [H2NCH2C6H4]2Si (CH3)2</b>		
бис-(4-Карбоксифенил)ди-метилсилан	HOOC C6H4 Si (CH3)2 C6H4 COOH	[169]



Т а б л и ц а VI (окончание)

Дикарбоновая кислота		Литература
название	формула	
1,3-бис-(4-Карбоксифенил)тетраметилдисилоксан	$[\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$	[169]
1,7-бис-(4-Карбоксифенил)-1,1,7,7-тетрафенил-3,3,5,5-тетраметилтетра- силоксан	$[\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$	[169]
<b>бис-(4-Аминобутилдиметил)дисилоксан</b> $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$		
Терефталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[257]
<b>бис-(4-Аминобутилдиэтил)дисилоксан</b> $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{O}$		
Терефталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[257]
<b>Мочевина</b> $\text{H}_2\text{NCONH}_2$		
Дибензилмалоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COOH}$	[258]
ε-Аминокапроновая	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	[258]
Фталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[258]
<b>Диамид серной кислоты</b> $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{NH}_2$		
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[259]
<b>Гуанидин</b> $\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{NH}_2$		
Бензилмалоновая	$\text{HOOCCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$	[258]
Дибензилмалоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COOH}$	[258]
Фталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[258]
<b>Дигидразид адипиновой кислоты</b> $[\text{H}_2\text{NNHCO}(\text{CH}_2)_2]_2$		
Себациновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[260]
<b>Дигидразид азелаиновой кислоты</b> $[\text{H}_2\text{NNHCO}(\text{CH}_2)_3]_2\text{CH}_2$		
Щавелевая	$\text{HOOC}_2\text{COOH}$	[260]

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. W. Fisher. J. Appl. Chem., 4, 212 (1954).
2. В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, М. А. Школина. Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 925.
3. В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, М. А. Школина. Высокомол. соед., 1, 1772 (1959).
4. Япон. пат. 7547, 7548 (1957); РЖХим, 1960, 86975П.
5. Амер. пат. 2252555 (1941); С. А., 35, 7588 (1941).
6. Амер. пат. 2174619 (1940); С. А., 34, 835 (1940).
7. В. В. Коршак, С. Р. Рафилов. ЖОХ, 14, 974 (1944).
8. В. В. Коршак, С. Р. Рафилов. ДАН СССР, 48, 36 (1945).
9. Амер. пат. 26255536 (1953); С. А., 47, 10000 (1953).
10. Амер. пат. 2172374 (1940); С. А., 34, 198 (1940).
11. R. Hill, E. E. Waller. J. Polymer Science, 3, 609 (1948).
12. С. С. Карпетян. Хим. наука и пром., 3, 832 (1958).
13. Франц. пат. 790521 (1935).
14. Д. Е. Дионисьев. ЖОХ, 19, 669 (1949).
15. R. Mikhail, S. Bittman, A. Reza. J. Polymer Science, 30, 423 (1958).
16. Франц. пат. 846454 (1939); Zbl., III (I), 1578 (1940).
17. Амер. пат. 2158064 (1939); С. А., 33, 6482 (1939).
18. В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, П. Н. Грибова. Высокомол. соед., 1, 208 (1959).
19. I. Hayashi, Y. Hashihata. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 59, № 1, 104 (1956).

20. C. W. Stephens. J. Polymer Science, **40**, 359 (1959).
21. Амер. пат. 2450940 (1948); С. А., **43**, 440 (1949).
22. G. Champetier, P. Fournier. Bull. Soc. Chim. France, **1950**, 881.
23. J. C. Cowan, A. J. Lewis, L. B. Falkenburg. Oil and Soap, **21**, 101 (1944).
24. H. Wittcoff, D. E. Pearman, F. B. Spreyer, M. M. Renfzen. India Rubber World, **124**, 189 (1951).
25. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Синтетические гетероцепные полиамиды. М., Изд-в АН СССР, 1962.
26. Т. М. Фрунзе. Диссертация. М., ИХЭОС АН СССР, 1964.
27. H. Wittcoff. Modern Packaging, **24**, 111 (1951).
28. G. H. Thomson. J. Appl. Chem., **2**, 603 (1952).
29. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Д. Н. Андреев, Э. В. Кухарская. Высокомол. соед., **1**, 489 (1959).
30. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Д. Н. Андреев, Э. В. Кухарская. Химия и практическое применение кремнийорганических соединений, вып. 2. Л., изд. Бюро техн. информ., 1958, стр. 105.
31. Пат. ФРГ 755428 (1953).
32. Амер. пат. 2277125 (1942).
33. Y. Masuda. Chem. High Polymers (Japan), **12**, 356 (1955).
34. И. Н. Топчиев, Р. Я. Левина. Высокомол. соед., **6**, 512 (1964); **8**, 3 (1966).
35. М. Н. Богданов, Г. И. Кудрявцев. ЖОХ, **30**, 263 (1960).
36. V. Martello, U. Giolitti. Gazz. chim. ital., **85**, 1224 (1955).
37. R. Mihail, S. Bittman, A. Reza. J. Polymer Science, **30**, 423 (1958).
38. D. D. Coffman, G. J. Berchet, W. R. Peterson, E. W. Spanagel. J. Polymer Science, **2**, 306 (1947).
39. Mod. Plast., **25**, 148 (1943).
40. Пат. ГДР 5351 (1954); РЖХим, **1956**, 48789.
41. Англ. пат. 461237 (1935).
42. Швейц. пат. 208128 (1935).
43. E. Schneider. Kunststoffe, **38**, 203 (1948).
44. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак. Высокомол. соед., **1**, 287 (1959).
45. B. C. Veaman, P. W. Morgan, C. R. Koller, E. L. Wittbecker, E. E. Magat. J. Polymer Science, **40**, 329 (1959).
46. Япон. пат. 3639 (1956); РЖХим, **1959**, 66430 П.
47. Y. Iwakura, K. Hayashi, Y. Imai. Кобунсикакаку, **16**, 662 (1959); РЖХим, **1960**, 55746.
48. Япон. пат. 9594 (1957); РЖХим, **1961**, 3 П 359.
49. Амер. пат. 2756221 (1956); С. А., **50**, 14267 (1956); РЖХим, **1959**, 3060 П.
50. C. F. Hogn. Makromol. Chem., **30**, 123 (1959).
51. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. В. Курашев. Высокомол. соед., **1**, 670 (1959).
52. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. В. Курашев, Г. С. Колесников, Б. А. Жубанов. Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 783.
53. В. В. Коршак. J. Polymer Science, **31**, 319 (1958).
54. Пат. ФРГ 918778 (1954); РЖХим, **1957**, 2520.
55. H. Hopff, A. Müller, F. Wenger. Die Polyamide. Springer-Verlag. Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1954, S. 30—32.
56. H. Klare. Technologie und Chemie der Synthetischen Fasern aus Polyamiden. Berlin, Verlag Technik, 1954, S. 21, 25.
57. W. H. Carothers. Амер. пат. 2130948 (1937).
58. W. H. Carothers. Амер. пат. 2130523 (1935).
59. W. H. Carothers. Амер. пат. 2158064 (1936).
60. M. Desras. Ann. Chim., **3**, 496 (1958).
61. Пат. ГДР 5364 (1954); РЖХим, **1956**, 41319.
62. Франц. пат. 790521 (1935).
63. Франц. пат. 1101632 (1955); РЖХим, **1957**, 75688.
64. Л. Александрю, Л. Даскалу. Международный симпозиум по макромолекулярной химии, секция 1. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 245.
65. Амер. пат. 2631992 (1953); С. А., **47**, 9026 (1953).
66. S. B. Sresck. J. Am. Chem. Soc., **74**, 2876 (1952).
67. W. R. Sorenson, T. W. Campbell. Preparative Methods of Polymer Chemistry. New York, Interscience Publishers, INC., 1961.
68. Амер. пат. 2461495 (1949); С. А., **43**, 3240 (1949).
69. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 163.
70. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. ДАН СССР, **103**, 623 (1955).
71. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Э. Я. Краснянская. Высокомол. соед., **4**, 176 (1962).
72. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 934.
73. Пат. ФРГ 902090 (1954); РЖХим, **1956**, 56157.
74. W. H. Carothers. Амер. пат. 2130947 (1936).
75. В. А. Замятина, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, ОХН, **1945**, 480.
76. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак. Высокомол. соед., **1**, 293 (1959).
77. М. С. Акутин, Л. А. Родивилова. Пласт. массы, № 2, 14 (1960).

78. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. В. Курашев. Высокомол. соед., **1**, 677 (1959).
79. В. М. Харитонов, Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 1002.
80. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 98.
81. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 372.
82. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. ДАН СССР, **103**, 843 (1955).
83. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 551.
84. Г. Н. Челнокова, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак. ДАН СССР, **64**, 353 (1949).
85. В. В. Коршак, В. А. Замятина. Изв. АН СССР, ОХН, **1948**, 412.
86. В. В. Коршак, В. А. Замятина. ДАН СССР, **59**, 909 (1948).
87. В. В. Коршак, В. А. Замятина. Изв. АН СССР, ОХН, **1948**, 609.
88. В. В. Коршак, В. В. Голубев. Изв. АН СССР, ОХН, **1946**, 185.
89. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, Л. Н. Пинкина. ЖОХ, **14**, 1003 (1944).
90. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. ЖОХ, **14**, 983 (1944).
91. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, В. А. Замятина. Acta physicochim. URSS, **21**, 723 (1946).
92. F. Chabret. Bull. Soc. Chim. France, **1947**, 283.
93. Амер. пат. 2163636 (1939); С. А., **33**, 7930 (1939).
94. J. Prochazka. Chem. Listy, **41**, 183 (1947).
95. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. Ф. Петрова. Высокомол. соед., **1**, 349 (1959).
96. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак. Высокомол. соед., **1**, 287 (1959).
97. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 558.
98. Г. Л. Слонимский, Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Л. З. Роговина. Высокомол. соед., **1**, 526 (1959).
99. Англ. пат. 461237 (1935).
100. Швейц. пат. 201945 (1935).
101. Англ. пат. 495790 (1936).
102. W. H. Carothers. Амер. пат. 2149273 (1937).
103. W. H. Carothers. Канад. пат. 379253 (1937).
104. W. H. Carothers. Бельг. пат. 409641 (1935).
105. А. В. Волохина, Г. И. Кудряцев. Хим. волокна, № 5, 13 (1959).
106. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова. Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 743.
107. N. Ogata. Makromol. Chem., **42**, 52 (1960).
108. Амер. пат. 2840547 (1958); РЖХим, **1960**, 44906 П.
109. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Синтетические гетероцепные полиамиды. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 31.
110. Амер. пат. 2625536 (1953); С. А., **47**, 10000 (1953).
111. J. H. Brewster. J. Am. Chem. Soc., **73**, 366 (1951).
112. G. Beaumont, G. Champetier. Bull. Soc. Chim. France, **1949**, 636.
113. G. Beaumont. С. г., **228**, 1866 (1949); **229**, 209 (1949).
114. G. Beaumont. Ann. Chim., (12), **5**, 313 (1950).
115. Пат. ФРГ 909993 (1954); РЖХим, **1956**, 30720.
116. Англ. пат. 803559 (1958); РЖХим, **1959**, 66429 П.
117. Y. Nishihama, M. Imoto, C. Asano. J. Soc. Chem. Ind. Japan, **45**, Suppl. bind., 404 (1942).
118. G. M. Kline. Mod. Plast., **23**, 152A (1945).
119. Y. Nishihama, M. Imoto, M. Taniguchi. J. Soc. Chem. Ind. Japan, **46**, 119B (1943).
120. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. ДАН СССР, **97**, 261 (1954).
121. Пат. ГДР 12131 (1956); РЖХим, **1958**, 72492.
122. М. Н. Богданов. Искусственное волокно, сб. № 2. М., Гизлегпром, 1952, стр. 65.
123. Польский пат. 37936 (1958); РЖХим, **1960**, 75520.
124. Швейц. пат. 208126 (1935).
125. Амер. пат. 2606206 (1952); С. А., **46**, 10979 (1952).
126. J. A. Somers. Brit. Rayon a. Silk J., **27**, 43, 46 (1950).
127. G. Ashar, G. Champetier. С. г., **234**, 1555 (1952).
128. Амер. пат. 2836579 (1958); РЖХим, **1961**, 3П148.
129. Канад. пат. 501191 (1954); РЖХим, **1956**, 17791.
130. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Фрунзе. ЖОХ, **27**, 1600 (1957).
131. Амер. пат. 2715620 (1955); РЖХим, **1957**, 52838.
132. С. Ф. Ногн. Макромол. Chem., **32**, 45 (1959).
133. М. С. Спасский, М. А. Михайлова. ЖОХ, **28**, 507 (1953).
134. Амер. пат. 769068 (1953); С. А., **47**, 11794 (1953).
135. Y. Iwakura, K. Hayashi. Makromol. Chem., **36**, 178 (1960).
136. Пат. ГДР 2322 (1953); РЖХим, **1956**, 27222.
137. М. Taniguchi, T. Takata. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., **56**, 438, 501 (1953).
138. Пат. ФРГ 895976 (1953); РЖХим, **1956**, 8234.
139. Франц. пат. 1035490 (1953); РЖХим, **1955**, 39060.
140. W. A. Cumming, K. Whittaker. J. Appl. Chem., **12**, 86 (1962).
141. Амер. пат. 2931789 (1960); РЖХим, **1962**, 6П684.
142. Амер. пат. 2972602 (1961); РЖХим, **1962**, 15П156.
143. Амер. пат. 2937162 (1960); РЖХим, **1961**, 23П420.
144. Y. Nishihama, I. Hayashi. Makromol. Chem., **13**, 201 (1954).

145. K. Hayashi, S. Takamuku, Y. Hachihama. J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Soc., **60**, 355 (1957).
146. Y. Iwakura, K. Hayashi, Y. Imai. Bull. Tokyo Inst. Technol., № 42, 1 (1961); РЖХим, **1963**, 11С64.
147. Y. Iwakura, K. Hayashi. Makromol. Chem., **36**, 185 (1960).
148. Япон. пат. 14495 (1961); РЖХим, **1963**, 12Т71П.
149. А. Окада, Т. Муруи, И. Икома. Сэнъи когё сикэнсё кэнкю хококу, № 49, 47 (1959); РЖХим, **1960**, 75688.
150. А. Окада, Т. Муруи, И. Икома. Юки госэй качку кёкайсу, **16**, 255 (1958); РЖХим, **1959**, 48049.
151. А. Окада, Т. Муруи, И. Икома. Юки госэй кагаку кёкайсу, **16**, 252 (1958); РЖХим, **1959**, 25664.
152. А. Окада, Т. Муруи, И. Икома. Сэнъи когё сикэнсё кэнкю хококу, № 49, 43 (1959); РЖХим, **1960**, 71805.
153. Х. Араи, Ю. Такэда, М. Хи ро о ка. Когё кагаку дзасси, **65**, № 5, 664, А45 (1962); РЖХим, **1963**, 8С75.
154. G. J. Tyler, K. Whittaker. J. Appl. Chem., **9**, 594 (1959).
155. Англ. пат. 804225 (1958); РЖХим, **1961**, 3П360.
156. Англ. пат. 856388 (1960); РЖХим, **1961**, 2П241.
157. А. И. Б ы к о в, З. М. Р у д м а н. Авт. свид. 151809 (1962); Бюлл. изобр., № 22, 44 (1962).
158. Англ. пат. 797617 (1958); РЖХим, **1959**, 76811П.
159. А. Сапперин. J. Polymer Science, **29**, 621 (1958).
160. Амер. пат. 2534347 (1950); С. А., **45**, 7378 (1951).
161. Y. Iwakura. Chem. High Polymers (Japan), **2**, 323 (1945).
162. A. Tsimenc. Silk J. a. Rayon World, **17**, 15 (1941).
163. Англ. пат. 523506 (1938); С. А., **35**, 6358 (1941).
164. Франц. пат. 50150 (1938); Chem. Zbl., **1940**, 564.
165. М. Н. Богданов, Ф. М. Мандросова, Т. В. Кравченко. Высокомол. соед., **7**, 873 (1963).
166. P. Fournier. Peintures, pigments vernis, **26**, 513 (1950).
167. К. А. Петров, В. А. Паршина. ЖОХ, **30**, 1342 (1960).
168. К. А. Петров, В. А. Паршина, Г. Л. Дарузе. ЖОХ, **30**, 3000 (1960).
169. S. B. Sresck. J. Org. Chem., **18**, 1689 (1953).
170. L. F. Beste, R. C. Houtz. J. Polymer Science, **8**, 395 (1952).
171. B. S. Biggs, C. J. Frosch, R. H. Erikson. Ind. Eng. Chem., **38**, 1016 (1946).
172. I. Matsuda. Chem. High Polymers (Japan), **13**, 540 (1956).
173. B. S. Marks, G. C. Schweiker. J. Polymer Science, **43**, 229 (1960).
174. E. L. Wittbekker, R. C. Houtz, W. W. Watkins. Ind. Eng. Chem., **40**, 875 (1948).
175. Амер. пат. 2704282 (1955); РЖХим, **1956**, 34042.
176. Пат. ФРГ 908299 (1954); РЖХим, **1956**, 17599.
177. Амер. пат. 2752328 (1956); РЖХим, **1958**, 48955.
178. Англ. пат. 619576 (1949); С. А., **43**, 6866 (1949).
179. Бельг. пат. 446130 (1942); С. А., **39**, 1088 (1945).
180. M. Watanabe. Chem. High. Polymers, **6**, 241 (1949).
181. Англ. пат. 794356 (1958); РЖХим, **1960**, 20187П.
182. Н. Норфф, А. Мülлер, F. Wengert. Die Polyamide, Springer — Verlag Berlin — Göttingen — Neidelberg, 1954, S. 153.
183. Голл. пат. 99480 (1961); РЖХим, **1962**, 20П239.
184. Канад. пат. 496210 (1953); РЖХим, **1955**, 50547.
185. S. B. Sresck. J. Am. Chem. Soc., **74**, 2876 (1952).
186. Швейц. пат. 208125 (1935).
187. P. J. Flory, H. D. Dedon, E. H. Keefert. J. Polymer Science, **28**, 151 (1958).
188. Пат. ГДР 4613 (1954); РЖХим, **1955**, 17699.
189. Н. Норфф, А. Мülлер, F. Wengert. Die Polyamide. Springer — Verlag Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1954, S. 40, 43, 47.
190. Франц. пат. 846454 (1938); С. А., **35**, 1152 (1941).
191. Итал. пат. 367920 (1938); Zbl., III (1), **1940**, 1578.
192. Англ. пат. 570858 (1945); С. А., **40**, 7650 (1946).
193. Франц. пат. 826070 (1937).
194. Пат. ФРГ 924536 (1955); РЖХим, **1957**, 46431.
195. Амер. пат. 2435478 (1948); С. А., **42**, 3218 (1948).
196. Амер. пат. 2617813 (1952); С. А., **47**, 2530 (1953).
197. Th. Lieser, H. Gehlen, M. Gehlen-Keller. Ann., **556**, 114 (1944).
198. R. Aelion. Ann. Chim., **3**, 5 (1948).
199. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, З. В. Романова. Высокомол. соед., **1**, 518 (1959).
200. Г. Л. Слонимский, Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, З. В. Романова, Л. З. Роговина. Высокомол. соед., **1**, 530 (1959).
201. Пат. ФРГ 924240 (1955); РЖХим, **1957**, 39341.
202. К. Носино. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **62**, 190 (1941).
203. К. Носино. Bull. Chem. Soc. Japan, **19**, 153 (1944).
204. Амер. пат. 3012994 (1961); РЖХим, **1963**, 19Т87П.
205. Амер. пат. 2516585 (1950); С. А., **45**, 6430 (1951).

206. Амер. пат. 2585163 (1952); С. А., 46, 4246 (1952).
207. Амер. пат. 2696482 (1954); РЖХим, 1955, 44637.
208. A. E. Bagdoli, H. W. Gray, W. Kirk, jr., D. Pease, R. S. Schneider. J. Am. Chem. Soc., 75, 1238 (1953).
209. A. Bell, J. G. Smith, C. J. Kibler. J. Polymer Science, 3A, 19 (1965).
210. Б. А. Арбузов, С. Р. Рафиков. Научно-исследовательские работы химических институтов за 1941—1943 гг. М., Изд-во АН СССР, 1944, стр. 173.
211. И. П. Лосев, О. Я. Федотова. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 20. М., «Сов. наука», 1955, стр. 153, 158.
212. R. Meuer. App., 347, 41 (1906).
213. М. А. Гейдериш, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, И. М. Кустанович, Л. С. Полак, А. В. Топчиев, Р. М. Войтенко. Международный симпозиум по макромолекулярной химии, секция 3. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 85.
214. Швед. пат. 276924 (1951); С. А., 46, 7370 (1952).
215. R. Meuer. App., 347, 47 (1906).
216. О. Я. Федотова, А. С. Курочкин. Высокомол. соед., 2, 1688 (1960).
217. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, М. Л. Кербер. ЖОХ, 26, 548 (1956).
218. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Э. А. Краснянская. Высокомол. соед., 1, 495 (1959).
219. С. Р. Рафиков, Б. А. Жубанов, Р. Н. Хасанова, К. З. Гумаргалиева, К. Д. Сагинтаева. Высокомол. соед., 3, 699 (1961).
220. D. C. Vongsong. J. Polymer Science, 57, 895 (1962).
221. Амер. пат. 2766221 (1956); РЖХим, 1958, 27231.
222. E. F. Carlston, F. G. Lum. Ind. Eng. Chem., 49, 1239 (1957).
223. Амер. пат. 2987506 (1961); РЖХим, 1962, 19П687.
224. N. Yoda. Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1349 (1962).
225. Франц. пат. 1127204 (1956); РЖХим, 1959, 17626П.
226. Амер. пат. 2766222 (1956); РЖХим, 1959, 17627П.
227. Амер. пат. 2776950 (1957); РЖХим, 1959, 40747П.
228. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Н. М. Филиппова. ЖОХ, 30, 3074 (1960).
229. Канад. пат. 512247 (1955); РЖХим, 1956, 63224.
230. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, К. М. Мордкович. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 18. М., «Сов. наука», 1954, стр. 198.
231. K. Jiga, R. Oda. J. Chem. Soc. Ind. Japan, Suppl. Bind., 44, 474 (1941).
232. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Ю. П. Брысин, Н. Ф. Пугачевская. Высокомол. соед., 2, 899 (1960).
233. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Ю. П. Брысин, Н. Ф. Пугачевская. Авт. свид. 127391 (1960); Бюлл. изобр., № 7, 40 (1960).
234. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Э. А. Краснянская. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 627.
235. H. K. Hall, J. W. Verges. J. Polymer Science, 1B, 277 (1963).
236. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, С. А. Закощиков. Изв. вузов. Химия и хим. технология, № 5, 58 (1958).
237. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, С. А. Закощиков. Высокомол. соед., 5, 531 (1963).
238. М. А. Аскаров. Диссертация. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1956.
239. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, М. А. Аскаров. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 25. М., «Сов. наука», 1957, стр. 74.
240. М. А. Аскаров, А. Б. Кучкарев, В. М. Чеботарева. Узб. хим. ж., № 5, 64 (1958).
241. О. Я. Федотова, С. А. Брысин. Высокомол. соед., 2, 875 (1960).
242. О. Я. Федотова, М. А. Аскаров, Л. И. Седов. ЖОХ, 28, 775 (1958).
243. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, М. А. Аскаров, Р. Г. Костина. ЖОХ, 29, 672 (1959).
244. О. Я. Федотова, Мао Бин-цунань. Высокомол. соед., 2, 952 (1960).
245. Пат. ГДР 23900 (1960); РЖХим, 1963, 23Т189 П.
246. Л. Х. Фрейдлин, Т. А. Сладкова, Г. И. Кудрявцев. Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1713.
247. Англ. пат. 825096 (1959); РЖХим, 1961, 1072.
248. В. В. Коршак, С. В. Рогожин. Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 593.
249. Англ. пат. 578666 (1946); С. А., 41, 1942 (1947).
250. Амер. пат. 2571251 (1951); С. А., 46, 3325 (1952).
251. Англ. пат. 610311 (1948); С. А., 43, 4052 (1949).
252. Канад. пат. 496211 (1953); РЖХим, 1955, 36074.
253. Ch. Sasaki, M. Miyauchi. J. Agr. Chem. Soc. Japan, 18, 54 (1942).
254. Англ. пат. 574713 (1946); С. А., 43, 901 (1949).
255. Амер. пат. 2576959 (1951); С. А., 46, 5616 (1952).
256. G. Champretier, J. Khaladji. Bull. Soc. Chim. France, 1955, 1623.
257. А. Д. Петров, Л. Х. Фрейдлин, Г. И. Кудрявцев, Т. А. Сладкова, В. М. Вдовин, Т. И. Шейн. ДАН СССР, 129, 1064 (1959).
258. А. Г. Пасынский, Б. А. Талмуд, Д. Л. Талмуд. Коллоидн. ж., 9, 297 (1947).
259. Япон. пат. 2137 (1952); С. А., 47, 6697 (1953).
260. Амер. пат. 2615862 (1952); С. А., 47, 6668 (1953).

Таблица VII

**Аминокислоты или их производные, использованные для синтеза  
полиамидов поликонденсацией**

Название	Формула	Литература
Глицин	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$	[1—18]
$\beta$ -Аланин	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	[19]
<i>d, l</i> -Аланин	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	[9, 10, 14, 16, 20, 21]
<i>d, l</i> -Серин	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	[9]
Фенилаланин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	[14, 18, 2]
<i>d, l</i> -Валин	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	[14, 18]
<i>d, l</i> -Норлейцин	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	[14, 18]
$\gamma$ -Аминomásляная кислота	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[22]
<i>d, l</i> - $\epsilon$ -Окси- $\alpha$ -аминокапроновая кислота	$(\text{HO})\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	[23]
<i>d, l</i> -Лизин	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	[24]
<i>d, l</i> -Аспарагиновая кислота	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	[25, 26]
Диаланилаланин	$\text{H}[\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{CO}]_3\text{OH}$	[27]
Лейцил- $\beta$ -аминомасляная кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CHCONHCHCH}_2\text{COOH} \\   \quad   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	[28]
Аминопивалиновая кислота	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$	[29, 30]
$\beta$ -Амино- $\alpha, \alpha, \beta$ -триметилпропионовая кислота	$\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$	[31]
$\beta$ -Амино- $\alpha$ -метил- $\alpha$ -этилпропионовая	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$	[31]
$\beta$ -Амино- $\alpha$ -метил- $\alpha$ -фенилпропионовая	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$	[31]
<i>N</i> -( $\gamma$ -Аминобутирил)- $\gamma$ -аминомасляная кислота	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	[22]
$\alpha$ -Метил- $\omega$ -аминовалериановая кислота	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	[32]
$\epsilon$ -Аминокапроновая кислота	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	[32—56]
<i>d, l</i> - $\epsilon$ -Гидрокси- $\alpha$ -аминокапроновая кислота	$\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	[57]
$\omega$ -Аминоэнантовая кислота	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	[40, 43, 47, 58, 48, 59—64]
$\omega$ -Аминокаприловая кислота	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	[40, 43, 47, 48, 49, 52, 56, 65, 66]
$\omega$ -Аминопеларгоновая кислота	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[32, 34, 47, 48, 40, 59, 63, 64, 67]
$\omega$ -Аминокаприновая кислота	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	[40, 47, 48]
11-Амиоундекановая кислота	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	[34, 37, 40, 47—49, 59, 63, 64, 68—77]
<i>N</i> -Метил-11-амиоундекановая кислота	$\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	[48, 78—81]
<i>N</i> -Этил-11-амиоундекановая кислота	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	[80, 81]
<i>N</i> -Пропил-11-амиоундекановая кислота	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	[80—82]

Таблица VII (продолжение)

Название	Формула	Литература
N-Изопропил-11-амиоундекановая кислота	$(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	[81]
N-n-Бутил-11-амиоундекановая кислота	$(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	[81]
N-Фенил-11-амиоундекановая кислота	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	[48, 81, 82]
N-Пиперазино-11-ундекановая кислота	$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	[48, 81]
2-Метил-10-амиоундекановая кислота	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_9\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	[70]
11-Амино-10-оксиундекановая кислота	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH})_2(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[27, 83]
11-(β-Оксиэтиламино)ундекановая кислота	$\text{HOCH}_2\text{CO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	[83—86]
11-Диэтаноламиоундекановая кислота	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	[86]
11-Аминоэнантиол-10-оксиундекановая кислота	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	[87]
11-Метиламино-10-оксиундекановая кислота	$\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[88]
11-N-(ω-Ундецил)амиоундекановая кислота	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	[89]
10-Амиоундекановая кислота	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[81]
11-N-Аллиламиноундекановая кислота	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	[90]
ω-Аминододекановая кислота	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	[48]
ω-Аминотридекановая кислота	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	[48]
4-Амиоциклогексилуксусная кислота	$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_{10}\text{CH}_2\text{COOH}$	[91]
ω-Амиомаргаринаовая кислота	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	[48, 40]
11-Амиооктадекановая кислота	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}(\text{NH}_2)(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[71]
α-Амиолауринаовая кислота	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	[92]
ω-Амиобегеновая кислота	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{21}\text{COOH}$	[48]
α, α'-Диаминосебаиноовая кислота	$\begin{array}{cc} \text{HOOCCH}(\text{CH}_2)_6\text{CHCOOH} \\   \quad \quad   \\ \text{NH}_2 \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	[93—95]
β-Амиоэтоксилуксусная кислота	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{COOH}$	[96]
10-β-Амиоэтилтиодекановая кислота	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[97]
11-β-Амиоэтилтиоундекановая кислота	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	[97]
n-Амиометилбензойная кислота	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[108]
n-β-Амиоэтилбензойная кислота	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[35, 52]
p-Амиофенилуксусная кислота	$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$	[98—100]
p-Амиогидрокориичная кислота	$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	[88, 98—101]
γ-(n-Амиофенил)масляная кислота	$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	[101]
δ-(n-Амиофенил)валериановая кислота	$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[101]
γ-(p-Амиофенил)валериановая кислота	$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[101]
γ-(p-Амиофенил)-α-метилмасляная кислота	$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	[101]

Т а б л и ц а VII (продолжение)

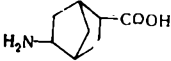
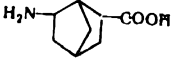
Название	Формула	Литература
<i>п</i> -Амино- $\alpha$ -метилгидрокоричная кислота	$H_2NC_6H_4CH_2CH(CH_3)COOH$	[98—101]
<i>п</i> -Аминометилгидрокоричная кислота	$H_2NCH_2C_6H_4CH_2CH_2COOH$	[98—103]
<i>п</i> -Аминометилфенилуксусная кислота	$H_2NCH_2C_6H_4CH_2COOH$	[102]
<i>п</i> -Аминометилфенилмасляная кислота	$H_2NCH_2C_6H_4(CH_2)_3COOH$	[27, 102]
<i>п</i> -Аминометилфенилвалериановая кислота	$H_2NCH_2C_6H_4(CH_2)_4COOH$	[102, 103]
<i>п</i> -Аминоэтилфенилуксусная кислота	$H_2N(CH_2)_2C_6H_4CH_2COOH$	[104, 103]
<i>п</i> -Аминоэтилфенилпропионовая кислота	$H_2N(CH_2)_2C_6H_4(CH_2)_2COOH$	[103, 104]
<i>п</i> -Аминоэтилфенилмасляная кислота	$H_2N(CH_2)_2C_6H_4(CH_2)_3COOH$	[103, 104]
<i>п</i> -Аминоэтилфенилвалериановая кислота	$H_2N(CH_2)_2C_6H_4(CH_2)_4COOH$	[103, 104]
<i>п</i> -( $\gamma$ -Аминопропил)бензойная кислота	$H_2N(CH_2)_3C_6H_4COOH$	[98—101]
<i>п</i> -Аминоэтилциклогексилпропионовая кислота	$H_2N(CH_2)_2C_6H_{10}(CH_2)_2COOH$	[108]
<i>цис</i> -4-Аминоциклогексилмасляная кислота	$H_2NC_6H_{10}(CH_2)_3COOH$	[108]
<i>транс</i> -4-Аминоциклогексилмасляная кислота	$H_2NC_6H_{10}(CH_2)_3COOH$	[108]
<i>цис</i> - $\gamma$ -(3-Аминоциклогексил)масляная кислота	$H_2NC_6H_{10}(CH_2)_3COOH$	[109]
<i>транс</i> - $\gamma$ -(3-Аминоциклогексил)масляная кислота	$H_2NC_6H_{10}(CH_2)_3COOH$	[109]
5-Аминобицикло-(1,2,2)-гептанкарбоновая кислота		[109]
6-Аминобицикло-(1,2,2)-гептанкарбоновая-2 кислота		[110]
Алкиловый эфир дипептида $\beta$ -аланина	$H_2N(CH_2)_2CONH(CH_2)_2COOR$	[29]
Амид дипептида $\beta$ -аланина	$H_2N(CH_2)_2CONH(CH_2)_2CONH_2$	[29]
Диглицилглицин	$H_2NCH_2CO(NHCH_2CO)_2OH$	[11, 105]
Триглицилглицин	$H_2NCH_2CO(NHCH_2CO)_3OH$	[9, 11]
Тетраглицилглицин	$H_2NCH_2CO(NHCH_2CO)_4OH$	[11]
Пентаглицилглицин	$H_2NCH_2CO(NHCH_2CO)_5OH$	[11]
Аланилглицилглицин	$H_2NCH(CH_3)CO(NHCH_2CO)_2OH$	[105, 106]
Глицилаланилглицин	$H_2NCH_2CONHCH(CH_3)CO$	[105]
Диглицилаланин	$H(NHCH_2CO)_2NHC(CH_3)HCOOH$	[105]
Лейцилглицилглицин	$H_2NCH(CH_3)CO(NHCH_2CO)_2OH$	[105]



Таблица VII (окончание)

Название	Формула	Литература
Глициллейцилглицин	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CONHCHC}_4\text{H}_9 \\   \\ \text{HOOCCH}_2\text{NHCO} \end{array}$	[105]
Диглициллейцин	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\   \\ \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH})_2\text{CHCOOH} \end{array}$	[105]
Глицил- <i>d</i> , <i>l</i> -аланил- <i>d</i> , <i>l</i> -фенилаланин	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\   \qquad \qquad   \\ \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CONHCHCONHCH} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$	[10, 107]

## ЛИТЕРАТУРА

1. L. Balbiano, D. Trasciatti. Ber., 33, 2323 (1900).
2. L. Balbiano, D. Trasciatti. Ber., 34, 1501 (1901).
3. Англ. пат. 896606 (1962); РЖХим, 1963, 9Т100П
4. Th. Curtius, F. Goebel. J. prakt. Chem., (2), 37, 159 (1888).
5. Th. Curtius. Ber., 37, 1284 (1904).
6. M. Frankel, E. Katchalski. J. Am. Chem. Soc., 64, 2264 (1942).
7. H. Frankel-Conrat, M. Cooper, H. S. Olcott. J. Am. Chem. Soc., 67, 314 (1945).
8. А. М. Полякова, Л. Ф. Верещагин, А. А. Сахарова, Е. С. Тамбовцева. Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 142.
9. H. Brockmann, H. Musso. Ber., 87, 581 (1954).
10. H. Brockmann, H. Musso. Naturwiss., 40, 553 (1953).
11. H. N. Rydon, P. W. G. Smith. J. Chem. Soc., 1955, 2542.
12. Т. Д. Козаренко, К. Т. Порошин, Ю. И. Хургин. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 640.
13. Т. Д. Козаренко, К. Т. Порошин, Ю. И. Хургин. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 593.
14. В. В. Коршак, К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко. Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 663.
15. E. Fischer. Ber., 39, 530 (1906).
16. M. Frankel, E. Katchalski. Nature, 144, 330 (1939).
17. M. Frankel, E. Katchalski. Ber., 34, 433 (1901).
18. В. В. Коршак, К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 1112.
19. Амер. пат. 2691643 (1954); РЖХим, 1955, 53279.
20. Япон. пат. 1690 (1953); РЖХим, 1955, 35665.
21. M. Frankel, E. Katchalski. J. Am. Chem. Soc., 64, 2268 (1942).
22. S. Murohashi, H. Sekiguchi, H. Iuki. С. г., 248, 1521 (1959).
23. Амер. пат. 2630423 (1953); С. А., 47, 5130 (1953).
24. M. Despas. Ann. Chim., 3, 496 (1958).
25. J. Kovács, I. Könyves, A. Pusztai. Experimentia, 9, 459 (1953).
26. V. Bruckner, T. Vajda, J. Kovács. Acta chim. Acad. sci. Hung., 6, 209 (1955).
27. С. Е. Бреслер, М. В. Гликina. Сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». М., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 78.
28. F. W. Kay. Ann., 362, 350 (1908).
29. Англ. пат. 601123 (1948); С. А., 42, 7059 (1948).
30. Канад. пат. 506700 (1954); РЖХим, 1956, 5282.
31. Амер. пат. 2500317 (1950); С. А., 44, 5382 (1950).
32. Англ. пат. 461236 (1937); С. А., 31, 4750 (1937).
33. C. Harbordt. Ann. Chem. Pharm., 287 (1862).
34. Амер. пат. 2540352 (1951); С. А., 45, 4455 (1951).
35. W. H. Carothers, J. W. Hill. J. Am. Chem. Soc., 54, 1557 (1932).
36. H. Erlenmeyer, W. Buchler. Helv. chim. acta, 29, 1924 (1946).
37. W. H. Carothers, G. I. Berchet. J. Am. Chem. Soc., 52, 5289 (1930).
38. W. Gaade. Chem. Weekblad, 40, 182 (1943).

39. И. Л. Кнунянц, З. А. Роговин, И. А. Рымашевская, Э. В. Хайт. Авт. свид. 66321 (1946); Бюлл. изобр., № 5, 15 (1946).
40. H. Staudinger, H. Schnell, H. Stock. Beih. Z. Ver. Deut. Chem. A: Chemie, B: Chem. Tech., № 47, 1 (1943).
41. D. D. Goffman, N. L. Cox, E. L. Martin, W. E. Moschel, F. J. Van Natta. J. Polymer Science, 3, 85 (1948).
42. Пат. ФРГ 926757 (1955); РЖХим, 1956, 76382.
43. Пат. ГДР 5354 (1954); РЖХим, 1956, 68846.
44. Пат. ГДР 4744 (1954); РЖХим, 1956, 11211.
45. T. Shono, K. Morimoto, Y. Nishihama. J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 57, 769 (1954).
46. Пат. ГДР 4154 (1953); РЖХим, 1955, 25021.
47. Н. В. Михайлов, Т. И. Шейн, В. О. Горбачева, В. Н. Топчибаева. Высокомол. соед., 1, 185 (1959).
48. J. F. Pie. Ann. Chim., 5, 469 (1960).
49. W. H. Carothers. Амер. пат. 2071253 (1935).
50. W. H. Carothers, P. Towushi, R. C. County. Амер. пат. 2071250 (1931).
51. W. H. Carothers. Амер. пат. 2071251 (1931).
52. Англ. пат. 461236 (1935).
53. Франц. пат. 846454 (1939); Zbl., 111, (1), 1578 (1940).
54. Г. Н. Челнокова, В. В. Коршак, С. Р. Рафилов. Сборник статей по общей химии, т. 2. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 1075.
55. U. Drehtann, E. Traulsen. Chem. Technik, 11, № 2, 97 (1959).
56. Канад. пат. 493469 (1953); РЖХим, 1955, 15392.
57. Амер. пат. 2630423 (1953); С. А., 47, 5130 (1953).
58. A. Malasse. Ber., 35, 1370 (1902).
59. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев. ДАН СССР, 127, 122 (1959).
60. М. Цурута. Кагаку кодзе, 6, 37 (1962); РЖХим, 1963, 18Т485.
61. C. F. Horn, B. T. Freure, H. Vineyard, H. J. Decker. Angew. Chem., 74, 531 (1962).
62. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев. Авт. свид. 132821 (1960); Бюлл. изобр., № 20, 47 (1960).
63. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, С. М. Скуратов. Международный симпозиум по макромолекулярной химии. Москва, 1960, секция 2. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 465; Высокомол. соед., 1, 1724 (1959).
64. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев. Высокомол. соед., 1, 1724 (1959).
65. Англ. пат. 524795 (1939); С. А., 35, 6694 (1941).
66. J. Charles, J. Colonge, G. Descotis. C. r., 256, 3107 (1963).
67. H. Horff, M. Müller, F. Wenger. Die Polyamide. Springer — Verlag, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1954, S. 153.
68. Пат. ГДР 5351 (1954); РЖХим, 1956, 48789.
69. R. Vergoz. Ann. Chim. (Paris), 8, 101 (1953).
70. R. Aéliou, G. Champetier. C. r., 225, 631 (1947).
71. J. Colonge, P. Guyot. C. r., 233, 1604 (1951).
72. Франц. пат. 958178, 1950; С. А., 45, 10673 (1951).
73. R. Dumon. Rev. gen. caoutchouc, 28, 324 (1951).
74. M. Stepas. Франц. пат. 958178 (1947).
75. H. Zahn, H. Roedel, J. Kunde. J. Polymer Science, 36, 539 (1959).
76. F. Chapman. Plastics, 6, 57, 65 (1958).
77. M. Stepas. Angew. Chem., 74, 535 (1962).
78. R. Aéliou. Ann. Chim., 3, 5 (1948).
79. Aéliou, G. Champetier. C. r., 224, 346 (1947).
80. M. Lavalou. Ann. Chim., 6, 835 (1961).
81. G. Champetier, M. Lavalou, J.-Ph. Pied. Bull. Soc. Chim. France, 1958, 708.
82. G. Champetier, B. Chauvel. C. r., 252, 963 (1961).
83. Англ. пат. 684972 (1952); С. А., 47, 9624 (1953).
84. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Ю. П. Брысин, Н. Ф. Пугачевская. Высокомол. соед., 2, 899 (1960).
85. R. Aéliou, G. Champetier. Bull. Soc. Chim. France, 1949, 529.
86. Швейц. пат. 287880 (1953); РЖХим, 1955, 50577.
87. G. Champetier, J. Despas, J. Khaladji. Bull. Soc. Chim. France, 1955, 427.
88. G. Champetier, J. Despas. Bull. Soc. Chim. France, 1955, 431.
89. G. Champetier, B. Chauvel, M. Lavalou. C. r., 246, 428 (1958).
90. G. Champetier, M. Lavalou. Bull. Soc. Chim. France, 1958, 261.
91. A. J. Hall. Fibres, 18, 402, 416 (1957).
92. K. Eda, J. Masuda. Bull. Chem. Soc. Japan, 24, 140 (1951).
93. J. A. Somers. Brit. Rayon a. Silk J., 27, 43, 46 (1950).
94. Канад. пат. 496209 (1953); РЖХим, 1956, 30724.
95. K. Schlögl, H. Fabitschowitz. Monatsh., 86, 233 (1955).
96. R. Leimu, J. I. Jansson. Suomen Kemistilehti, 18B, 40 (1945).
97. G. Champetier, J. Khaladji. Bull. Soc. Chim. France, 1955, 1623.
98. E. Feltenstein. Ann. Chim., 2, 587 (1957).

99. L. Denivelle, E. Feltenstein. Bull. Soc. Chim. France, 1957, 630.
100. E. Feltenstein. Ann. Chim., 2, 616 (1957).
101. J. Colonge, E. Fichet. Bull. Soc. Chim. France, 1955, 412.
102. М. Н. Богданов, Г. И. Кудрявцев. ЖОХ, 29, 986 (1959).
103. А. В. Волохина, М. Н. Богданов, Г. И. Кудрявцев. Высокомо-ол. соедин., 2, 92 (1960).
104. М. Н. Богданов, Г. И. Кудрявцев. ЖОХ, 30, 263 (1960).
105. L. A. A. E. Slu y t e r m a n, H. J. V e e n e n d a a l. Rec. trav. chim., 73, 1001 (1954).
106. G. S c h r a m m, H. R e s t l e. Makromol. Chem., 13, 103 (1954).
107. H. B r o c k m a n n, H. T u m m e s, F. A. M e t z s c h. Naturwiss., 41, 37 (1954).
108. М. Н. Богданов, Г. И. Кудрявцев, Ф. М. Мандросова. Высокомол. соедин., 3, 1326 (1961).
109. Р. С. Муромова, И. Д. Плетнева, Т. В. Демидова, И. В. Шхиянц, Г. А. Токарева. Высокомол. соедин., 7, 1354 (1965).
110. H. Z a h n, A. G l e i s s n e r. J. Polymer Science, 54, 101 (1961).

Таблица VIII

## Вещества, из которых получены смешанные полиамиды

Вещество	Номера систем по табл. IX, в которые входит данное исходное вещество	Вещество	Номера систем по табл. IX, в которые входит данное исходное вещество
Адипиновая кислота	1—15, 30, 31, 44, 45, 47, 52—61, 65—67, 78, 80—82, 84, 90, 93, 96, 98, 100—102, 104, 105, 107, 108, 110—113, 115, 116, 119, 121—124, 129, 130, 134, 139, 144, 148, 150—152, 158—160, 162, 163, 165, 167, 169, 171, 172, 177, 180—182, 184—194, 197, 200, 202—206, 208, 210—213, 215, 217—222, 224, 225, 230, 232, 243, 245—254, 267, 269—272, 274—278, 285, 286, 288, 289, 291, 293	<i>м</i> -Бензолдисульфамид- <i>N,N'</i> -ди-(пентаметилен)-карбоновая кислота <i>бис</i> -( $\gamma$ -Аминопропиловый) эфир 1,2- <i>бис</i> -( $\gamma$ -Аминопропил)-этан 1,2- <i>бис</i> -( $\gamma$ -Аминопропиловый) эфир этиленгликоля 1,2- <i>бис</i> -( $\beta$ -Карбоксиэтоксид)этан <i>N,N'</i> - <i>бис</i> -(Этилол)тетраметилендиамин Валин Гексагидроизофталевая кислота 1,4-Гексагидроксилилендиамин 1,6-Гексаметилен- <i>бис</i> -сукцинимид Гексаметилендиамин	85 101—103, 148—151 200 225, 226 203 204 36, 38 152, 153 43, 47, 50, 51, 272, 276 197 1—27, 30, 34, 35, 44—47, 52—54, 56, 58, 60, 61, 65—67, 69—73, 78, 79, 81—83, 85, 88, 98, 100, 105, 106, 108, 109, 113, 116, 117, 121—123, 126—147, 152, 153, 155—157, 159—169, 171, 173—178, 180—194, 197, 202—215, 217—222, 225—227, 228—235, 243, 245, 254, 255, 259—261, 265, 267—270, 273, 274, 277, 278, 285, 289—291, 293 200, 203 101—103, 148—150, 246 37, 39, 47, 155, 157 236 6, 16, 23 238 188 42, 76—81, 87, 89, 105, 118—120, 249 119, 120 110—114, 283, 284, 289, 290
Азелаиновая кислота	3, 16—22, 82, 91, 94, 109, 125, 131, 135, 140, 145, 159—162, 164, 168, 174, 178, 181—183, 185, 206, 207, 209, 212, 233, 234, 277, 278, 283, 287, 289, 290		
Аланин	237		
<i>N</i> -Аллиламино-11-ундекановая кислота	263		
Аминогептановая кислота	47, 50		
$\alpha$ -Аминоизомасляная кислота	36, 48		
$\epsilon$ -Аминокапронитрил	202		
$\omega$ -Аминокаприловая кислота	61, 64, 65		
1,4-Аминометилбензойная кислота	262, 292	Гексаметилентетрамин	200, 203
1,4-Аминометилциклогексанкарбоновая кислота	264	Гептаметилендиамин	101—103, 148—150, 246
$\omega$ -Аминононановая кислота	220—222	Гликокол	37, 39, 47, 155, 157
$\omega$ -Аминопеларгоновая кислота	9, 21, 26, 29, 167, 181, 183	Глицин	236
11-Амиоундекановая кислота	10, 22, 27, 32, 120, 168, 169, 182, 188, 195, 257, 258, 263, 266	Глутаровая кислота	6, 16, 23
$\omega$ -Аминоэнантовая кислота или $\omega$ -энантолактан	8, 20, 25, 28, 67, 162—166	Глутаминовая кислота	238
Аспаргиновая кислота	239	Декандикарбоновая кислота	188
Бензидин	288	Декаметилендиамин	42, 76—81, 87, 89, 105, 118—120, 249 119, 120
		Декандикарбоновая кислота	110—114, 283, 284, 289, 290
		4,4'-Диамино-3,3'-диметилдифенилметан	

Таблица VIII (продолжение)

Вещество	Номера систем по табл. IX, в которые входит данное исходное вещество	Вещество	Номера систем по табл. IX, в которые входит данное исходное вещество
4,4'-Диаминодифенил-3,3'-дикарбоновая кислота	88	N,N'-Диэтил-4,4'-диамин-3,3'-диметилдифенилметан	112, 277—280, 283, 284
4,4'-Диаминодифенилметан	90—95	N,N'-Диэтил-4,4'-диаминодифенилметан	93—95
4,4'-Диаминодифенилэтан	52	Диэтилентриамин	172, 243
4,4'-Диаминодициклогексилметан	64, 84, 171, 189, 214, 215	N,N'-Диэтилолгексаметилендиамин	96, 97
4,4'-Диаминодициклогексилэтан	190	Додекандикарбоновая кислота	244
N,N'-Ди-(γ-аминопропил)-пиперазин	269	Додекаметилендиамин	251
1,4-Диаминоциклогексан	56, 57	N-Изобутилгексаметилендиамин	73, 173—178, 259
N,N'-Дибензилгексаметилендиамин	260	3-Изобутил-1,6-диаминогексан	198
N,N'-Дибутилгексаметилендиамин	72	Изофталевая кислота	53, 121
N,N'-Дибутил-4,4'-диамин-3,3'-диметилдифенилметан	111	ε-Капролактam или ε-аминокапроновая кислота	7, 19, 24, 28, 29, 31, 43, 49, 51, 53—55, 57, 59, 60, 62, 63, 68, 83, 85, 86, 96, 97, 106, 107, 114, 126, 133, 137, 142, 147, 153, 154, 160, 161, 165—167, 169, 171, 180, 186—193, 199, 204, 208, 209, 211—213, 215, 217—222, 224, 240, 262, 264, 266, 279, 280, 287, 288, 290—292
N,N'-Диизобутилгексаметилендиамин	71, 259	Кетопимелиновая кислота	54, 187, 219
2,5-Диметиламинопиридин	270	m-Қсилилендиамин	158, 252, 271, 272, 254
N,N'-Диметилгексаметилендиамин	69	p-Қсилилендиамин	98, 117, 118, 158, 170, 216, 244, 272, 293
4,4-Диметил-1,7-гептаметилендиамин	253	Лактон 4-меркаптогептандикарбоновой кислоты	46
1,3-Диметил-5,5-диаминоциклогексан	58, 59	l-Лейцин	33, 42, 156, 223, 227, 228
N,N'-Диметилдекаметилендиамин	77	d,l-Лизин	236—242
N,N'-Диметил-4,4'-диаминодифенилметан	90—92	11-Метиламиноундекановая кислота	32
Диметилдиэтилдикарбоксиэтилсилоксан	128	2-Метилгексаметилендиамин	281
N,N'-Динизобутилгексаметилендиамин	71, 173—178, 259	3-Метилгексаметилендиамин	281
Диметиллоксалат	196, 198	γ-Метил-l-глутамат	39, 40
Диметилтерефталат	228	N-Метилдекаметилендиамин	76
N,N'-Дипропил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан	110	N-Метил-ди-(ω-аминогексил)амин	88
Дитиссебациновая кислота	87	Метилкапролактam	66, 68
Дифенилолпропандиуксусная кислота	172	2-Метилпентаметилендиамин	275
Дихлорид 1,2-фенилендиамин-4-карбоновой кислоты	199		
Дициклогексиладипиновая кислота	268		
α,α'-Диэтиладипиновая кислота	282		
N,N'-Диэтилгексаметилендиамин	70		

Т а б л и ц а VIII (окончание)

Вещество	Номера систем по табл. IX, в которые входит данное исходное вещество	Вещество	Номера систем по табл. IX, в которые входит данное исходное вещество
1-Метилпирролидин-2,5-ди-β-пропионовая кислота	232, 233, 235	Тетрагидрофуран-2,5-ди-пропионовая кислота	108, 109
Нафталин-1,4-дикарбоновая кислота	194	Тетрагликольдиамин	45
Нонаметилендиамин	82, 248	Тетраметилдикарбокси-этилсилоксан	127—129
Окисленная олеиновая кислота	213	Тетрааминометилметан	49
Окись <i>бис</i> -( <i>п</i> -карбокси-фенил)метилфосфина	143—147, 211, 212	Тетраметиле- <i>бис</i> -ω-аминопропиловый эфир	196
Окись <i>бис</i> -( <i>п</i> -карбокси-фенил)фенилфосфина	139—143	Тетраметилендиамин	55, 110, 107, 119, 286
Оксалил- <i>бис</i> -ε-аминокапроновая кислота	265	Тетраэтилдикарбокси-этилсилоксан	127
Октаметилендиамин	64, 247, 282	Тиодивалериановая кислота	130—133, 138
Пентаметилендиамин	99, 104, 191	Триозин	195
Пимелиновая кислота	1, 17, 34, 46, 99, 104, 176, 216	2,4-Толуилендиамин	11, 89
Пиперазин	62, 230, 231, 254, 255	<i>транс</i> -Гексагидроксилилендиамин	115, 170, 214, 216, 244
Пиридин-2,5-дикарбоновая кислота	267, 285, 286	<i>транс</i> -Гексагидротерефталевая кислота	43, 271, 273—276
Полигексаметиленадипинамид	75, 179, 201, 226	<i>транс</i> -Диаминоциклогексан-1,4	30, 31
Полигексаметиленазеланиамид	74, 179	<i>транс</i> -Диаминоциклогексан-1,3	123—125
Полигексаметиленизофталамид	201	Тригликольдиамин	44
Полигексаметиленсебацинамид	74, 226	Ундекаметилендиамин	196, 198, 250
Полигексаметиленсебацинат	261	Уретан-N-дипеларгоновая кислота	220, 221
Поли-ε-капроамид	75, 179	Фенилаланин	33, 37, 38, 40, 41, 48
Пробковая кислота	2, 175, 178	<i>d,l</i> -β-Фенилаланин	223
11-Пропиламиноундекановая кислота	258	<i>о</i> -Фенилендиамин	13
Саркозин	41	<i>м</i> -Фенилендиамин	14, 15, 35, 217, 218, 229
Себациновая кислота	4, 15, 18, 23—27, 34, 35, 42, 60, 62, 64, 69—73, 76, 77, 79, 80, 84, 87, 89, 92, 95, 97, 100, 105, 113, 114, 117, 118, 132, 136, 141, 146, 157, 159, 161, 163, 164, 166, 168, 170, 173, 178, 180, 183, 184, 193, 194, 205, 207, 212—214, 217, 218, 220—222, 227, 229—231, 234, 235, 254, 255, 259, 260, 268, 273, 278, 280, 284	<i>п</i> -Фенилендиамин	12
		<i>п</i> -Фенилендипропионовая кислота	106, 192
		Циклогександиуксусная кислота	186
		<i>цис</i> -Гексагидроксилилендиамин	115
		<i>цис</i> -1,3-Диаминоциклогексан	122, 124, 125
		Щавелевая кислота	88, 99, 126, 281
		3,6-Эндэтиленкапролактан	63
		11-Этиламиноундекановая кислота	257
		Этилендиамин	170, 193, 221, 222
		Этил-ε-капролактан	154, 291
		α-Этилпробковая кислота	282
		Янтарная кислота	282
Сульфонилдивалериановая кислота	134—138, 205—209		
Терефталевая кислота	50, 83, 101, 103, 116, 149—151, 155, 156, 242, 245—253		

Таблица IX  
Смеси веществ, из которых при помощи равновесных реакций  
получены смешанные полиамиды

Номер систе- мы	Смесь	Литература
1	Адипиновая кислота, пимелиновая кислота, гексаметилендиамин	[1—3]
2	Адипиновая кислота, пробковая кислота, гексаметилендиамин	[1, 2, 4, 5]
3	Адипиновая кислота, азелаиновая кислота, гексаметилендиамин	[1, 2, 4, 6—8]
4	Адипиновая кислота, себациновая кислота, гексаметилендиамин	[1, 2, 4, 5, 8—12]
5	Адипиновая кислота, янтарная кислота, гексаметилендиамин	[1, 2, 4]
6	Адипиновая кислота, глутаровая кислота, гексаметилендиамин	[1—3]
7	Адипиновая кислота, $\epsilon$ -капролактam, гексаметилендиамин	[1, 2, 6, 7, 9, 13—19]
8	Адипиновая кислота, $\omega$ -аминоэнантовая кислота, гексаметилендиамин	[1, 20]
9	Адипиновая кислота, $\omega$ -аминопеларгоновая кислота, гексаметилендиамин	[1, 20]
10	Адипиновая кислота, $\omega$ -аминоундекановая кислота, гексаметилендиамин	[1, 20]
11	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, 2,4-толуилендиамин	[1, 2, 21, 22]
12	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, <i>p</i> -фенилендиамин	[1, 2, 21]
13	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, <i>o</i> -фенилендиамин	[1, 2, 21]
14	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, <i>m</i> -фенилендиамин	[1, 2, 21]
15	Адипиновая кислота, себациновая кислота, гексаметилендиамин, <i>m</i> -фенилендиамин	[1, 2, 21]
16	Азелаиновая кислота, глутаровая кислота, гексаметилендиамин	[1, 3]
17	Азелаиновая кислота, пимелиновая кислота, гексаметилендиамин	[1, 3]
18	Азелаиновая кислота, себациновая кислота, гексаметилендиамин	[1, 2, 23, 24]
19	Азелаиновая кислота, $\epsilon$ -капролактam, гексаметилендиамин	[1, 2, 6, 9]
20	Азелаиновая кислота, $\omega$ -аминоэнантовая кислота, гексаметилендиамин	[1, 20]
21	Азелаиновая кислота, $\omega$ -аминопеларгоновая кислота, гексаметилендиамин	[1, 20]
22	Азелаиновая кислота, 11-аминоундекановая кислота, гексаметилендиамин	[1, 20]
23	Себациновая кислота, глутаровая кислота, гексаметилендиамин	[1, 3]
24	Себациновая кислота, $\epsilon$ -капролактam, гексаметилендиамин	[1, 2, 9]
25	Себациновая кислота, $\omega$ -аминоэнантовая кислота, гексаметилендиамин	[1, 20]
26	Себациновая кислота, $\omega$ -аминопеларгоновая кислота, гексаметилендиамин	[1, 20]
27	Себациновая кислота, 11-аминоундекановая кислота, гексаметилендиамин	[1, 20]
28	$\epsilon$ -Капролактam, $\omega$ -аминоэнантовая кислота	[1, 20, 25]
29	$\epsilon$ -Капролактam, $\omega$ -аминопеларгоновая кислота	[1, 20]
30	Адипиновая кислота, <i>транс</i> -1,4-диаминоциклогексан, гексаметилендиамин	[26]
31	$\epsilon$ -Капролактam, адипиновая кислота, <i>транс</i> -1,4-диаминоциклогексан	[26]

Таблица IX (продолжение)

Номер систе- мы	Смесь	Литература
32	11-Аминоундекановая кислота, $\omega$ -метиламиноундекановая кислота	[27]
33	Фенилаланин, лейцин	[28—30]
34	Себациновая кислота, пимелиновая кислота, гексаметилендиамин	[1, 3]
35	Себациновая кислота, $m$ -фенилендиамин, гексаметилендиамин	[1, 2, 21]
36	$\alpha$ -Аминоизомасляная кислота, валин	[29]
37	Гликоколь, фенилаланин	[29]
38	Валин, фенилаланин	[29]
39	$\gamma$ -Метил- $l$ -глутамат, гликоколь	[29]
40	$\gamma$ -Метил- $l$ -глутамат, фенилаланин	[29]
41	Саркозин, фенилаланин	[29]
42	Лейцин, себациновая кислота, декаметилендиамин	[31]
43	<i>транс</i> -Гексагидротерефталевая кислота, $\epsilon$ -аминокапроновая кислота, 1,4-гексагидроксилендиамин	[32]
44	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, триглицольдиамин	[33, 34]
45	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, тетраглицольдиамин	[34]
46	Пимелиновая кислота, гексаметилендиамин, лактон 4-меркаптогептандикарбоновой кислоты	[35]
47	1,4-Гексагидроксилендиамин, аминокептановая кислота, адипиновая кислота	[32, 36]
48	$\alpha$ -Аминоизомасляная кислота, фенилаланин	[28, 29, 37]
49	$\epsilon$ -Капролактam, тетрааминометилэтан	[38]
50	1,4-Гексагидроксилендиамин, терефталевая кислота, аминокептановая кислота	[39]
51	1,4-Гексагидроксилендиамин, $\epsilon$ -аминокапроновая кислота	[40]
52	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, 4,4'-диаминодифенилэтан	[41]
53	Адипиновая кислота, изофталевая кислота, гексаметилендиамин, $\epsilon$ -капролактam	[133]
54	$\epsilon$ -Капролактam, адипиновая кислота, гексаметилендиамин, кетопимелиновая кислота	[43]
55	$\epsilon$ -Капролактam, адипиновая кислота, тетраметилендиамин	[43]
56	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, 1,4-диаминоциклогексан	[44]
57	$\epsilon$ -Капролактam, адипиновая кислота, 1,4-диаминоциклогексан	[44]
58	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, 1,3-диметил-5,5-диаминоциклогексан	[44]
59	$\epsilon$ -Капролактam, адипиновая кислота, 1,3-диметил-5,5-диаминоциклогексан	[44]
60	Адипиновая кислота, себациновая кислота, гексаметилендиамин, $\epsilon$ -капролактam	[42]
61	$\epsilon$ -Аминокapриловая кислота, адипиновая кислота, гексаметилендиамин	[43]
62	Аминокapроновая кислота, себациновая кислота, пиперазин	[133]
63	$\epsilon$ -Капролактam, 3,6-эндотиленакапролактam	[45]
64	Себациновая кислота, $\omega$ -каприлактam, октаметилендиамин, 4,4'-диаминодициклогексилметан	[46]



Т а б л и ц а IX (продолжение)

Номер систе- мы	Смесь	Литература
65	Адипиновая кислота, $\omega$ -каприллактam, $\epsilon$ -капролактam, гексаметилендиамин	[47]
66	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, метилкапролактam	[48]
67	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, $\omega$ -аминоэнантовая кислота	[48]
68	$\epsilon$ -Капролактam, метилкапролактam	[49, 50]
69	Себацಿನовая кислота, N,N'-диметилгексаметилендиамин, гексаметилендиамин	[51]
70	Себацಿನовая кислота, N,N'-диэтилгексаметилендиамин, гексаметилендиамин	[51]
71	Себацಿನовая кислота, N,N'-диизобутилгексаметилендиамин, гексаметилендиамин	[51, 52]
72	Себацಿನовая кислота, N,N'-дибутилгексаметилендиамин, гексаметилендиамин	[51]
73	Себацಿನовая кислота, N-изобутилгексаметилендиамин, гексаметилендиамин	[51]
74	Полигексаметиленазелаинамид, полигексаметиленсебацинамид	[23, 24, 53]
75	Полигексаметиленадипинамид, поли- $\epsilon$ -капроамид	[24, 54]
76	Себацಿನовая кислота, декаметилендиамин, N-метилдекаметилендиамин	[55]
77	Себацಿನовая кислота, декаметилендиамин, N,N'-диметилдекаметилендиамин	[55]
78	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, декаметилендиамин	[10]
79	Себацಿನовая кислота, гексаметилендиамин, декаметилендиамин	[10]
80	Адипиновая кислота, декаметилендиамин, себацಿನовая кислота	[10]
81	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, декаметилендиамин	[10]
82	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, азелаиновая кислота, нонаметилендиамин	[10]
83	$\epsilon$ -Капролактam, терефталевая кислота, гексаметилендиамин	[15, 56, 57]
84	Адипиновая кислота, себацಿನовая кислота, 4,4'-диаминодифенилметан	[58]
85	m-Бензолдисульфамид-N,N'-ди-(пентаметиленкарбоновая) кислота, гексаметилендиамин, $\epsilon$ -капролактam	[59]
86	$\epsilon$ -Капролактam, 4,4'-диаминодифенил-3,3'-дикарбоновая кислота	[60]
87	Себацಿನовая кислота, декаметилендиамин, дитиосебацಿನовая кислота	[61]
88	Щавелевая кислота, гексаметилендиамин, N-метилди- $\omega$ -аминогексиламин	[62]
89	Себацಿನовая кислота, декаметилендиамин, 2,4-толуилендиамин	[63]
90	Адипиновая кислота, 4,4'-диаминодифенилметан, N,N'-диметил-4,4'-диаминодифенилметан	[64]
91	Азелаиновая кислота, 4,4'-диаминодифенилметан, N,N'-диметил-4,4'-диаминодифенилметан	[64]
92	Себацಿನовая кислота, 4,4'-диаминодифенилметан, N,N'-диметил-4,4'-диаминодифенилметан	[64]
93	Адипиновая кислота, 4,4'-диаминодифенилметан, N,N'-диэтил-4,4'-диаминодифенилметан	[64]
94	Азелаиновая кислота, 4,4'-диаминодифенилметан, N,N'-диэтил-4,4'-диаминодифенилметан	[64]

Т а б л и ц а IX (продолжение)

Номер систе- мы	Смесь	Литература
95	Себациновая кислота, 4,4'-диаминодифенилметан, N,N'-диэтил-4,4'-диаминодифенилметан	[64]
96	Адипиновая кислота, N,N'-диэтилолгексаметилендиамин, <i>ε</i> -капролактам	[65]
97	Себациновая кислота, N,N'-диэтилолгексаметилендиамин, <i>ε</i> -капролактам	[65]
98	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, <i>п</i> -ксилилендиамин	[66]
99	Пимелиновая кислота, пентаметилендиамин, щавелевая кислота	[67]
100	Адипиновая кислота, тетраметилендиамин, себациновая кислота, гексаметилендиамин	[52, 68]
101	Адипиновая кислота, гептаметилендиамин, терефталевая кислота, бис-(γ-аминопропиловый) эфир	[69]
102	Адипиновая кислота, бис-(γ-аминопропиловый) эфир, гептаметилендиамин	[69]
103	Терефталевая кислота, гептаметилендиамин, бис-(γ-аминопропиловый) эфир	[69]
104	Адипиновая кислота, пентаметилендиамин, пимелиновая кислота	[67]
105	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, себациновая кислота, декаметилендиамин	[70]
106	<i>ε</i> -Капролактам, <i>п</i> -фенилендипропионовая кислота, гексаметилендиамин	[71]
107	<i>ε</i> -Капролактам, адипиновая кислота, тетраметилендиамин	[72, 73]
108	Тетрагидрофуран-2,5-дипропионовая кислота, гексаметилендиамин, адипиновая кислота	[74—76]
109	Тетрагидрофуран-2,5-дипропионовая кислота, гексаметилендиамин, азелаиновая кислота	[74—76]
110	Адипиновая кислота, 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан, N,N'-дипропил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан	[77, 78]
111	Адипиновая кислота, 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан, N,N'-дибутил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан	[77, 78]
112	Адипиновая кислота, 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан, N,N'-диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан	[77, 78]
113	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, себациновая кислота, 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан	[79]
114	<i>ε</i> -Капролактам, себациновая кислота, 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан	[79]
115	Адипиновая кислота, <i>цис</i> -1,4-гексагидроксилилендиамин, <i>транс</i> -1,4-гексагидроксилилендиамин	[66]
116	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, терефталевая кислота	[80]
117	Себациновая кислота, гексаметилендиамин, <i>п</i> -ксилилендиамин	[80—82]
118	Себациновая кислота, декаметилендиамин, <i>п</i> -ксилилендиамин	[80, 82]
119	Адипиновая кислота, декаметилендиамин, декандикарбоновая кислота, тетраметилендиамин	[80]
120	Декаметилендикарбоновая кислота, декаметилендиамин, ω-аминоундекановая кислота	[80]
121	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, изофталевая кислота	[83, 84]
122	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, <i>цис</i> -1,3-диаминоциклогексан	[85]
123	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, <i>транс</i> -1,3-диаминоциклогексан	[85]

Т а б л и ц а X I ( п р о д о л ж е н и е )

Номер систе- мы	Смесь	Литература
124	Адипиновая кислота, <i>цис</i> -1,3-диаминоциклогексан, <i>транс</i> -1,3-диаминоциклогексан	[85]
125	Азелаиновая кислота, <i>цис</i> -1,3-диаминоциклогексан, <i>транс</i> -1,3-диаминоциклогексан	[85]
126	$\epsilon$ -Капролактam, щавелевая кислота, гексаметилендиамин	[86]
127	Тетраметилдикарбоксиэтилсилоксан, гексаметилендиамин, тетра-этилдикарбоксиэтилсилоксан	[87]
128	Тетраметилдикарбоксиэтилсилоксан, гексаметилендиамин, диметилдиэтилдикарбоксиэтилсилоксан	[87]
129	Тетраметилдикарбоксиэтилсилоксан, гексаметилендиамин, адипиновая кислота	[87]
130	Тиодивалериановая кислота, гексаметилендиамин, адипиновая кислота	[88]
131	Тиодивалериановая кислота, гексаметилендиамин, азелаиновая кислота	[88]
132	Тиодивалериановая кислота, гексаметилендиамин, себациновая кислота	[88]
133	Тиодивалериановая кислота, гексаметилендиамин, $\epsilon$ -капролактam	[88]
134	Сульфонилдивалериановая кислота, гексаметилендиамин, адипиновая кислота	[88]
135	Сульфонилдивалериановая кислота, гексаметилендиамин, азелаиновая кислота	[88]
136	Сульфонилдивалериановая кислота, гексаметилендиамин, себациновая кислота	[88]
137	Сульфонилдивалериановая кислота, гексаметилендиамин, $\epsilon$ -капролактam	[88]
138	Сульфонилдивалериановая кислота, $\frac{1}{2}$ гексаметилендиамин, тиодивалериановая кислота	[88]
139	Окись <i>бис</i> -( <i>n</i> -карбоксифенил)фенилфосфина, $\frac{1}{2}$ гексаметилендиамин, адипиновая кислота	[89, 90]
140	Окись <i>бис</i> -( <i>n</i> -карбоксифенил)фенилфосфина, гексаметилендиамин, азелаиновая кислота	[89]
141	Окись <i>бис</i> -( <i>n</i> -карбоксифенил)фенилфосфина, гексаметилендиамин, себациновая кислота	[89]
142	Окись <i>бис</i> -( <i>n</i> -карбоксифенил)фенилфосфина, гексаметилендиамин, $\epsilon$ -капролактam	[89, 90]
143	Окись <i>бис</i> -( <i>n</i> -карбоксифенил)фенилфосфина, гексаметилендиамин, окись <i>бис</i> -( <i>n</i> -карбоксифенил)метилфосфина	[89]
144	Окись <i>бис</i> -( <i>n</i> -карбоксифенил)метилфосфина, гексаметилендиамин, адипиновая кислота	[89]
145	Окись <i>бис</i> -( <i>n</i> -карбоксифенил)метилфосфина, гексаметилендиамин, азелаиновая кислота	[89]
146	Окись <i>бис</i> -( <i>n</i> -карбоксифенил)метилфосфина, гексаметилендиамин, себациновая кислота	[89]
147	Окись <i>бис</i> -( <i>n</i> -карбоксифенил)метилфосфина, гексаметилендиамин, $\epsilon$ -капролактam	[89]
148	Адипиновая кислота, <i>бис</i> -( $\gamma$ -аминопропиловый) эфир, гептаметилендиамин	[68]
149	Терефталевая кислота, <i>бис</i> -( $\gamma$ -аминопропиловый) эфир, гептаметилендиамин	[68]

Таблица IX (продолжение)

Номер системы	Смесь	Литература
150	Адипиновая кислота, бис-(γ-аминопропиловый) эфир, терефталевая кислота, гексаметилендиамин	[68]
151	Адипиновая кислота, бис-(γ-аминопропиловый) эфир, терефталевая кислота	[90]
152	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, гексагидроизофталевая кислота	[91]
153	ε-Капролактam, гексагидроизофталевая кислота, гексаметилендиамин	[91]
154	ε-Капролактam, этил-ε-капролактam	[92]
155	Терефталевая кислота, гексаметилендиамин, гликоколь	[93]
156	Терефталевая кислота, гексаметилендиамин, лейцин	[93]
157	Себаценовая кислота, гексаметилендиамин, гликоколь	[93]
158	Адипиновая кислота, m-ксилилендиамин, n-ксилилендиамин	[27, 94]
159	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, азелаиновая кислота, себаценовая кислота	[2, 95, 96]
160	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, азелаиновая кислота, ε-капролактam	[2, 8, 95, 96]
161	Азелаиновая кислота, гексаметилендиамин, себаценовая кислота, ε-капролактam	[2, 8, 23, 96]
162	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, азелаиновая кислота, ω-аминоэнантовая кислота	[96, 97]
163	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, себаценовая кислота, ω-аминоэнантовая кислота	[96, 97]
164	Себаценовая кислота, гексаметилендиамин, азелаиновая кислота, ω-аминоэнантовая кислота	[96, 97]
165	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, ε-капролактam, ω-аминоэнантовая кислота	[96, 97]
166	Себаценовая кислота, гексаметилендиамин, ε-капролактam, ω-аминоэнантовая кислота	[96, 97]
167	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, ε-капролактam, ω-аминопеларгоновая кислота	[96, 97]
168	Себаценовая кислота, гексаметилендиамин, азелаиновая кислота, 11-аминоундекановая кислота	[96, 97]
169	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, ε-капролактam, ω-аминоундекановая кислота	[96, 97]
170	Себаценовая кислота, n-ксилилендиамин, транс-1,4-гексагидроксилилендиамин	[66]
171	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, ε-капролактam, 4,4'-диаминодициклогексилметан	[43, 98—100]
172	Адипиновая кислота, диэтилентриамин, дифенилолпропандиуксусная кислота	[101]
173	Себаценовая кислота, N,N'-диизобутилгексаметилендиамин, N-изобутилгексаметилендиамин, гексаметилендиамин	[51]
174	Азелаиновая кислота, N,N'-диизобутилгексаметилендиамин, N-изобутилгексаметилендиамин, гексаметилендиамин	[51]
175	Пробковая кислота, N,N'-диизобутилгексаметилендиамин, N-изобутилгексаметилендиамин, гексаметилендиамин	[51]
176	Пимелиновая кислота, N,N'-диизобутилгексаметилендиамин, N-изобутилгексаметилендиамин, гексаметилендиамин	[51]
177	Адипиновая кислота, N,N'-диизобутилгексаметилендиамин, N-изобутилгексаметилендиамин, гексаметилендиамин	[51, 52]

Т а б л и ц а IX (продолжение)

Номер систе- мы	Смесь	Литература
178	Пробковая кислота, N,N'-диизобутилгексаметилендиамин, N-изобутилгексаметилендиамин, азелаиновая кислота, себациновая кислота, гексаметилендиамин	[51]
179	Полигексаметиленадипинамид, полигексаметиленазелаинамид, поли-ε-капроламид	[23, 53, 102]
180	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, себациновая кислота, ε-капролактam	[13, 95, 103]
181	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, азелаиновая кислота, ω-аминопеларгоновая кислота	[97]
182	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, азелаиновая кислота, 11-аминоундекановая кислота	[97]
183	Себациновая кислота, гексаметилендиамин, азелаиновая кислота, ω-аминопеларгоновая кислота	[97]
184	Янтарная кислота, гексаметилендиамин, адипиновая кислота, себациновая кислота	[95]
185	Янтарная кислота, гексаметилендиамин, адипиновая кислота, азелаиновая кислота	[95]
186	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, ε-капролактam, циклогександиуксусная кислота	[104]
187	ε-Капролактam, адипиновая кислота, гексаметилендиамин, кетопимелиновая кислота	[105, 106]
188	ε-Капролактam, адипиновая кислота, гексаметилендиамин, декандикарбоновая кислота, ω-аминоундекановая кислота	[107]
189	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, ε-капролактam, 4,4'-диаминодициклогексилметан	[99, 100, 108, 109]
190	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, ε-капролактam, 4,4'-диаминоциклогексилэтан	[108]
191	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, пентаметилендиамин, ε-капролактam	[110]
192	ε-Капролактam, адипиновая кислота, гексаметилендиамин, n-фенилендипропановая кислота	[111]
193	Себациновая кислота, этилендиамин, адипиновая кислота, гексаметилендиамин, ε-капролактam	[112]
194	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, себациновая кислота, нафталин-1,4-дикарбоновая кислота	[113]
195	ω-Аминоундекановая кислота, триозин	[114]
196	Тетраметилен-бис-(ω-аминопропиловый) эфир, диметилосалат, ундекаметилендиамин	[115]
197	1,6-Гексаметилен-бис-сукцинимид, адипиновая кислота, гексаметилендиамин	[116]
198	Ундекаметилендиамин, диметилосалат, 3-изобутил-1,6-диаминогексан	[115]
199	ε-Капролактam, дихлорид 1,2-фенилендиамин-4-карбоновой кислоты	[117]
200	Гексаметилентетрамин, адипиновая кислота, 1,2-бис-(γ-аминопропил)этан	[118]
201	Полигексаметиленадипинамид, полигексаметиленизофталамид	[119]
202	ε-Амиокапронитрил, адипиновая кислота, гексаметилендиамин	[118]
203	Гексаметилентетрамин, адипиновая кислота, 1,2-бис-(β-карбокситокс)этан	[118]
204	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, N,N'-бис-(этилол)-тетраметилендиамин, ε-капролактam	[120]

Т а б л и ц а IX (продолжение)

Номер систе- мы	Смесь	Литература
205	Сульфонилдивалериановая кислота, гексаметилендиамин, адипиновая кислота, себацಿನовая кислота	[88]
206	Сульфонилдивалериановая кислота, гексаметилендиамин, адипиновая кислота, азелаиновая кислота	[88]
207	Сульфонилдивалериановая кислота, гексаметилендиамин, себацಿನовая кислота, азелаиновая кислота	[88]
208	Сульфонилдивалериановая кислота, гексаметилендиамин, адипиновая кислота, $\epsilon$ -капролактамы	[88]
209	Сульфонилдивалериановая кислота, гексаметилендиамин, азелаиновая кислота, $\epsilon$ -капролактамы	[88]
210	Окись <i>бис</i> -( <i>n</i> -карбоксифенил)метилфосфина, гексаметилендиамин, адипиновая кислота, азелаиновая кислота	[89]
211	Окись <i>бис</i> -( <i>n</i> -карбоксифенил)метилфосфина, гексаметилендиамин, адипиновая кислота, $\epsilon$ -капролактамы	[89]
212	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, азелаиновая кислота, себацಿನовая кислота, $\epsilon$ -капролактамы	[2, 95, 96]
213	$\epsilon$ -Капролактамы, себацಿನовая кислота, гексаметилендиамин, адипиновая кислота, окисленная олеиновая кислота	[121]
214	Себацಿನовая кислота, гексаметилендиамин, <i>транс</i> -1,4-гексагидроксилдиамин	[66]
215	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, $\epsilon$ -капролактамы, 4,4'-ди-(аминоциклогексил)метан	[122]
216	Пимелиновая кислота, <i>n</i> -ксилилендиамин, <i>транс</i> -1,4-циклогексаксилдиамин	[66]
217	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, себацಿನовая кислота, $\epsilon$ -капролактамы, <i>m</i> -фенилендиамин	[2, 21]
218	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, себацಿನовая кислота, $\epsilon$ -капролактамы, <i>m</i> -фенилендиамин	[2, 21]
219	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, янтарная кислота, $\epsilon$ -капролактамы, кетопимелиновая кислота	[123]
220	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, себацಿನовая кислота, $\epsilon$ -капролактамы, $\omega$ -аминононановая кислота, уретан-N-дипеларгоновая кислота	[112]
221	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, себацಿನовая кислота, $\epsilon$ -капролактамы, $\omega$ -аминононановая кислота, уретан-N-дипеларгоновая кислота, этилендиамин	[112]
222	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, себацಿನовая кислота, этилендиамин, $\omega$ -аминононановая кислота, $\epsilon$ -капролактамы, ксиленол	[112]
223	Лейцин, <i>d,l</i> - $\beta$ -фенилаланин	[124]
224	$\epsilon$ -Капролактамы, адипиновая кислота, <i>бис</i> -( $\gamma$ -аминопропиловый) эфир этиленгликоля	[125]
225	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, <i>бис</i> -( $\gamma$ -аминопропиловый) эфир этиленгликоля	[125]
226	Полигексаметиленадипинамид, полигексаметиленсебацинамид	[126]
227	Лейцин, себацಿನовая кислота, гексаметилендиамин	[93]
228	Лейцин, гексаметилендиамин, диметилтерефталат	[93]
229	Себацಿನовая кислота, гексаметилендиамин, <i>m</i> -фенилендиамин	[2]
230	Гексаметилендиамин, адипиновая кислота, себацಿನовая кислота, пиперазин	[127, 132, 133]
231	Гексаметилендиамин, себацಿನовая кислота, пиперазин	[127]

Т а б л и ц а IX (продолжение)

Номер систе- мы	Смесь	Литература
232	Гексаметилендиамин, адипиновая кислота, 1-метилпирролидин-2,5-ди-β-пропионовая кислота	[128]
233	Гексаметилендиамин, азелаиновая кислота, 1-метилпирролидин-2,5-ди-β-пропионовая кислота	[128]
234	Гексаметилендиамин, себацಿನовая кислота, азелаиновая кислота	[128]
235	Гексаметилендиамин, себацಿನовая кислота, 1-метилпирролидин-2,5-ди-β-пропионовая кислота	[128]
236	Лизин, глицин	[129]
237	Лизин, аланин	[129]
238	Лизин, глутаминовая кислота	[129]
239	Лизин, аспаргиновая кислота	[129]
240	Лизин, ε-капролактam	[129]
241	Лизин, янтарная кислота	[129]
242	Лизин, терефталевая кислота	[129]
243	Гексаметилендиамин, диэтилентриамин, адипиновая кислота	[130]
244	Додекандикарбоновая кислота, <i>n</i> -ксилилендиамин, <i>транс</i> -1,4-гексагидроксилилендиамин	[66]
245	Гексаметилендиамин, адипиновая кислота, терефталевая кислота	[131]
246	Гептаметилендиамин, адипиновая кислота, терефталевая кислота	[131]
247	Октаметилендиамин, адипиновая кислота, терефталевая кислота	[131]
248	Нонаметилендиамин, адипиновая кислота, терефталевая кислота	[131]
249	Декаметилендиамин, адипиновая кислота, терефталевая кислота	[131]
250	Ундекаметилендиамин, адипиновая кислота, терефталевая кислота	[131]
251	Додекаметилендиамин, адипиновая кислота, терефталевая кислота	[131]
252	<i>m</i> -Ксилилендиамин, адипиновая кислота, терефталевая кислота	[131]
253	4,4-Диметил-1,7-гептаметилендиамин, адипиновая кислота, терефталевая кислота	[131]
254	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, <i>m</i> -ксилилендиамин	[42]
255	Гексаметилендиамин, себацಿನовая кислота, пиперазин	[132, 133]
256	ε-Аминокапроновая кислота, поликарбоновые кислоты	[12]
257	11-Аминоундекановая кислота, 11-этиламиноундекановая кислота	[27]
258	11-Аминоундекановая кислота, 11-пропиламиноундекановая кислота	[27]
259	Себацಿನовая кислота, гексаметилендиамин, <i>N</i> -изобутилгексаметилендиамин, <i>N,N'</i> -диизобутилгексаметилендиамин	[51]
260	Себацಿನовая кислота, <i>N,N'</i> -добензилгексаметилендиамин, гексаметилендиамин	[51]
261	Полигексаметиленсебацинат, гексаметилендиамин	[44]
262	<i>n</i> -Аминометилбензойная кислота, ε-капролактam	[134]
263	<i>N</i> -Аллиламино-11-ундекановая кислота, 11-аминоундекановая кислота	[135]
264	1,4-Аминометилциклогексанкарбоновая кислота, ε-капролактam	[136]
265	Оксалил- <i>бис</i> -ε-аминокапроновая кислота, гексаметилендиамин	[137]
266	ε-Аминокапроновая кислота, 11-аминоундекановая кислота	[138]

Т а б л и ц а IX (окончание)

Номер систе- мы	Смесь	Литература
267	Пиридин-2,5-дикарбоновая кислота, адипиновая кислота, гексаметилендиамин	[139, 140]
268	Дициклогексиладипиновая кислота, себациновая кислота, гексаметилендиамин	[141]
269	Адипиновая кислота, N,N'-ди-(γ-аминопропил)пиперазин, гексаметилендиамин	[142]
270	2,5-Диметиламинопиридин, адипиновая кислота, гексаметилендиамин	[143]
271	m-Ксилилендиамин, адипиновая кислота, <i>транс</i> -гексагидротерефталевая кислота	[81]
272	p-Ксилилендиамин, m-ксилилендиамин, 1,4-гексагидроксилилендиамин, адипиновая кислота	[81]
273	<i>транс</i> -Гексагидротерефталевая кислота, себациновая кислота, гексаметилендиамин	[144]
274	<i>транс</i> -Гексагидротерефталевая кислота, адипиновая кислота, гексаметилендиамин	[144]
275	Адипиновая кислота, <i>транс</i> -гексагидротерефталевая кислота, 2-метилпентаметилендиамин	[144]
276	Адипиновая кислота, <i>транс</i> -гексагидротерефталевая кислота, 1,4-гексагидроксилилендиамин	[144]
277	Адипиновая кислота, азелаиновая кислота, гексаметилендиамин, N,N'-диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан	[145]
278	Адипиновая кислота, себациновая кислота, гексаметилендиамин, N,N'-диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан	[145]
279	Азелаиновая кислота, N,N'-диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан, ε-капролактam	[145]
280	Себациновая кислота, N,N'-диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан, ε-капролактam	[145]
281	2-Метилгексаметилендиамин, 3-метилгексаметилендиамин, щавелевая кислота	[146]
282	Октаметилендиамин, α-этилпропковая кислота, α,α'-диэтиладипиновая кислота	[147]
283	Азелаиновая кислота, 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан, N,N'-диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан	[148]
284	Себациновая кислота, 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан, N,N'-диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан	[148]
285	Пиридин-2,5-дикарбоновая кислота, адипиновая кислота, гексаметилендиамин	[149—151]
286	Пиридин-2,5-дикарбоновая кислота, адипиновая кислота, тетраметилендиамин	[152, 153]
287	Азелаиновая кислота, ε-капролактam	[154]
288	Адипиновая кислота, бензидин, ε-капролактam	[155]
289	Азелаиновая кислота, адипиновая кислота, гексаметилендиамин, 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан	[156]
290	Азелаиновая кислота, ε-капролактam, 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан	[156]
291	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, ε-капролактam, α-этил-ε-капролактam	[157]
292	ε-Аминокапроновая кислота, 1,4-аминометилбензойная кислота	[158]
293	Адипиновая кислота, гексаметилендиамин, p-ксилилендиамин	[42]



# ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. ДАН СССР, 103, 623 (1955).
2. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 344.
3. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 934.
4. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 163.
5. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 756.
6. В. М. Харитонов, Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1136; 1958, 115.
7. E. Katchalski, V. Shalitin, M. Gehatia. J. Am. Chem. Soc., 77, 1925 (1955).
8. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. А. Макаркин. Высокомол. соед., 1, 343 (1959).
9. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 372.
10. W. O. Baker, C. S. Fuller. J. Am. Chem. Soc., 64, 2399 (1942).
11. Англ. пат. 742713 (1956); РЖХим, 1959, 48074П.
12. Англ. пат. 634172 (1950); С. А., 46, 5362 (1952).
13. W. E. Catlin, E. P. Czerwin, R. H. Wiley. J. Polymer Science, 2, 412 (1959).
14. F. Stasthy. Kunststoffe, 40, 273 (1950).
15. H. Ludewig. Faserforsch. u. Textiltechnik, 6, 277 (1955).
16. S. Söpperskög. Acta chem. Scand., 10, 113 (1956).
17. H. Batzer, A. Möschle. Makromol. Chem., 22, 195 (1957).
18. Я. А. Харит, А. С. Шпитальный, М. А. Соколовский. ЖПХ, 36, 467 (1963).
19. В. М. Харитонов, А. И. Лебедева, Г. В. Хаританова. Хим. волокна, № 3, 13 (1960).
20. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 98.
21. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 551.
22. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, С. В. Макарова. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 23, М., «Сов. наука», 1956, стр. 100.
23. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. ДАН СССР, 97, 675 (1954).
24. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Лу И-нань. Высокомол. соед., 2, 984 (1960).
25. Г. И. Кудрявцев, Т. И. Шейн, Б. А. Батикьян. Хим. пром., № 3, 29 (1958).
26. M. Watanabe. Chem. High. Polymers (Japan), 7, 34 (1950).
27. R. Aéliou. Ann. Chim., 3, 5 (1948).
28. D. Coleman, A. C. Farthing. J. Chem. Soc., 1950, 3218.
29. W. E. Hanby, S. G. Waley, J. Watson. J. Chem. Soc., 1950, 3009.
30. R. B. Woodward, C. H. Schramm. J. Am. Chem. Soc., 69, 1551 (1947).
31. Амер. пат. 2298388 (1943); С. А., 37, 977 (1943).
32. Амер. пат. 2985628 (1961); РЖХим, 1962, 22П377.
33. Англ. пат. 376929 (1932); С. А., 27, 4111 (1933).
34. Амер. пат. 2359867 (1944); С. А., 39, 1573 (1945).
35. Амер. пат. 2389628 (1945); С. А., 40, 1044 (1946).
36. Амер. пат. 2985627 (1961); РЖХим, 1962, 22П376.
37. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова, Мажуй-жань. Высокомол. соед., 2, 1287 (1960).
38. Амер. пат. 2615865 (1952); С. А., 47, 6668 (1953).
39. Амер. пат. 2985626 (1961).
40. Амер. пат. 2916476 (1959); РЖХим, 1961, 9П374.
41. Амер. пат. 2451695 (1948); С. А., 43, 2818 (1949).
42. С. Р. Рафигов, Б. А. Жубанов, К. З. Гумаргалиева. Высокомол. соед., 4, 414 (1962).
43. Пат. ФРГ 956989 (1957); РЖХим, 1959, 21585П; Mod. Plast., 25, 148 (1948).
44. K. Noshino. Bull. Chem. Soc. Japan, 19, 153 (1944).
45. Швед. пат. 280367 (1952); С. А., 47, 351 (1953).
46. Япон. пат. 3398 (1960); РЖХим, 1962, 1П302.
47. Пат. ФРГ 958869 (1957); РЖХим, 1959, 13768П.
48. Япон. пат. 173482 (1946); С. А., 46, 3327 (1952).
49. P. Schlack, K. Kunz. Fasern aus Polyamiden. Ence — Verlag, Stuttgart, 1952, S. 658.
50. H. Staudinger, H. Schnell. Makromol. Chem., 1, 44 (1947).
51. E. L. Wittbecker, R. C. Houtz, W. W. Watkins. Ind. Eng. Chem., 40, 875 (1948).
52. W. Sorenson, I. W. Campbell. Preparative Methods of Polymer Chemistry. New York — London. Interscience, 1961.
53. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 563.
54. Я. Э. Бернадская, Г. И. Кудрявцев. Искусственное волокно, сб. 3, М., Гизлегпром., 1952, стр. 88.
55. B. S. Biggs, C. J. Frosch, R. H. Erikson. Ind. Eng. Chem., 38, 1016 (1946).
56. Пат. ГДР 3161 (1953); РЖХим, 1956, 56156.
57. Пат. ФРГ 929151 (1955); РЖХим, 1956, 66644.
58. Англ. пат. 760025 (1959); РЖХим, 1959, 59153П.
59. М. Н. Богданов, Ф. М. Мандросова, Т. В. Кравченко. Высокомол. соед., 7, 873 (1963).
60. Пат. ГДР 8312 (1954); РЖХим, 1956, 27223.
61. Пат. ГДР 5372 (1954); РЖХим, 1955, 47588.

62. Пат. ФРГ 929579 (1955); РЖХим, 1956, 63220.
63. Пат. ГДР 2720 (1953); РЖХим, 1956, 49018.
64. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Э. А. Краснянская. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 626.
65. Пат. ФРГ 917273 (1954); РЖХим, 1956, 20804.
66. A. Bell, J. G. Smith, C. J. Kibler. J. Polymer Science, 3A, 19 (1965).
67. Пат. ГДР 5364 (1954); РЖХим, 1956, 41319.
68. F. B. Cramer, R. G. Veaman. J. Polymer Science, 21, 237 (1956).
69. R. G. Veaman, F. B. Cramer. J. Polymer Science, 21, 223 (1956).
70. Пат. ГДР 3624 (1954); РЖХим, 1955, 47585.
71. Пат. ГДР 3529 (1953); РЖХим, 1956, 30975.
72. Пат. ГДР 3620 (1954); РЖХим, 1955, 15394.
73. Пат. ГДР 3628 (1954); РЖХим, 1955, 33386.
74. Y. Hashihata, I. Naushii. Makromol. Chem., 13, 201 (1954).
75. I. Naushii, Y. Hashihata. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 59, 104 (1954).
76. K. Hashihata, I. Naushii. Makromol. Chem. 17, 43 (1955).
77. М. А. Аскаров. Диссертация. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1956.
78. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, М. А. Аскаров. Научн. докл. высшей школы. Химия и химич. технол., № 1, 159 (1959).
79. М. А. Аскаров, А. Б. Кучкарев, В. М. Чеботарева. Узб. хим. ж., № 5, 64 (1958).
80. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак. Высокомол. соед., 1, 287 (1959).
81. Амер. пат. 2916475 (1959); РЖХим, 1961, 9П375.
82. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Э. А. Краснянская. Высокомол. соед., 1, 495 (1959).
83. M. Guipot. Ann. Chim., 5, 1105 (1960).
84. Англ. пат. 830676 (1960); РЖХим, 1961, 21П103.
85. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, З. В. Романова. Высокомол. соед., 1, 518 (1959).
86. Амер. пат. 2756257 (1956); РЖХим, 1958, 38132.
87. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Д. Н. Андреев, Э. В. Кухарская. Высокомол. соед., 1, 489 (1959).
88. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак. Высокомол. соед., 1, 293 (1959).
89. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Л. В. Козлов, В. В. Курашев. Высокомол. соед., 1, 677 (1959).
90. J. Iwakura, M. Sakamoto. J. Polymer Science, 47, 277 (1960).
91. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. Ф. Петрова. Высокомол. соед., 1, 349 (1959).
92. F. Somló, G. Lemetre, U. Giolotti, A. Marabini, S. Pierucci. Chim. e Ind., 39, 905 (1957).
93. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Л. В. Козлов. Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 535.
94. A. J. Hall. Fibres, 18, 402, 416 (1957).
95. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 558.
96. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак. ДАН СССР, 103, 843 (1955).
97. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Т. А. Дикарева. Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 108.
98. G. M. Kline. Mod. Plast., 23, 152A (1945).
99. M. Clasper, J. Haslam, E. F. Mooney. Analyst, 80, 812 (1955).
100. A. E. Barkdoll, H. W. Gray, W. Kirk, jr., D. C. Pease, R. S. Schreider. J. Am. Chem. Soc., 75, 1238 (1953).
101. Амер. пат. 2149273 (1939); С. А., 33, 4348 (1939).
102. B. Chauvel. Kurzmitteilungen. Symposium über Makromoleküle in Wiessbaden, Sektion IV, Vortrag IV B. 7. Verlag Chemie, GmbH., Weinheim, Bergstr., 1959.
103. Франц. пат. 1084702 (1955); РЖХим, 1957, 39344.
104. Пат. ФРГ 894769 (1953); РЖХим, 1955, 50548.
105. Пат. ФРГ 869866 (1953); РЖХим, 1956, 8235.
106. Пат. ФРГ 1036009 (1953); РЖХим, 1955, 44808.
107. Пат. ГДР 4995 (1954); РЖХим, 1956, 48795.
108. Пат. ФРГ 896113 (1953); РЖХим, 1956, 5285.
109. Пат. ФРГ 932203 (1956); РЖХим, 1956, 59740.
110. Пат. ФРГ 895375 (1953); РЖХим, 1956, 30725.
111. Пат. ФРГ 895977 (1953); РЖХим, 1956, 5283.
112. Пат. ФРГ 898965 (1953); РЖХим, 1956, 48797.
113. Пат. ГДР 2322 (1953); РЖХим, 1956, 27222.
114. E. Katchalski, M. Sela, R. Spanier. Bull. Res. Council. Israel, 3, 446 (1954).
115. Пат. ФРГ 924536 (1955); РЖХим, 1957, 46431.
116. Пат. ФРГ 927292 (1955); РЖХим, 1957, 35936.
117. Пат. ФРГ 765157; РЖХим, 1958, 75748.
118. Y. Kawakatsu, E. Imoto. J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 59, 1217 (1959).
119. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. А. Макаркин. Высокомол. соед., 1, 500 (1959).
120. Англ. пат. 724236 (1955); РЖХим, 1958, 13024.
121. Англ. пат. 557514 (1943); С. А., 39, 3464 (1945).
122. H. Hopff, A. Müller, F. Wenger. Die Polyamide. Springer — Verlag, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1954, S. 57.

123. H. H o p f f, A. M ü l l e r, F. W e n g e r. Die Polyamide. Springer — Verlag, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1954, S. 56.
124. Англ. пат. 690341 (1953); РЖХим, 1954, 31749.
125. В. В. К о р ш а к, Г. Н. Ч е л н о к о в а. Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 103.
126. C. W. A y e r s. J. Appl. Chem., 4, 444 (1954).
127. Kunststoffe, 49, 438 (1959).
128. J. I w a k u r a, K. H a y a s h i. Makromol. Chem., 36, 178 (1960).
129. K. H a r a d a. Bull. Chem. Soc., Japan, 32, 1007 (1959).
130. W. H. S a r o t h e r s. Амер. пат. 2149273 (1937).
131. A. J. Y u, K. D. E v a u s. J. Polymer Science, 42, 249 (1960).
132. М. М. Е р с т е i n, C. W. H a m i l t o n. Mod. Plast., 37, 142 (1960).
133. C. W. H a m i l t o n, М. М. Е р с т е i n. Mod. Plast., 36, 150 (1959).
134. Амер. пат. 2868769 (1959); РЖХим, 1960, 45053П.
135. Пат. ФРГ 1186236 (1959); РЖХим, 1961, 111П83.
136. Амер. пат. 2910457 (1959); РЖХим, 1961, 4П415.
137. Пат. ГДР 751778 (1957); РЖХим, 1959, 44369.
138. H. Z a h n, W. P i e r e r. Makromol. Chem., 53, 103 (1962).
139. Япон. пат. 1842 (1960); РЖХим, 1962, 14П442.
140. А. О к а д а, J. К а т о, А. О д а i г а. Сэнъи когё\_сикэнсё кэнкю хококу, № 52, 1 (1960); РЖХим, 1961, 5П379.
141. Амер. пат. 2865894 (1958); РЖХим, 1960, 94661П.
142. Япон. пат. 17698 (1960); РЖХим, 1963, 14Т410.
143. М. М а р у о к а, К. И с а г а в а, Т. У р а с а к и. Кобунси кагаку, 19, № 201, 1 (1962); РЖХим, 1963, 13С120.
144. Амер. пат. 2965616 (1960); РЖХим, 1962, 4П537.
145. О. Я. Ф е д о т о в а, М. А. А с к а р о в, В. М. Ч е б о т а р е в а. Узб. хим. ж., № 1, 77 (1960).
146. Англ. пат. 781289 (1957); РЖХим, 1960, 20185П.
147. Амер. пат. 2953548 (1960); РЖХим, 1961, 21П242.
148. М. А. А с к а р о в, О. Я. Ф е д о т о в а, В. М. Ч е б о т а р е в а. Узб. хим. ж., № 3, 62 (1960).
149. А. О к а д а, И. И к о м а, Т. М у р о и. Юки госэй кагаку кёкайси, 16, 360 (1958); РЖХим, 1959, 73420.
150. А. О к а д а, И. И к о м а, Т. М у р о и. Сэнъи коге сикэнсё кэнкю хококу, № 49, 51 (1959); РЖХим, 1960, 79557.
151. А. О к а д а, С. У э д а, Т. М у р о и. Сэнъи коге сикэнсё кэнкю хококу, № 49, 55 (1959); РЖХим, 1960, 82325.
152. А. О к а д а, С. Э б и х а р а, Т. М у р о и. Сэнъи коге сикэнсё кэнкю хококу, № 49, 61 (1959); РЖХим, 1960, 86952.
153. А. О к а д а, С. У э д а, Т. М у р о и. Юки госэй кагаку кёкайси, 16, 416, 458 (1958); РЖХим, 1960, 11652.
154. Г. И. К у д р я в ц е в, Т. И. Ш е й н, Б. А. Б а т и к ь я н. Хим. пром., № 3, 157 (1958).
155. Амер. пат. 2893980 (1959); РЖХим, 1961, 10П166.
156. М. А. А с к а р о в, О. Я. Ф е д о т о в а, В. М. Ч е б о т а р е в а. ДАН УзССР, № 4, 29 (1960).
157. F. S o m l o, G. L e m e t r e, U. G i o l i t t i. Chim. e Ind., 39, 905 (1957); РЖХим, 1959, 25993.
158. Швейц. пат. 353173 (1961); РЖХим, 1962, 18П252.

Таблица X

## Вещества, на основе которых поликонденсацией получены полиамидоэфир

Вещество	Номера систем по табл. XI, в которые входит данное исходное вещество	Вещество	Номера систем по табл. XI, в которые входит данное исходное вещество
Адипиновая кислота	1—8, 11—14	Декаметилендиамин	59, 72, 82, 92, 103
Азелановая кислота	9	4, 4'-Дикарббуксидифенил-сульфон	39—41
<i>p</i> -Аминобензойная кислота	6	4, 4'-Дикарбэтоксидифенил-лид	40, 41, 43—47
<i>ε</i> -Аминокапроновая кислота	23—24	Диметиламинотерефталевая кислота	37
2-Амино-2-метил-1-пропанол	22	Диметиловый эфир N, N'-терефталонил-бис-аминовалериановой кислоты	114, 115
11-Амино-10-оксиундекановая кислота	25	Диметиловый эфир N, N'-терефталонил-бис-аминокапроновой кислоты	116, 117
11-Аминоундекановая кислота	25—27	Диметиловый эфир N, N'-терефталонил-бис-аминомасляной кислоты	113
$\omega$ -Аминоэнантовая кислота	42	Диметиловый эфир N, N'-терефталонил-бис-аминопеларгоновой кислоты	118, 119
N, N'-бис-( <i>p</i> -Карбалкоксібэнзоил)гексаметилендиамин	97—107	Диметиловый эфир N, N'-терефталонил-бис-аминопропионовой кислоты	111, 112
N, N'-бис-( <i>p</i> -Карбалкоксібэнзоил)пентаметилендиамин	87—96	Диметиловый эфир N, N'-терефталонил-бис-аминоуксусной кислоты	109, 110
N, N'-бис-( <i>p</i> -Карбалкоксібэнзоил)тетраметилендиамин	77—86	Диметилтерефталат	110, 111, 113, 114, 117, 119
N, N'-бис-( <i>p</i> -Карбалкоксібэнзоил)триметилендиамин	64—76	Ди-(3-оксиэтил)терефталат	42, 120
N, N'-бис-( <i>p</i> -Карбобуксидибэнзоил)этилендиамин	54—63	Додекаметиленгликоль	61, 74, 84, 94, 105
бис-[N-( <i>p</i> -Карбэтоксифенил)]адипинамид	48, 49	Изофталевая кислота	38
бис-[N-( <i>p</i> -Карбэтоксифенил)]азеланиамид	50—52	<i>p</i> -Ксиллендиамин	36
бис-[N-( <i>p</i> -Карбэтоксифенил)]себацинамид	52, 53	Малеиновая кислота	12, 13
бис-Оксипропиламид терефталевой кислоты	128, 139	Нонаметиленгликоль	58, 71, 81, 91, 102
бис-Оксиэтиламид адипиновой кислоты	19, 30	6-Оксинонандикарбоновая кислота	11
бис-Оксиэтиламид себацинавой кислоты	20	11-Оксундекановая кислота	27
бис-Оксиэтиламид терефталевой кислоты	127	11-(Оксиэтиламино)ундекановая кислота	26
бис-Оксиэтиламид янтарной кислоты	5	Октаметиленгликоль	57, 70, 80, 90, 101
Гексагидроксилиленгликоль	140	Пентаметиленгликоль	36, 40, 46, 54, 67, 77, 87, 98
Гексаметиленгликоль	17, 31, 33—35, 38, 41, 47, 49, 51, 53, 55, 68, 78, 88, 99, 108	Пентаметилендиамин	34
Гексаметилендиамин	2, 4, 11, 14, 16, 17, 35, 38, 108, 121	Полиамидоэфир терефталевой кислоты с пропанол-амином-1,3	133, 137
Гексаметилендикарбоновая кислота	24		
Гептаметиленгликоль	56, 69, 79, 89, 100		
Глицерин	2, 12		

Таблица X (окончание)

Вещество	Номера систем по табл. XI, в которые входит данное исходное вещество	Вещество	Номера систем по табл. XI, в которые входит данное исходное вещество
Полиарилат 2,2-бис-(4-окси-3-метилфенил)пропана и изофталевой кислоты	142	Полиэтиленсебацнат	121—124
Полиарилат 2,2-бис-(4-окси-фенил)пропана и изофталевой кислоты	141	Полиэтилентерефталат	127—133
Полиарилат 2,2-бис-(4-окси-фенил)пропана и себацिन-овой кислоты	143, 144	Пропаноламин-1,2	129
Полиарилат резорцина, полипропиленоксида и изофталевой кислоты	145	Пропаноламин-1,3	21, 28, 31
Поли(бутилен-1,4)терефталат	138	Себацिन-овая кислота	8—10, 15—23, 144
Полигексаметиленазелаин-амид	123, 130, 134	Терефталевая кислота	7, 23—37, 144
Полигексаметиленизофтал-амид	124, 126, 132, 136, 140, 144	Тетрадекаметиленгликоль	63, 76, 86, 96, 107
Полигексаметиленсебацин-амид	122, 125, 131, 135, 141, 145	Тетраметиленгликоль	39, 45, 48, 50, 52, 66
Полигексаметилентерефталат	139	Тридекаметиленгликоль	62, 75, 85, 95, 106
Поликапролактан	129	Триметиленгликоль	24, 44, 65
Полигексаметиленсебацнат	125, 126	Триметилендиамин	32, 33
Политетраметиленизофталат	137	Ундекаметиленгликоль	60, 73, 83, 93, 104
Полиэнантоамид	120	Этаноламин	1, 6—10, 12, 15, 16, 23, 144
Полиэтиленизофталат	134—136	Этиленгликоль	2—4, 13, 14, 37, 43, 64, 109—119
		Эгилендиамин	12, 13
		Янтарная кислота	10, 13

Т а б л и ц а X I

## Смеси исходных веществ, использованные в реакции полиамидоэтерификации

Номер систе- мы	Смесь	Литера- тура
1	Адипиновая кислота, этаноламин	[1—3, 28]
2	Адипиновая кислота, этиленгликоль, гексаметилендиамин, глицерин	[4]
3	Адипиновая кислота, этиленгликоль, бензидин	[5]
4	Адипиновая кислота, этиленгликоль, гексаметилендиамин	[6, 30]
5	Адипиновая кислота, этиленгликоль, бис-оксиэтиламид янтарной кислоты	[7]
6	Адипиновая кислота, <i>п</i> -аминобензойная кислота, этаноламин	[1]
7	Адипиновая кислота, терефталевая кислота, этаноламин	[7]
8	Адипиновая кислота, себациновая кислота, этаноламин	[31]
9	Азелаиновая кислота, себациновая кислота, этаноламин	[31]
10	Янтарная кислота, себациновая кислота, этаноламин	[31]
11	Адипиновая кислота, 6-оксинадикарбоновая кислота, гексаметилендиамин	[33]
12	Адипиновая кислота, малеиновая кислота, этаноламин, глицерин	[35]
13	Адипиновая кислота, янтарная кислота, малеиновая кислота, этилендиамин, этиленгликоль	[36]
14	Адипиновая кислота, диметилтерефталат, этиленгликоль, гексаметилендиамин	[6]
15	Себациновая кислота, этаноламин	[1, 2, 7, 8, 29]
16	Себациновая кислота, этаноламин, гексаметилендиамин	[9]
17	Себациновая кислота, гексаметиленгликоль, гексаметилендиамин	[34]
18	Себациновая кислота, бис-оксиэтиламид щавелевой кислоты	[7]
19	Себациновая кислота, бис-оксиэтиламид адипиновой кислоты	[7]
20	Себациновая кислота, бис-оксиэтиламид себациновой кислоты	[8]
21	Себациновая кислота, пропанолдиамин-1,3	[7]
22	Себациновая кислота, 2-амино-2-метил-1-пропанол	[1]
23	Себациновая кислота, этаноламин, $\epsilon$ -аминокапроновая кислота	[1, 10]
24	Гексадекаметилендикарбоновая кислота, $\epsilon$ -аминокапроновая кислота, триметиленгликоль	[14]
25	11-Аминоундекановая кислота, 11-амино-10-оксундекановая кислота	[32]
26	11-Аминоундекановая кислота, 11-(оксиэтиламино)ундекановая кислота	[32]
27	11-Аминоундекановая кислота, 11-оксундекановая кислота	[37]
28	Терефталевая кислота, пропаноламин-1,3	[7]
29	Терефталевая кислота, пропаноламин-1,2	[7]
30	Терефталевая кислота, бис-оксиэтиламид адипиновой кислоты	[7]
31	Терефталевая кислота, гексаметиленгликоль, пропаноламин-1,2	[11]
32	Терефталевая кислота, триметилендиамин, пентаметиленгликоль	[12]
33	Терефталевая кислота, триметилендиамин, гексаметиленгликоль	[12]
34	Терефталевая кислота, пентаметилендиамин, гексаметиленгликоль	[11]
35	Терефталевая кислота, гексаметилендиамин, гексаметиленгликоль	[12]
36	Терефталевая кислота, <i>п</i> -ксилилендиамин, пентаметиленгликоль	[12]
37	Терефталевая кислота, диметиламинотерефталевая кислота, этиленгликоль	[38]
38	Изофталевая кислота, гексаметилендиамин, гексаметиленгликоль	[13]

Таблица XI (продолжение)

Номер систе- мы	Смесь	Литерату- ра
39	4, 4'-Дикарбобутоксифенилсульфон, 4,4'-дикарбэтоксibenзанилид, тетраметиленгликоль	[15]
40	4,4'-Дикарбобутоксифенилсульфон, 4,4'-дикарбэтоксibenзанилид, пентаметиленгликоль	[15]
41	4,4'-Дикарбобутоксифенилсульфон, 4,4'-дикарбэтоксibenзанилид, гексаметиленгликоль	[15]
42	Аминоэнантовая кислота, ди-(3-оксиэтил)терефталат	[6]
43	4,4'-Дикарбэтоксibenзанилид, этиленгликоль	[15]
44	4,4'-Дикарбэтоксibenзанилид, триметиленгликоль	[15]
45	4,4'-Дикарбэтоксibenзанилид, тетраметиленгликоль	[15]
46	4,4'-Дикарбэтоксibenзанилид, пентаметиленгликоль	[15]
47	4,4'-Дикарбэтоксibenзанилид, гексаметиленгликоль	[15]
48	бис-[N-( <i>n</i> -Карбэтоксифенил)]адипинамид, тетраметиленгликоль	[15]
49	бис-[N-( <i>n</i> -Карбэтоксифенил)]адипинамид, гексаметиленгликоль	[15]
50	бис-[N-( <i>n</i> -Карбэтоксифенил)]азелаинамид, тетраметиленгликоль	[15, 16]
51	бис-[N-( <i>n</i> -Карбэтоксифенил)]азелаинамид, гексаметиленгликоль	[15]
52	бис-[N-( <i>n</i> -Карбэтоксифенил)]себацинамид, тетраметиленгликоль	[15]
53	бис-[N-( <i>n</i> -Карбэтоксифенил)]себацинамид, гексаметиленгликоль	[15]
54	N, N'-бис-( <i>n</i> -Карбобутоксibenзоил)этилендиамин, пентаметиленгликоль	[17]
55	N, N'-бис-( <i>n</i> -Карбобутоксibenзоил)этилендиамин, гексаметиленгликоль	[17]
56	N, N'-бис-( <i>n</i> -Карбобутоксibenзоил)этилендиамин, гептаметиленгликоль	[17]
57	N, N'-бис-( <i>n</i> -Карбобутоксibenзоил)этилендиамин, октаметиленгликоль	[17]
58	N, N'-бис-( <i>n</i> -Карбобутоксibenзоил)этилендиамин, нонаметиленгликоль	[17]
59	N, N'-бис-( <i>n</i> -Карбобутоксibenзоил)этилендиамин, декаметиленгликоль	[17]
60	N, N'-бис-( <i>n</i> -Карбобутоксibenзоил)этилендиамин, ундекаметиленгликоль	[17]
61	N, N'-бис-( <i>n</i> -Карбобутоксibenзоил)этилендиамин, додекаметиленгликоль	[17]
62	N, N'-бис-( <i>n</i> -Карбобутоксibenзоил)этилендиамин, тридекаметиленгликоль	[17]
63	N, N'-бис-( <i>n</i> -Карбобутоксibenзоил)этилендиамин, тетрадекаметиленгликоль	[17]
64	N, N'-бис-( <i>n</i> -Карбалкоксibenзоил)триметилендиамин, этиленгликоль	[17]
65	N, N'-бис-( <i>n</i> -Карбалкоксibenзоил)триметилендиамин, триметиленгликоль	[17]
66	N, N'-бис-( <i>n</i> -Карбалкоксibenзоил)триметилендиамин, тетраметиленгликоль	[17]
67	N, N'-бис-( <i>n</i> -Карбалкоксibenзоил)триметилендиамин, пентаметиленгликоль	[17]
68	N, N'-бис-( <i>n</i> -Карбалкоксibenзоил)триметилендиамин, гексаметиленгликоль	[17]
69	N, N'-бис-( <i>n</i> -Карбалкоксibenзоил)триметилендиамин, гептаметиленгликоль	[17]
70	N, N'-бис-( <i>n</i> -Карбалкоксibenзоил)триметилендиамин, октаметиленгликоль	[17]
71	N,N'-бис-( <i>n</i> -Карбалкоксibenзоил)триметилендиамин, нонаметиленгликоль	[17]
72	N,N'-бис-( <i>n</i> -Карбалкоксibenзоил)триметилендиамин, декаметиленгликоль	[17]
73	N,N'-бис-( <i>n</i> -Карбалкоксibenзоил)триметилендиамин, ундекаметиленгликоль	[17]
74	N, N'-бис-( <i>n</i> -Карбалкоксibenзоил)триметилендиамин, додекаметиленгликоль	[17]
75	N, N'-бис-( <i>n</i> -Карбалкоксibenзоил)триметилендиамин, тридекаметиленгликоль	[17]
76	N,N'-бис-( <i>n</i> -Карбалкоксibenзоил)триметилендиамин, тетрадекаметиленгликоль	[17]

Т а б л и ц и X I (продолжение)

Номер систе- мы	Смесь	Литера- тура
77	N, N'-бис-(п-Карбалкоксибензоил)тетраметилендиамин, пентаметиленгликоль	[17]
78	N, N'-бис-(п-Карбалкоксибензоил)тетраметилендиамин, гексаметиленгликоль	[17]
79	N, N'-бис-(п-Карбалкоксибензоил)тетраметилендиамин, гептаметиленгликоль	[17]
80	N, N'-бис-(п-Карбалкоксибензоил)тетраметилендиамин, октаметиленгликоль	[17]
81	N, N'-бис-(п-Карбалкоксибензоил)тетраметилендиамин, нонаметиленгликоль	[17]
82	N, N'-бис-(п-Карбалкоксибензоил)тетраметилендиамин, декаметиленгликоль	[17]
83	N, N'-бис-(п-Карбалкоксибензоил)тетраметилендиамин, ундекаметиленгликоль	[17]
84	N, N'-бис-(п-Карбалкоксибензоил)тетраметилендиамин, додекаметиленгликоль	[17]
85	N, N'-бис-(п-Карбалкоксибензоил)тетраметилендиамин, тридекаметиленгликоль	[17]
86	N, N'-бис-(п-Карбалкоксибензоил)тетраметилендиамин, тетрадекаметиленгликоль	[17]
87	N, N'-бис-(п-Карбалкоксибензоил)пентаметилендиамин, пентаметиленгликоль	[17]
88	N, N'-бис-(п-Карбалкоксибензоил)пентаметилендиамин, гексаметиленгликоль	[17]
89	N, N'-бис-(п-Карбалкоксибензоил)пентаметилендиамин, гептаметиленгликоль	[17]
90	N, N'-бис-(п-Карбалкоксибензоил)пентаметилендиамин, октаметиленгликоль	[17]
91	N, N'-бис-(п-Карбалкоксибензоил)пентаметилендиамин, нонаметиленгликоль	[17]
92	N, N'-бис-(п-Карбалкоксибензоил)пентаметилендиамин, декаметиленгликоль	[17]
93	N, N'-бис-(п-Карбалкоксибензоил)пентаметилендиамин, ундекаметиленгликоль	[17]
94	N, N'-бис-(п-Карбалкоксибензоил)пентаметилендиамин, додекаметиленгликоль	[17]
95	N, N'-бис-(п-Карбалкоксибензоил)пентаметилендиамин, тридекаметиленгликоль	[17]
96	N, N'-бис-(п-Карбалкоксибензоил)пентаметилендиамин, тетрадекаметиленгликоль	[17]
97	N, N'-бис-(п-Карбалкоксибензоил)гексаметилендиамин, тетраметиленгликоль	[17]
98	N, N'-бис-(п-Карбалкоксибензоил)гексаметилендиамин, пентаметиленгликоль	[17]
99	N, N'-бис-(п-Карбалкоксибензоил)гексаметилендиамин, гексаметиленгликоль	[17]
100	N, N'-бис-(п-Карбалкоксибензоил)гексаметилендиамин, гептаметиленгликоль	[17]
101	N, N'-бис-(п-Карбалкоксибензоил)гексаметилендиамин, октаметиленгликоль	[17]
102	N, N'-бис-(п-Карбалкоксибензоил)гексаметилендиамин, нонаметиленгликоль	[17]



Т а б л и ц а X I ( п р о д о л ж е н и е )

Номер систе- мы	Смесь	Литера- тура
103	N, N'-бис-( <i>n</i> -Карбалкоксибензоил)гексаметилендиамин, декаметилен-гликоль	[17]
104	N, N'-бис-( <i>n</i> -Карбалкоксибензоил)гексаметилендиамин, ундекаметилен-гликоль	[17]
105	N, N'-бис-( <i>n</i> -Карбалкоксибензоил)гексаметилендиамин, додекаметилен-гликоль	[17]
106	N, N'-бис-( <i>n</i> -Карбалкоксибензоил)гексаметилендиамин, тридекаметилен-гликоль	[17]
107	N, N'-бис-( <i>n</i> -Карбалкоксибензоил)гексаметилендиамин, тетрадекаметилен-гликоль	[17]
108	N, N'-бис-( <i>n</i> -Карбалкоксибензоил)гексаметилендиамин, гексаметиленгли-коль, гексаметилендиамин	[18]
109	Диметиловый эфир N, N'-терефталойл-бис-аминоуксусной кислоты, эти-ленгликоль	[26]
110	Диметиловый эфир N, N'-терефталойл-бис-аминоуксусной кислоты, эти-ленгликоль, диметилтерефталат	[26]
111	Диметиловый эфир N, N'-терефталойл-бис-аминопропионовой кислоты, этиленгликоль, диметилтерефталат	[26]
112	Диметиловый эфир N, N'-терефталойл-бис-аминопропионовой кислоты, этиленгликоль	[26]
113	Диметиловый эфир N, N'-терефталойл-бис-аминомасляной кислоты, этиленгликоль, диметилтерефталат	[26]
114	Диметиловый эфир N, N'-терефталойл-бис-аминовалерьяновой кислоты, диметилтерефталат, этиленгликоль	[26]
115	Диметиловый эфир N, N'-терефталойл-бис-аминовалерьяновой кислоты, этиленгликоль	[26]
116	Диметиловый эфир N, N'-терефталойл-бис-аминокапроновой кислоты, этиленгликоль	[26]
117	Диметиловый эфир N, N'-терефталойл-бис-аминокапроновой кислоты, диметилтерефталат	[26]
118	Диметиловый эфир N, N'-терефталойл-бис-аминопеларгоновой кислоты, этиленгликоль	[26]
119	Диметиловый эфир N, N'-терефталойл-бис-аминопеларгоновой кислоты, этиленгликоль, диметилтерефталат	[26]
120	Полиэнантоамид, ди-( $\beta$ -оксиэтил)терефталат	[6]
121	Полиэтиленсебацинат, гексаметилендиамин	[19]
122	Полиэтиленсебацинат, полигексаметиленсебацинамид	[20, 21]
123	Полиэтиленсебацинат, полигексаметиленазеланинамид	[20, 23]
124	Полиэтиленсебацинат, полигексаметиленизофталамид	[20, 23]
125	Полигексаметиленсебацинат, полигексаметиленсебацинамид	[20, 23]
126	Полигексаметиленсебацинат, полигексаметиленизофталамид	[20, 23]
127	Полиэтилентерефталат, бис-оксиэтилаид терефталевой кислоты	[11]
128	Полиэтилентерефталат, бис-оксипропиламид терефталевой кислоты	[11]
129	Полиэтилентерефталат, поликапролактан	[20, 23]
130	Полиэтилентерефталат, полигексаметиленазеланинамид	[20, 23]
131	Полиэтилентерефталат, полигексаметиленсебацинамид	[20, 23]
132	Полиэтилентерефталат, полигексаметиленизофталамид	[20, 23]
133	Полиэтилентерефталат, полиамидоэфир терефталевой кислоты с пропанол-амином-1,3	[11]

Таблица XI (окончание)

Номер си- стемы	Смесь	Литера- тура
134	Полиэтиленизофталат, полигексаметиленазелаинамид	[20, 23]
135	Полиэтиленизофталат, полигексаметиленсебацинамид	[20, 23]
136	Полиэтиленизофталат, полигексаметиленизофталамид	[20, 23]
137	Политетраметилентерефталат, полиамидоэфир терефталевой кислоты и пропаноламина-1,3	[11]
138	Поли(бутилен-1,3)-терефталат, полиамидоэфир терефталевой кислоты и пропаноламина-1,3	[11]
139	Полигексаметилентерефталат, бис-оксипропиламид терефталевой кислоты	[11]
140	Полигексаметиленизофталамид, гексагидроксиленилгликоль	[27]
141	Полиарилат 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана и изофталевой кислоты, полигексаметиленсебацинамид	[20, 24]
142	Полиарилат 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана и терефталевой кислоты, полигексаметиленизофталамид	[20]
143	Полиарилат 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана и себациновой кислоты, полигексаметиленсебацинамид	[20, 22]
144	Себациновая кислота, этаноламин, терефталевая кислота	[7]
145	Полиарилат резорцина, полипропиленоксида и изофталевой кислоты, полигексаметиленсебацинамид	[20, 25]

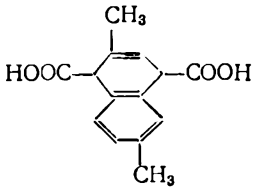
## ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Л. К г о р а. Амер. пат. 2240516 (1948); С. А., 42, 5274 (1948).
2. Е. Л. К г о р а. Канад. пат. 490579 (1953); РЖХим, 1955, 10603.
3. R. E. C h r i s t. Пат. ГДР 8677 (1954); РЖХим, 1956, 34045.
4. A. E. L a s h e r. Амер. пат. 2475034 (1949); С. А., 43, 9537 (1949).
5. J. G. N. D r e w i t t, G. F. H a r d i n g. Англ. пат. 621977 (1949); С. А., 43, 7266 (1949).
6. Л. Ф. Б а л а к л е й ц е в а, А. И. К о р е ц к а я, Г. И. К у д р я в ц е в. Хим. волокна, № 6, 31 (1963).
7. K. T h i n i u s, W. B r o y, K. H. W i n g e r t e r. Plaste und Kautschuk, 6, 372 (1959).
8. В. В. К о р ш а к, Г. Н. Ч е л н о к о в а, Г. И. Д и с т л е р. Сборник статей по общей химии, т. 2. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 1278; Г. Н. Ч е л н о к о в а, В. В. К о р ш а к. Там же, стр. 1071.
9. Н. Е. К л ü g e r. Пат. ФРГ 899553 (1953); РЖХим, 1955, 41882.
10. Е. Л. К г о р а. Канад. пат. 512666 (1955); РЖХим, 1958, 23296.
11. K. T h i n i u s, K. H. W i n g e r t e r. Plaste und Kautschuk, 7, 78 (1960).
12. W. J. D u l m a g e, L. E. C o n t o i s. J. Polymer Science, 28, 275 (1958).
13. J. L. R. W i l l i a m s, T. M. L a a k s o. Амер. пат. 2861055 (1958); РЖХим, 1961, 8П220; С. А., 53, 6691 (1959).
14. W. H. C a r o t h e r s, J. W. H i l l. J. Am. Chem. Soc., 54, 1566 (1932).
15. T. M. L a a k s o, D. D. R e y n o l d s. J. Am. Chem. Soc., 82, 3640 (1960).
16. D. D. R e y n o l d s, T. M. L a a k s o. Амер. пат. 2848439 (1958); РЖХим, 1960, 33239.
17. J. L. R. W i l l i a m s, T. M. L a a k s o, L. E. C o n t o i s. J. Polymer Science, 61, 353 (1962).
18. J. V a n D e n B e r g h e, J. L. R. W i l l i a m s. Амер. пат. 2856385 (1958); РЖХим, 1961, 12П157.
19. В. В. К о р ш а к, Т. М. Ф р у н з е, В. Ф. П е т р о в а. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 217.
20. М. М. Т е п л я к о в. Диссертация. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1965.
21. В. В. К о р ш а к, С. В. В и н о г р а д о в а, М. М. Т е п л я к о в, Ю. А. Ч е р н о м о р - д и к. ДАН СССР, 147, 1365 (1962).
22. М. М. Т е п л я к о в, В. В. К о р ш а к, С. В. В и н о г р а д о в а. Изв. АН СССР, серия хим., 1964, 334.
23. В. В. К о р ш а к, С. В. В и н о г р а д о в а, М. М. Т е п л я к о в, А. Д. М а к с и м о в. Химия и хим. технология, 10, 688 (1967).
24. В. В. К о р ш а к, С. В. В и н о г р а д о в а, М. М. Т е п л я к о в. Высокомол. соед., 7, 1406 (1965).
25. В. В. К о р ш а к, С. В. В и н о г р а д о в а, М. М. Т е п л я к о в, Р. Д. Ф е д о р о в а, Г. Ш. П а п а в а. Высокомол. соед., 8, 2155 (1966).

26. H. Z i n n e r, G. S y c h, W. L u d w i g. J. prakt. Chem., **17**, 154 (1962).
27. C. J. K i b l e r, A. B e l l, J. G. S m i t h. Амер. пат. 2901466 (1959); РЖХим, **1961**, 15П464.
28. Г. Н. Ч е л н о к о в а, В. В. К о р ш а к, С. Р. Р а ф и к о в. Сборник статей по общей химии, т. 2. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 1075.
29. Ch. S a s a k i, M. M i y a u c h i. J. Agr. Chem. Soc., Japan, **18**, 54 (1942).
30. Амер. пат. 2333923 (1944); С. А., **38**, 2420 (1944).
31. Ch. S a s a k i, M. M i y a u c h i. J. Agr. Chem. Soc., Japan, **18**, 56 (1942).
32. Англ. пат. 684972 (1952); С. А., **47**, 9624 (1953).
33. Пат. ГДР 5012 (1954); РЖХим, **1955**, 30355.
34. Т. М. Ф р у н з е, В. В. К о р ш а к. Высокомол. соедин., **1**, 287 (1959).
35. Амер. пат. 2523999 (1950); С. А., **45**, 2267 (1951).
36. Амер. пат. 2482515 (1950); С. А., **44**, 373 (1950).
37. В. J a s s e. С. г., **251**, 2023 (1960).
38. J. R. C a l d w e l l, R. G i l k e y. Амер. пат. 2891929 (1959); РЖХим, **1961**, 16П380.

Таблица XII

Дикарбоновые кислоты и их смеси, использованные для полиангидризации

Дикарбоновая кислота	Формула	Литература
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[1, 2]
Пимелиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	[3]
Пробковая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	[3]
Азелаиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	[3]
Себациновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[3—5]
Нонандикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	[3]
Декандикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	[3]
Ундекандикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	[3]
Додекандикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	[3]
Гексадекандикарбоновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	[3]
Терефталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[6—9]
Изофталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[6—8, 10]
1,4-Фенилендиуксусная	$\text{HOOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$	[8, 9]
1,4-Ди-(3-карбоксиэтил)-бензол	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	[2, 8]
1-Карбокси-3-бромфеноксиуксусная-4	$\text{HOOCCH}_2\text{OC}_6\text{H}_3\text{BrCOOH}$	[2, 8]
1,3-Карбоксифеноксиуксусная	$\text{HOOCCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[2, 8]
1,4-Фениленди(оксиуксусная)	$\text{HOOCCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOH}$	[9, 14]
1,3-Фениленди(оксиуксусная)	$\text{HOOCCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOH}$	[2, 8]
1,4-Нафталиндикарбоновая	$\text{HOOC}_{10}\text{H}_6\text{COOH}$	[12]
1,4-Дигидронафталиндикарбоновая-1,4	$\text{HOOC}_{10}\text{H}_6\text{COOH}$	[12]
2,6-Диметил-1,4-дигидронафталиндикарбоновая-1,4		[12]
4,4'-Дифенилметандикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[9, 13]
4,4'-Дифенилэтандикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[13]
4,4'-Дифенилпропандикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[13]
4,4'-Дифенилбутандикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[13]
4,4'-Дифенилпентандикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_5\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[13]
4,4'-Дифенилгександикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_6\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[13]
4,4'-Дикарбоксидифениловый эфир	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[9, 14]
1,1-Дифеноксиметан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[13—16]

Т а б л и ц а XII (продолжение)

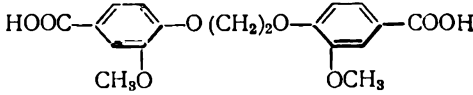
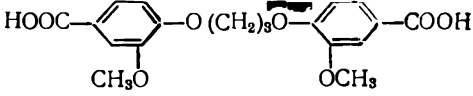
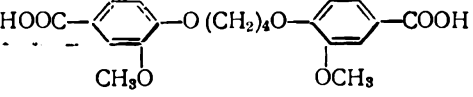
Дикарбоновая кислота	Формула	Литература
1,2-Дифеноксизтан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[9, 13, 15, 16]
1,2-Дифеноксизтан-3,3'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[13]
1,3-Дифеноксипропан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[9, 13—16]
1,3-Дифеноксипропан-3,3'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[13]
1,4-Дифеноксипропан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[9, 13—16]
1,4-Дифеноксипропан-3,3'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[13]
1,5-Дифеноксипентан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[13, 15, 16]
1,5-Дифеноксипентан-3,3'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[13]
1,6-Дифеноксигексан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[13, 15, 16]
1,6-Дифеноксигексан-3,3'-дикарбоновая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[13]
2,2-Ди-(4-карбоксифенил)-пропан	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[13, 14, 9, 17]
2,2-бис-(4-Оксифенил)пропан-о,о'-диуксусная	$\text{HOOCCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOH}$	[2, 9, 11]
1,2-Этандиванилиновая		[9]
1,3-Пропандиванилиновая		[9]
1,4-Бутандиванилиновая		[9]
Ди-(Карбоксифенокси)диметилловый эфир	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[13]
Ди-(4-Карбоксифенокси)-β,β'-диэтиленгликоль	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[13]
3,3'-(Этилендитио)дипропионовая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[18]
2,2'-(Этилендитио)диуксусная	$\text{HOOCCH}_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SCH}_2\text{COOH}$	[18]
3,3'-(4-Ксиллендитио)дипропионовая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[3, 18]
2,2'-(4-Ксиллендитио)диуксусная	$\text{HOOCCH}_2\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{COOH}$	[8, 18]
β-Тиодипропионовая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[18]
3,3'-(Дитиофенил)дипропионовая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[8, 18]

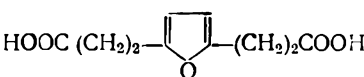
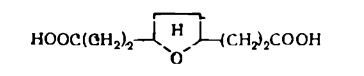
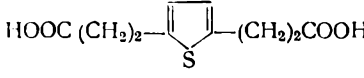
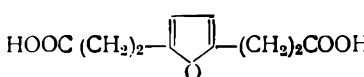
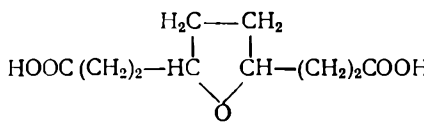
Таблица XII (продолжение)

Дикарбоновая кислота	Формула	Литература
1,4-Дифенилтиобутан-4,4'-дикарбоновая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[13, 19]
Метилен-бис-(4-карбоксифениламид)	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHCH}_2\text{NHOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	[2]
Фуран-2,5-дипропионая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{—}\text{C}_4\text{H}_2\text{O—}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[20]
Тетрагидрофуран-2,5-дипропионая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{—}\text{C}_4\text{H}_4\text{O—}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[20]
Тиофен-2,5-дипропионая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{—}\text{C}_4\text{H}_2\text{S—}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[20]
N-Метилпиррол-2,5-дипропионая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{—}\text{C}_4\text{H}_3\text{N(CH}_3\text{)—}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[20]
N-Метилпирролидин-2,5-дипропионая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{—}\text{C}_4\text{H}_7\text{N(CH}_3\text{)—}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[20, 21]
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	}
Терефталевая		
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	}
Изофталевая		
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	}
Себацಿನовая		
Терефталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	}
Терефталевая		
3,3'-(Этилендитио)дипропионая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	[8]
Терефталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	}
2,2'-(4-Ксилилендитио)-диуксусная		
Терефталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	}
3,3'-(4-Ксилилендитио)-дипропионая		
Терефталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	}
β-Тиодипропионая		
Терефталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	}
3,3'-(4-Дитиофенил)дипропионая		
Терефталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	}
Тиофен-2,5-дипропионая		
Терефталевая	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	}
Фуран-2,5-дипропионая		

Таблица XII (продолжение)

Дикарбоновая кислота	Формула	Литература
Терефталевая	$\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$	
Тетрагидрофуран-2,5-дипропионовая		[21]
Терефталевая	$\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$	
N-Метилпиррол-2,5-дипропионовая		[21]
Тиофен-2,5-дипропионовая		[21]
Фуран-2,5-дипропионовая		
Тиофен-2,5-дипропионовая		[21]
Тетрагидрофуран-2,5-дипропионовая		
Тиофен-2,5-дипропионовая		[21]
N-Метилпиррол-2,5-дипропионовая		
Тетрагидрофуран-2,5-дипропионовая		[21]
Фуран-2,5-дипропионовая		
Фуран-2,5-дипропионовая		[21]
N-Метилпиррол-2,5-дипропионовая		
N-Метилпиррол-2,5-дипропионовая		[21]
Тетрагидрофуран-2,5-дипропионовая		
Фуран-2,5-дипропионовая		[21]
Тетрагидрофуран-2,5-дипропионовая		
N-Метилпиррол-2,5-дипропионовая		[21]

Таблица XII (окончание)

Дикарбоновая кислота	Формула	Литература
Фуран-2,5-дипропионовая		[21]
Тетрагидрофуран-2,5-дипропионовая		
Теофен-2,5-дипропионовая		
Терефталевая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[21]
Фуран-2,5-дипропионовая		
Тетрагидрофуран-2,5-дипропионовая		
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	[8]
Метилен-бис-(п-карбоксифенил)амид	$(\text{HOOCCH}_2\text{CONH})_2\text{CH}_2$	
Себациновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	[8]
Метилен-бис-(п-карбоксифенил)амид	$(\text{HOOCCH}_2\text{CONH})_2\text{CH}_2$	

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. W. Hill. J. Am. Chem. Soc., 52, 4110 (1930).
2. N. Yoda. J. Polymer Science, A1, 1323 (1963).
3. W. H. Carothers, J. W. Hill. J. Am. Chem. Soc., 54, 1579 (1932).
4. J. W. Hill, W. H. Carothers. J. Am. Chem. Soc., 54, 1569 (1932).
5. М. С. Дудкин, Э. М. Гольдштейн. ЖОХ, 26, 2559 (1956).
6. К. А. Андрианов, Г. П. Бочкарева, А. Г. Прелкова, Н. Н. Соколов. Высокомогл. соед., 2, 793 (1960).
7. J. E. Bucher, W. C. Slade. J. Am. Chem. Soc., 31, 1319 (1909).
8. N. Yoda. Кобунси кагаку, 19, 553; 603, 613 (1962); Синтетические высокополимерные материалы. Экспресс-информация. ВИНТИ, № 16, реф. 222 (1964).
9. N. Yoda. Makromol. Chem., 32, 1 (1959).
10. J. E. McIntyre, E. C. Pugh. Англ. пат. 838986 (1960); РЖХим, 1961, 20 П227.
11. N. Yoda. Япон. пат. 4841 (1961); РЖХим, 1962, 24П420.
12. F. A. Heglein, A. Dawallu. Makromol. Chem., 54, 1 (1962).
13. A. Conix. J. Polymer Science, 29, 343 (1958).
14. H. Mark. Makromol. Chem., 35A, 49 (1960).
15. A. Conix. Makromol. Chem., 24, 76 (1957).
16. Хе П у. Гаофэньцзе Гунсюнь, 1, 240 (1957); РЖХим, 1958, 59477.
17. N. Yoda. J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 65, 667, A46 (1962); РЖХим, 1963, 17Т46.
18. N. Yoda. Makromol. Chem., 56, 36 (1962).
19. Бельг. пат. 552538; РЖХим, 1961, 10П163.
20. N. Yoda. Makromol. Chem., 55, 174 (1962).
21. N. Yoda. Makromol. Chem., 56, 10 (1962).
22. N. Yoda, A. Miyake. Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 1120 (1959).



Таблица XIII

## Исходные соединения, использованные в реакции полиазинирования

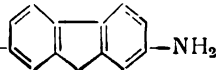
Карбонилсодержащее соединение	Второй компонент	Литература
Глиоксаль $\text{OHCCHO}$	Гидразин $\text{NH}_2\text{NH}_2$	[1, 2]
То же	<i>n</i> -Фенилендиамин $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	[3—5]
» »	Бензидин $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	[5]
» »	2,6-Диаминопиридин $\text{H}_2\text{NC}_5\text{H}_3\text{NNH}_2$	[4]
» »	2,7-Диаминофлуорен 	[5]
Пировиноградная кислота $\text{CH}_3\text{COCOON}$	Гексаметилендиамин $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	[6]
Диацетил $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$	Гидразин $\text{NH}_2\text{NH}_2$	[1]
То же	4,4'-Дифенилендигидразин $\text{NH}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NHNH}_2$	[7]
» »	<i>n</i> -Фенилендиамин $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	[3 4]
» »	2,6-Диаминопиридин $\text{H}_2\text{NC}_5\text{H}_3\text{NNH}_2$	[4]
» »	Гексаметилендиамин $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	[6]
1,4-Бутендиаль $\text{OHCCH=CHCHO}$	<i>n</i> -Фенилендиамин $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	[4]
1,4-Бутендиаль $\text{OHCCH=CHCHO}$	2,6-Диаминопиридин $\text{H}_2\text{NC}_5\text{H}_3\text{NNH}_2$	[4]
Ацетилацетон $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	Гексаметилендиамин $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	[6]
То же	4,4'-Дифенилендигидразин $\text{NH}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NHNH}_2$	[7]
Диальдегид глутаровой кислоты $\text{OCH}(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$	Дигидразид изофталевой кислоты $\text{NH}_2\text{NHOCC}_6\text{H}_4\text{CONHNH}_2$	[8]
То же	Смесь дигидразидов изофталевой и адипиновой кислот $\left. \begin{array}{l} \text{NH}_2\text{NHOCC}_6\text{H}_4\text{CONHNH}_2 \\ \text{NH}_2\text{NHCC}(\text{CH}_2)_4\text{CONHNH}_2 \end{array} \right\}$	[8]
2,5-Гексацион $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COCH}_3$	Дигидразид янтарной кислоты $\text{NH}_2\text{NHOC}(\text{CH}_2)_2\text{CONHNH}_2$	[9]
То же	Дигидразид себациновой кислоты $\text{NH}_2\text{NHOC}(\text{CH}_2)_8\text{CONHNH}_2$	[9]
» »	Дигидразид изофталевой кислоты $\text{NH}_2\text{NHOCC}_6\text{H}_4\text{CONHNH}_2$	[8]
Бензил $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOC}_6\text{H}_5$	Гидразин $\text{NH}_2\text{NH}_2$	[1, 10]

Таблица XIII (продолжение)

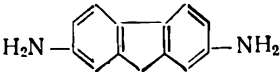
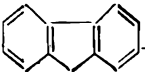
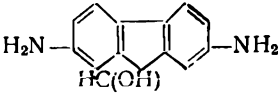
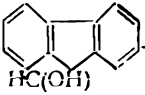
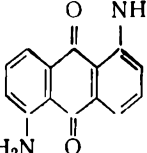
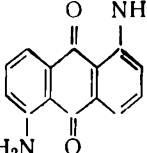
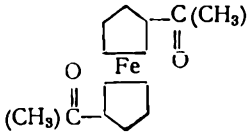
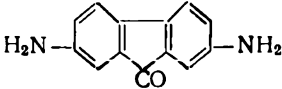
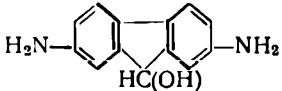

Карбонилсодержащее соединение	Второй компонент	Литература
Бензил $C_6H_5COCOC_6H_5$	<i>n</i> -Фенилендиамин $H_2NC_6H_4NH_2$	[4, 11]
То же	2,5-Диаминопиридин $H_2NC_3H_3NNH_2$	[4]
<i>n</i> -Диацетилбензол $OC(CH_3)_2C_6H_4(CH_3)_2CO$	Гидразин $H_2NNH_2$	[10]
То же	Дигидразид изофталевой кислоты $H_2NNHOCC_6H_4CONHNNH_2$	[8]
Диальдегид терефталевой кислоты $OSHC_6H_4CHO$	Гексаметилендиамин $NH_2(CH_2)_6NH_2$	[6]
То же	<i>n</i> -Фенилендиамин $H_2NC_6H_4NH_2$	[10]
» »	2,5-Диаминопиридин $H_2NC_3H_3NNH_2$	[4]
» »	2,7-Диаминофлуорен	[5]
» »	 $H_2N$ —  — $NH_2$	[5]
» »	2,7-Диаминофлуоренол  $H_2N$ —  — $NH_2$	[5]
» »	1,5-Диаминоантрахинон  $H_2N$ —  — $NH_2$	[5]
» »	Дигидразид адипиновой кислоты $NH_2NHOС(CH_2)_4CONHNNH_2$	[8]
» »	Дигидразид себаценовой кислоты $NH_2NHOС(CH_2)_6CONHNNH_2$	[8]
» »	Дигидразид изофталевой кислоты $NH_2NHOCC_6H_4CONHNNH_2$	[8]
» »	4,4'-Дифенилендигидразин $NH_2NHC_6H_4C_6H_4NHNH_2$	[7]
» »	Смесь дигидразидов изофталевой и адипиновой кислот $\left. \begin{array}{l} HN_2NHOCC_6H_4CONHNNH_2 \\ NH_2NHOС(CH_2)_4CONHNNH_2 \end{array} \right\}$	[8]
4,4'-Диацетилдифенил $OC(CH_3)_2C_6H_4C_6H_4(CH_3)_2CO$	Гидразин $H_2NNH_2$	[10]
5,5'-Метилен-бис-салициловый альдегид $OSN(OH)C_6H_3CH_2C_6H_3(OH)CHO$	<i>o</i> -Фенилендиамин $H_2NC_6H_4NH_2$	[12]
4,4'-Диацетилдифенилметан $OC(CH_3)_2C_6H_4CH_2C_6H_4CO(CH_3)_2$	То же	[11]

Таблица XIII (окончание)

Карбоилсодержащее соединение	Второй компонент	Литература
4,4'-Диацетилдифенилметан $\text{OC}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}(\text{CH}_3)$	<i>p</i> -Фенилендиамин $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	[4]
4,4'-Диацетилдифенилсульфид $\text{OC}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{SC}_6\text{H}_4\text{CO}(\text{CH}_3)$	То же	[12]
То же	<i>o</i> -Фенилендиамин $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	[1]
4,4'-Диацетилдифенилоксид $\text{OC}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}(\text{CH}_3)$	То же	[1, 10]
То же	<i>p</i> -Фенилендиамин $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	[4]
4,4'-Диацетилдифениловый эфир этиленгликоля $\text{OC}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}(\text{CH}_3)$	<i>o</i> -Фенилендиамин $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	[1]
1,1-Диацетилферроцен 	То же	[10]
Тетраацетилэтан $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CHCH}(\text{COCH}_3)_2$	Дигидразид адипиновой кислоты $\text{NH}_2\text{NHOC}(\text{CH}_2)_4\text{CONHNH}_2$	[13]
Тетраацетилпропан $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{COCH}_3)_2$	То же	[13]
Себацилдиацетофенон $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$	Дигидразид себаценовой кислоты $\text{NH}_2\text{NHOC}(\text{CH}_2)_9\text{CONHNH}_2$	[14]
4,4'-бис-(Ацетоацетил)дифенилоксид $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$	То же	[14]
4,4'-бис-(Ацетоацетил)дифенилэтан $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$	» »	[14]
Глиоксаль $\text{OCHNO}$	2,7-Диаминофлуоренон 	[5]
То же	2,7-Диаминофлуоренол 	[5]
» »	1,5-Диаминоантрахинон 	[5]

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Топчиев, Ю. В. Коршак, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель. ДАН СССР, 147, 645 (1962).
2. Б. Э. Давыдов, И. А. Драбкин, Ю. В. Коршак, Л. Д. Розенштейн. Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 1664.
3. Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Ю. А. Попов, Л. В. Прокофьева. Высокомол. соедин., 5, 321 (1963).
4. Ю. А. Попов, Б. Э. Давыдов, Н. А. Кубасова, Б. А. Кренцель, И. И. Константинов. Высокомол. соедин., 7, 835 (1965).
5. J. Dapfhauser, G. Maneske. Makromol. Chem., 84, 238 (1965).
6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 925.
7. В. В. Коршак, Е. А. Пожилыцова. Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 412.
8. R. H. Michel, W. A. Murphey. J. Appl. Polymer Science, 7, 617 (1963).
9. H. Van Euler, B. Haggerlund. Aktiv. Kemi. Mineral-Geol., 19A, 10 (1945).
10. Ю. В. Коршак, Т. А. Пронюк, Б. Э. Давыдов. Нефтехимия, 3, 677 (1963).
11. Б. Э. Давыдов, Ю. А. Попов, Л. В. Прокофьева, Л. Д. Розенштейн. Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 759.
12. C. S. Marvel, N. Tarköy. J. Am. Chem. Soc., 79, 6000 (1957).
13. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин. Высокомол. соедин., 6, 1078 (1964).
14. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, П. Н. Грибкова, В. Е. Шенина. Изв. АН СССР, серия хим., 1964, 1282.

## Лиганды, использованные для синтеза координационных полимеров

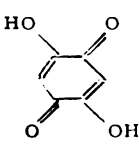
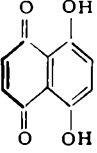
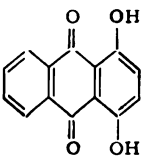
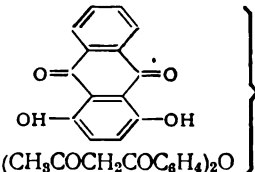
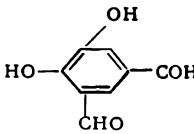
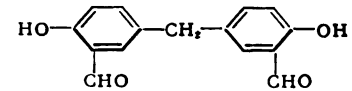
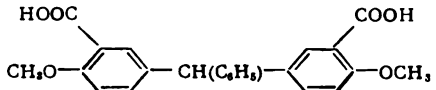
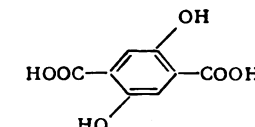
Лиганд		Литера- тура
название	формула	
Лиганды, образующие полимеры с кислородсодержащими хелатными циклами		
Оксалилдиацетофенон	$C_6H_5COCH_2COCOCCH_2COC_6H_5$	[1]
1,1,2,2-Тетраацетилэтан	$(CH_3CO)_2CHCH(COCH_3)_2$	[1—5]
3,4-Дибензоилгексадион-2,5	$(CH_3CO)(C_6H_5CO)CHCH(COCH_3)(COC_6H_5)$	[5]
Тетраацетилпропан	$[(CH_3CO)_2CH]_2CH_2$	[6]
Сукциноилдиацетофенон	$C_6H_5COCH_2CO(CH_2)_2COCCH_2COC_6H_5$	[1, 4]
Адипилдиацетофенон	$(C_6H_5COCH_2CO)_2(CH_2)_4$	[2, 6]
Себацилдиацетофенон	$(C_6H_5COCH_2CO)_2(CH_2)_8$	[1, 2, 4]
Себацилдиацетон	$(CH_3COCH_2CO)_2(CH_2)_8$	[1, 4, 7.8]
1,8-Дибензоилдодекадион-2,11	$(C_6H_5CO)(CH_3CO)CH(CH_2)_6CH(COC_6H_5)(COCH_3)$	[9]
Оксалилдиацетофенон	$(C_6H_5COCH_2CO)_2$	}
Себацилдиацетофенон	$(C_6H_5COCH_2CO)_2(CH_2)_8$	
Терефталилдиацетон	$(CH_3COCH_2CO)_2C_6H_4$	[4, 6, 9, 10]
Терефталилдиацетофенон	$(C_6H_5COCH_2CO)_2C_6H_4$	[6, 11]
Изофталилдиацетофенон	$(C_6H_5COCH_2CO)_2C_6H_4$	[11]
Себацилдиацетофенон	$(C_6H_5COCH_2CO)_2(CH_2)_8$	}
Терефталилдиацетон	$(CH_3COCH_2CO)_2C_6H_4$	
4,4'-бис-(Ацетоацетил)дифе- нил	$(CH_3)COCH_2COC_6H_4)_2$	[11]
4,4'-бис-(Ацетоацетил)дифе- нилметан	$(CH_3COCH_2COC_6H_4)_2CH_2$	[3, 6, 11]
4,4'-бис-(Ацетоацетил)дифе- нилоксид	$(CH_3COCH_2COC_6H_4)_2O$	[3, 9, 11—20]
4,4'-бис-(Ацетоацетил)дифе- нилэтан	$(CH_3COCH_2COC_6H_4)_2CH_2$	[19, 21]
β,β,β',β'-Тетраацетилди- этилбензол	$[(CH_3CO)_2CHCH_2]_2C_6H_4$	[9, 11]
4,4'-бис-(Ацетоацетил)эти- лендифениловый эфир	$(CH_3COCH_2COC_6H_4OCH_2)_2$	[21]
4,4'-бис-(Ацетоацетил)дифе- ниловый эфир диэтиленгли- коля	$(CH_3COCH_2COC_6H_4OCH_2CH_2)_2O$	[21]
—	$(CH_3CO)(C_2H_5OOC)CHCOC_6H_4COCCH(COOC_2H_5)(COCH_3)$	[4]
2,5-Диокси- <i>p</i> -бензохинон		[22, 23]
Нафтазарин		[24, 25]

Таблица XIV (продолжение)

Лиганд		Литера- тура
название	формула	
Хиназарин		[26, 27]
Го же		[27]
4,4'-бис-(Ацетоацетил)дифе- нилоксид		
4-Окси-5-формилсалицило- вый альдегид		[25]
бис-(5-Салицилальдегид)ме- тан		[28, 29]
$\alpha, \alpha$ -Диоксисебацಿನовая кис- лота	$\text{HOOCCH (OH) (CH}_2)_6\text{CH (OH) COOH}$	[30]
$\alpha, \alpha$ -Диметоксисебацಿನовая кислота	$\text{HOOCCH (OCH}_3\text{) (CH}_2)_6\text{CH (OCH}_3\text{) COOH}$	[31]
4,4'-Диметокситрифенилме- тан-3,3'-декарбоновая кислота		[31]
2,5-Дискситерефталевая кис- лота		[31]
Хлорангидриды карбоновых кислот	$\text{ClOOCRClOCl (R = (CH}_2)_4, (\text{CH}_2)_6, \text{CH}_2\text{CH(C}_2\text{H}_5\text{)(CH}_2)_2, \text{—C}_6\text{H}_4\text{—C}_6\text{H}_4\text{—})}$	[50]

Лиганды, образующие полимеры с кислород-азотсодержащими хелатными циклами

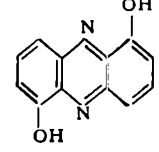
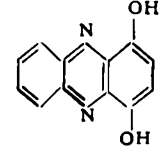
1,6-Диоксифеназин		[23, 32]
1,4-Диоксифеназин		[33]

Таблица XIV (продолжение)

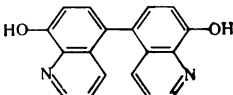
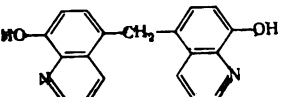
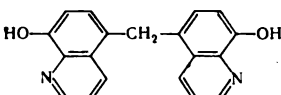
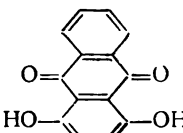
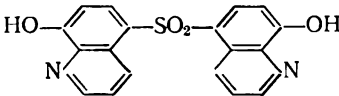
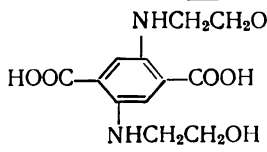
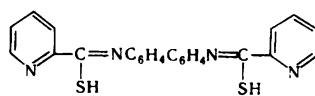
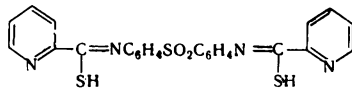
Лиганд		Литература
название	формула	
бис-(8-Оксихинолил)		[34]
бис-(8-Оксихинолил)метан		[13, 35]
бис-(8-Оксихинолил)-метан	 $(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_4)_2\text{O}$	[13]
4,4'-бис-(Ацетоацетил)-дифенилоксид		
бис-(8-Оксихинолил)-метан		
Хинизарин		[13]
бис-(8-Оксихинолил)сульфон		[4]
n-(1,3-Бутандион)-N-фенил-глицин	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCH}_2\text{COOH}$	[36]
2,5-Диэтаноламинотерефталевая кислота		[37]
Лиганды, образующие полимеры с азот-серусодержащими хелатными циклами		
4,4'-бис-(α-Тиопиколинамидо)-дифенил		[38, 39]
4,4'-бис-(α-Тиопиколинамидо)-дифенилсульфон		[38]

Таблица XIV (продолжение)

название	Лиганд формула	Литера- тура
4,4'-бис-( $\alpha$ -Тиопиколинамидо)-дифенилксид		[38]
4,4'-бис-( $\alpha$ -Тиопиколинамидо)-дифенилкетон		[38]
4,4'-бис-( $\alpha$ -Тио-2,6-лутидинамидо)дифенил		[39]
Дитиоамид щавелевой кислоты	$S=C(NH_2)C(NH_2)=S$	[40]
N, N'-Дизамещенные дитиоксамиды	$RNHCSCSCNHR$ , где $R = C_6H_5CH_2, C_{12}H_{37}, HOOC_2H_4, CH_3COOC_2H_4, (CH_3)_2NC_3H_6$	[4, 41]
Дитиоамид малоновой кислоты	$S=C(NH_2)CH_2C(NH_2)=SH_2NCCH_2CNH_2$ $\begin{matrix} \parallel & \parallel \\ S & S \end{matrix}$	[40]

## Лиганды, образующие полимеры с серусодержащими хелатными циклами

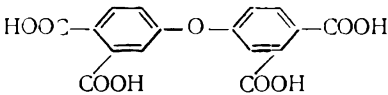
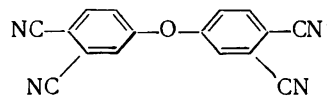
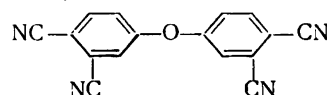
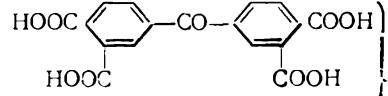
Этилен-бис-дитиокарбаминовая кислота	$HSCCNH(CH_2)_2NHCSSH$	[42]
Гексаметилен-бис-дитиокарбаминовая кислота	$HSCCNH(CH_2)_6NHCSSH$	[42]
п-Фенилен-бис-дитиокарбаминовая кислота	$HSCCNHC_6H_4NHCSSH$	[42]
п,п'-Дифенилен-бис-дитиокарбаминовая кислота	$HSCCNHC_6H_4C_6H_4NHCSSH$	[42]

## Лиганды, образующие полимеры с азотсодержащими хелатными циклами

бис-(1,2-Диоксимы)	$[p-RC(=NOH)C(=NOH)C_6H_4]_2X$ , где $X = O, (CH_2)_n$ с $n = 0 \div 1, 2, 3$ ; $R = CH_3, C_6H_5$	[43]
3,3',4,4'-Тетрацианбифенил		[44, 45]
Мочевина	$NH_2CONH_2$	
Пиромеллитовая кислота		[44]
Мочевина	$NH_2CONH_2$	
Пиромеллитовая кислота		[44]
Фталевый ангидрид	$C_6H_4(CO)_2O$	[44]
Мочевина	$NH_2CONH_2$	



Таблица XIV (окончание)

Лиганд		Литература
название	формула	
3,3',4,4'-Тетракарбоксифениловый эфир		[44, 46]
Фталевый ангидрид		
Мочевина		
3,3',4,4'-Тетрациандифениловый эфир		[47]
Фталонитрил		
3,3',4,4'-Тетрациандифениловый эфир		[47]
3,3',4,4'-Тетракарбоксибензофенон		[48]
Фталевый ангидрид		
Мочевина		
Тетрацианэтилен	$C_2(CN)_4$	[49]
Лиганды, образующие полимеры с неорганической основной полимерной цепью		
Дифенилфосфиновая кислота	$(C_6H_5)_2POOH$	[51—55]
Фенилметилфосфиновая кислота	$(C_6H_5)(CH_3)POOH$	[54, 53]
Диметилфосфиновая кислота	$(CH_3)_2POOH$	[53, 54]

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. Brenner, D. Lum, M. W. Riley. High-Temperature Plastics Reinhold Publishing Corporation. New York — London, 1962, S. 218.
2. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, В. Е. Шеина. Высокомол. соед., **3**, 1456 (1961).
3. Н. А. Глухов, М. М. Котон, Ю. В. Митин. Высокомол. соед., **2**, 791 (1960).
4. Б. Блок. В кн. «Неорганические полимеры». М., «Мир», 1965, стр. 348.
5. L. Wolf, C. Tröltzsch. J. prakt. Chem., **24**, 305 (1964).
6. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Сладков, В. Е. Шеина, Л. К. Лулева. Высокомол. соед., **1**, 1764 (1959).
7. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Виноградов. Высокомол. соед., **6**, 1987 (1964).
8. R. W. Kluber, J. W. Lewis. J. Am. Chem. Soc., **82**, 5777 (1960).
9. J. P. Wilkins, E. L. Wittbecker. Amer. пат. 2659711 (1953); С. А., **48**, 11109 (1954).
10. В. В. Коршак, А. М. Сладков, Л. К. Лулева, И. А. Булгакова. Высокомол. соед., **5**, 1288 (1963).
11. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, В. Е. Шеина. Высокомол. соед., **2**, 662 (1960).
12. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. С. Артемова, Т. М. Бабчинцер, С. А. Павлова. Высокомол. соед., **3**, 1116 (1961).
13. В. В. Коршак, А. А. Слинкин, С. В. Виноградова, Т. М. Бабчинцер. Высокомол. соед., **3**, 1624 (1961).
14. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. ДАН СССР, **138**, 1353 (1961).
15. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. С. Артемова. Высокомол. соед., **4**, 492 (1962).

16. М. Г. Виноградов, С. В. Виноградова, Ю. А. Давидович, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, серия хим., 1963, 2023.
17. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Виноградов. Высокомол. соед., 5, 1771 (1963).
18. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Виноградов. Высокомол. соед., 6, 729 (1964).
19. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Виноградов, Ю. А. Давидович. Высокомол. соед., 6, 2149 (1964).
20. С. В. Виноградова, М. Г. Виноградов, В. В. Коршак. Кинетика и катализ, 5, 247 (1964).
21. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, П. Н. Грибкова, В. А. Васнев. Высокомол. соед., 3, 1203 (1961).
22. R. L. Frank, G. R. Clark, J. N. Coker. J. Am. Chem. Soc., 72, 1827 (1950).
23. S. Kanda, Y. Saito. Bull. Chem. Soc. Japan, 30, 192 (1957).
24. A. Z. Underwood, T. J. Toribara, W. F. Neuman. J. Am. Chem. Soc., 72, 5597 (1950).
25. R. H. Bailes, M. Calvin. J. Am. Chem. Soc., 69, 1886 (1947).
26. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. С. Артемова. Высокомол. соед., 2, 492 (1960).
27. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Т. Морозова. Высокомол. соед., 3, 1500 (1961).
28. А. П. Терентьев, В. В. Родэ, Е. Г. Рухадзе. Высокомол. соед., 4, 91 (1962).
29. А. П. Терентьев, В. В. Родэ, Е. Г. Рухадзе, В. М. Возженников, З. В. Звонкова, Л. И. Баджадзе. ДАН СССР, 140, 1093 (1961).
30. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, В. И. Волков. Высокомол. соед., 4, 20 (1962).
31. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, В. И. Волков. Высокомол. соед., 3, 1809 (1961).
32. E. W. Berg, A. Alam. Analytica Chim. Acta, 28, 126 (1962).
33. Y. Kidani. Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 6, 563 (1958); 7, 68 (1959).
34. E. W. Berg, A. Alam. Analytica Chim. Acta, 27, 454 (1962).
35. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Бабчинцер. Высокомол. соед., 2, 498 (1960).
36. L. E. Mattison, M. S. Phipps, J. Kazan, L. Alfred. J. Polymer Science, 54, 117 (1961).
37. E. Z. Uhlig. Z. anorg. u. allgem. Chem., 306, 71 (1960); 312, 332 (1961).
38. C. S. Marvel, M. M. Martin. J. Am. Chem. Soc., 80, 619 (1958).
39. А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, В. В. Родэ, Г. В. Панова. Высокомол. соед., 4, 566 (1962).
40. В. Н. Одноралова, Г. И. Кудрявцев. Высокомол. соед., 4, 1314 (1962).
41. R. N. Hurd, G. DeLaMater, G. C. McElheny, L. V. Pfeiffer. J. Am. Chem. Soc., 82, 4454 (1960).
42. А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, В. В. Родэ. Высокомол. соед., 4, 821 (1962).
43. M. E. B. Jones, D. A. Thornton, R. F. Webb. Makromol. Chem., 40, 69 (1961).
44. C. S. Marvel, J. H. Rassweiler. J. Am. Chem. Soc., 80, 1197 (1958).
45. W. C. Drinkard, jr., J. C. Bailar, jr. J. Am. Chem. Soc., 81, 4795 (1959).
46. А. А. Берлин, Л. Г. Черкашина, Е. И. Балабанов. Высокомол. соед., 4, 376 (1962).
47. C. S. Marvel, M. M. Martin. J. Am. Chem. Soc., 80, 6600 (1958).
48. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, М. Г. Виноградов. Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1473.
49. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. И. Шерле. Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 2261.
50. C. S. Marvel, M. M. Martin. J. Am. Chem. Soc., 80, 619 (1958).
51. B. P. Block, J. Simkin, L. R. Osone. J. Am. Chem. Soc., 84, 1749 (1962).
52. H. E. Podall, T. L. Iapalucci. J. Polymer Science, B1, 457 (1963).
53. Chem. Eng. News, 40, 52 (1962).
54. B. P. Block, S. H. Rose, C. W. Schaumann, E. S. Roth, J. Simkin. J. Am. Chem. Soc., 83, 3200 (1962).
55. A. J. Saraceno, B. P. Block. J. Am. Chem. Soc., 85, 2018 (1963).

- Абрамович Л. К. 142 (53), 273 (189)  
 Акутин М. С. 262 (116), 328 (77)  
 Александру Л. 328 (64)  
 Алексеева В. П. 10 (70, 71)  
 Алымова Л. А. 224 (106), 225 (106), 302 (256)  
 Альтман С. С. 138 (39), 262 (71), 268 (71), 318 (27)  
 Андреев Д. Н. 226 (163), 325 (29, 30), 327 (29, 30), 333 (29, 30), 334 (29, 30), 336 (29, 30), 337 (29, 30), 339 (29, 30), 342 (29, 30), 343 (29, 30), 344 (29, 30), 346 (29, 30), 367 (87)  
 Андреева М. А. 29 (46), 109 (253), 112 (253), 215 (41), 267 (217), 271 (217), 276 (217), 284 (217), 292 (217), 295 (217)  
 Андрианов К. А. 8 (38), 9 (50, 57), 18 (17), 19 (17), 34 (66, 17), 35 (17), 98 (239), 103 (232), 137 (138), 237 (233), 238 (233), 251 (338), 384 (6), 386 (6)  
 Андрианова Н. В. 191 (24), 262 (116), 319 (68)  
 Андриевский В. Н. 10 (77)  
 Антонова-Антипова И. П. 302 (257, 258)  
 Антропова Н. И. 71 (125)  
 Араи Х. 331 (153)  
 Арбузов Б. А. 342 (210)  
 Артемова В. А. 10 (74), 124 (294), 249 (288), 250 (288)  
 Артемова В. С. 12 (116), 27 (38), 75 (135), 83 (135), 109 (135), 112 (135), 120 (135), 124 (135), 206 (14), 249 (309), 250 (309), 253 (309), 393 (12, 15), 394 (26)  
 Аскаров М. А. 149 (84), 150 (84), 170 (39), 176 (5), 225 (135), 226 (173—175), 346 (238—240, 242, 243), 347 (238, 239, 243), 366 (77—79), 372 (145, 148, 156)  
 Бабчиницер Т. М. 10 (74), 27 (39), 124 (294), 193 (43), 206 (19), 249 (288, 316), 250 (288), 251 (316, 339), 393 (12, 13), 395 (13, 35)  
 Баджадзе Л. И. 394 (29)  
 Балабаков Е. И. 249 (296), 252 (296), 397 (46)  
 Балаклеяева Л. Ф. 233 (212), 234 (212), 236 (212), 378 (6), 381 (6)  
 Балин А. И. 216 (69)  
 Барабанова Г. В. 149 (79), 150 (79), 225 (131)  
 Баранов Е. Л. 10 (72)  
 Батикьян Б. А. 363 (25), 372 (154)  
 Беер А. А. 8 (32), 151 (88), 225 (108)  
 Бекасова Н. И. 18 (22), 35 (70), 53 (23, 24), 63 (105), 65 (105), 120 (23), 124 (23), 143 (57, 58), 144 (57, 58), 168 (16—19), 199 (6), 205 (6), 206 (6), 215 (44, 45, 48), 219 (48, 88), 262 (119—122), 313 (7—9), 364 (37)  
 Беляков В. М. 215 (36—39), 219 (87), 221 (39, 87), 223 (37, 87), 262 (79, 130), 263 (130, 143, 144), 264 (144), 268, (79, 130, 143, 144), 269 (79, 130, 143), 270 (130, 144), 272 (79, 130, 143, 144), 274 (79), 275 (130, 143, 144), 277 (79), 278 (130, 143, 144), 281 (79, 130, 144), 282 (144), 290 (79, 130, 143, 144), 291 (130), 293 (79, 130, 144), 294 (79, 130, 143, 144), 295 (130, 144), 296 (79, 130, 143, 144)  
 Березовский А. В. 262 (116)  
 Берлин А. А. 10 (100), 248 (282, 286), 249 (296, 298, 299), 252 (296, 298, 299), 397 (46, 49)  
 Берлин А. М. 9 (65), 10 (92), 26 (36), 243 (261, 262), 244 (261, 262), 245 (262), 391 (13, 14)  
 Бернадская Я. Э. 98 (217), 185 (2), 365 (54)  
 Беспровзанный М. А. 8 (32), 151 (88), 225 (108)  
 Бильмайер Ф. В. 17 (66)  
 Блок Б. 248 (281), 393 (4), 395 (4), 396 (4)  
 Богданов А. П. 262 (138), 294 (138), 296 (138)  
 Богданов М. Н. 108 (245), 153 (104), 154 (104), 191 (23), 213 (30, 33, 34), 231 (181), 319 (69), 326 (35), 329 (122), 332 (122, 165), 333 (165), 338 (122), 341 (165), 344 (165), 347 (122), 355 (108), 356 (102—104, 108), 365 (59)  
 Богданова Б. Л. 142 (53)  
 Богданова В. М. 149 (76), 177 (11)  
 Боков Ю. С. 156 (119)  
 Бонецкая А. К. 108 (246), 152 (105), 213 (31)  
 Бочкарева Г. П. 237 (233), 238 (233), 384 (6), 386 (6)  
 Бреслер С. Е. 50 (10), 54 (53—55), 81 (148), 82 (148), 92 (53—55), 96 (53), 354 (27), 355 (27), 356 (27)  
 Брысин Ю. П. 149 (82), 225 (134), 232 (134), 345 (232, 233), 346 (232), 355 (84)  
 Брысин С. А. 346 (241)  
 Брысина С. П. 149 (75), 151 (75), 225 (128), 232 (128)

\* Цифры без скобок обозначают страницы, где даются ссылки на работы авторов; цифры в скобках — порядковые номера ссылок, приводимые в конце соответствующих глав.

- Булгакова И. А. 249 (302), 595 (10)  
 Бурас Т. М. 134 (27), 137 (27)  
 Бурмистров В. И. 142 (52, 53), 273 (188, 189)  
 Бут А. С. 134 (27), 137 (27)  
 Бутлеров А. М. 7 (5), 9 (5)  
 Быков А. И. 332 (157)
- Вада Т. 319 (47)  
 Валецкий П. М. 63 (106), 65 (106), 109 (265), 112 (265)  
 Ваншейдт А. А. 8, 109 (248, 249)  
 Васильева Е. И. 8 (32), 151 (88), 225 (108)  
 Васнев В. А. 10 (72), 249 (293, 318), 252 (343), 393 (21)  
 Ватанабэ 233 (198—200)  
 Вдовин В. М. 349 (257)  
 Верещагин Л. Ф. 154 (116), 156 (116), 354 (8)  
 Визель А. О. 262 (118)  
 Виноградов М. Г. 37 (96, 97), 83 (155), 88 (181—183), 90 (155), 109 (264), 112 (264), 124 (264), 157 (120, 121), 160 (121), 172 (44), 206 (16, 17), 209 (17), 210 (17), 249 (295, 311—314), 250 (312—314, 329, 330), 292 (295, 312, 314), 253 (346), 393 (7, 16—20), 397 (48)  
 Виноградова С. В. 8 (36, 37), 9 (64), 10 (74, 84), 11 (36), 12 (37, 114, 116, 118, 120—122, 123), 17 (7), 18 (14, 16, 26, 27), 27 (38, 39), 37 (96, 97), 41 (113—116), 42 (16, 117, 118), 47 (3—5), 48 (3, 4), 50 (8), 52 (3—5, 8, 22), 53 (5, 22, 29—33, 46, 48), 54 (5, 30), 57 (73, 82), 61 (32, 104, 106), 64 (30), 65 (106), 66 (31), 75 (33, 135, 136), 76 (137), 77 (138), 79 (29, 46, 141), 83 (135, 136, 155), 88 (181—183), 89 (30), 90 (138, 155), 92 (138), 93 (138), 94 (138), 98 (233—238), 104 (233—238), 107 (236, 238), 109 (30, 135, 136, 264, 265), 112 (22, 135, 136, 264, 265), 118 (281—283), 119 (3, 4, 281—283), 120 (135, 136, 264), 124 (135, 136, 264, 294), 157 (120, 121), 160 (121), 165 (2, 3), 166 (5), 172 (44), 180 (28), 191 (31), 193 (42, 43), 195 (5), 201 (7), 206 (14—19), 209 (17), 210 (17), 215 (3, 4, 8—10, 13—25, 30, 36—40, 43), 216 (78), 217 (10, 78), 218 (10, 43), 219 (10), 221 (10, 39), 222 (9, 16, 98), 223 (10, 14, 16, 20, 21, 37), 224 (10, 22, 25, 103, 106), 225 (106), 234 (223—228), 237 (227), 243 (263), 244 (263), 249 (288, 309—316), 250 (288, 309, 310, 312—314/329, 330), 251 (316, 339), 252 (312, 314, 343), 253 (309), 261 (3, 5, 6, 36, 39, 58, 59, 61), 262 (79, 128—131), 263 (130, 143, 144), 264 (144), 265 (154), 267 (3, 166, 167), 268 (3, 36, 58, 59, 61, 79, 130, 143, 144, 154, 167), 269 (36, 58, 59, 79, 130, 143, 175), 270 (130, 144), 271 (183), 272 (58, 59, 61, 79, 130, 143, 144, 183), 274 (36, 58, 59, 61, 79, 183), 275 (130, 143, 144), 276 (154), 277 (36, 58, 59, 61, 79, 166, 175), 278 (130, 143, 144), 279 (154, 166), 280 (3, 36), 281 (3, 58, 59, 61, 79, 130, 144, 211—215), 282 (144, 154), 284 (166), 289 (3), 290 (3, 36, 58, 59, 61, 79, 130, 143, 144), 291 (130, 154), 292 (166), 293 (36, 58, 59, 63, 79, 130, 144, 226), 294 (3, 58, 59, 61, 79, 130, 143, 144, 154, 166), 295 (3, 36, 130, 144, 154), 296 (3, 58, 59, 61, 79, 130, 143, 144, 236), 298 (237), 299 (238, 239), 300 (239, 240), 301 (240), 302 (255—258), 310 (26), 313 (4), 320 (97), 321 (97, 98), 329 (130), 330 (130), 332 (130), 340 (130), 342 (130), 343 (130), 345 (130), 346 (130, 234), 381 (21, 23), 382 (22, 23—25), 389 (6), 390 (6), 393 (7, 12—20), 394 (26, 27), 395 (13, 35)  
 Вихтерле О. 81 (153)  
 Власова Е. С. 215 (15—17), 222 (16), 223 (16), 261 (3, 5), 267 (3, 167), 268 (3, 167), 280 (3), 281 (3), 289 (3), 290 (3), 294 (3), 295 (3), 296 (3)  
 Власова К. П. 137 (33), 181 (30)  
 Возженникова В. М. 252 (342), 394 (29)  
 Войтенко Р. М. 342 (213), 343 (213), 344 (213)  
 Волков В. И. 249 (294), 251 (294, 336), 394 (30, 31)  
 Волохина А. В. 108 (242—246), 151 (100), 153 (100—105), 154 (102, 104), 170 (40), 171 (40), 191 (10), 213 (27—31, 33), 328 (105), 332 (105), 354 (59, 62, 63), 356 (103)  
 Волькенштейн М. В. 280 (209), 285 (209)  
 Вотинов А. 89 (189)  
 Вуд В. 138  
 Выгодский Я. С. 10 (84), 18 (16), 42 (16)
- Гейдериш М. А. 342 (213), 343 (213), 344 (213)  
 Георгиева М. 137 (35)  
 Гефелин П. 81 (153)  
 Гефтер Е. Л. 35 (75)  
 Гиль А. П. 262 (138), 294 (138), 296 (138)  
 Гликина М. В. 354 (27), 355 (27), 356 (27)  
 Глухов Н. А. 249 (306), 250 (333), 393 (3)  
 Глушкова В. Г. 252 (342)  
 Голант Ш. П. 261 (50)  
 Голова О. П. 89 (190)  
 Голубев В. В. 53 (25, 42, 43), 54 (42, 43), 60 (42, 43), 65 (42), 89 (43), 98 (224), 109 (42, 43, 247, 250), 110 (42, 250), 111 (42, 43, 250), 112 (42, 43, 250), 191 (13), 215 (47, 66), 220 (93), 261 (27), 317 (16), 318 (16, 22), 328 (88)  
 Горбачева В. О. 225 (115), 354 (47)  
 Гордон Г. Я. 66 (109), 98 (109), 103 (109), 191 (11), 322 (107)  
 Гольдштейн Э. М. 237 (252), 239 (252), 384 (5)  
 Грибанова О. И. 98 (232), 103 (232), 251 (338)  
 Грибкова П. Н. 9 (65), 10 (73, 92), 26 (36), 147 (72), 243 (262), 244 (262), 245 (262), 249 (293), 249 (318), 325, (18), 332 (18), 391 (14), 393 (21)  
 Грибова И. А. 8 (16), 10 (16), 36 (77), 53 (51, 52), 215 (41), 267 (217), 271 (217), 276 (217), 284 (217), 292 (217), 295 (217)  
 Гробман Е. М. 66 (109), 98 (109), 103 (109), 191 (11), 322 (107)  
 Гумаргалиева К. З. 38 (103), 364 (42), 371 (42), 372 (42)  
 Гурочкина Н. А. 149 (79), 150 (79), 225 (131)
- Давидович Ю. А. 88 (181), 249 (311), 393 (16, 19)  
 Давыдов Б. Э. 243 (256—258, 264, 266, 267), 244 (258, 264, 266, 267), 245 (264), 342 (213), 343 (213), 344 (213), 389 (1—4, 10), 390 (4, 10, 11), 391 (1, 4, 10)  
 Дарузе Г. Л. 333 (168)  
 Даскалу Л. 328 (64)  
 Дацкевич Л. А. 140 (46), 179 (16)  
 Демидова Т. В. 228 (178), 356 (109)  
 Дженчельская С. И. 137 (138)  
 Джилмен Г. 36 (81)  
 Дикарева Т. А. 226 (158), 368 (97), 369 (97), Дионисьев Д. Е. 325 (14)

- Дистлер Г. И. 85 (156), 233 (195, 229), 378 (8)  
 Дмитриев М. Г. 154 (113)  
 Домина Е. С. 10 (76)  
 Домнин Н. А. 30 (52)  
 Драбкин И. А. 243 (257), 389 (2)  
 Дринберг А. Я. 15 (4), 29 (47, 48), 179 (22), 180 (22), 181 (35), 261 (44, 50)  
 Дубова Т. А. 318 (22)  
 Дудкин М. С. 237 (252), 239 (252), 384 (5)  
 Евстафьев Г. И. 146 (67), 183 (39), 267 (165), 272 (165), 274 (165), 276 (165), 284 (165), 295 (165), 297 (165)  
 Ерусалимский Б. Л. 50 (10)  
 Жданов Г. С. 252 (342)  
 Жебровский В. В. 181 (35)  
 Жубанов Б. А. 38 (103), 109 (252), 112 (252), 149 (74), 191 (9), 224 (103), 225 (140), 267 (166), 277 (166), 279 (166), 284 (166), 292 (166), 294 (166), 326 (52), 333 (52), 337 (52), 342 (52), 343 (52), 344 (219), 345 (219), 364 (42), 371 (42), 372 (42)  
 Жулиев Л. И. 215 (55), 313 (11)  
 Зайцев В. И. 10 (84), 18 (16), 42 (16)  
 Закошиков С. А. 149 (77, 78), 150 (77, 78), 225 (129, 130), 346 (236, 237)  
 Замятина В. А. 11 (111), 18 (22), 28 (43), 35 (70), 53 (23, 24, 37, 41, 44), 54 (37, 41), 60 (41), 63 (37, 41, 105), 65 (105), 68 (41), 82 (37, 44), 89 (41), 92 (37, 44), 96 (44), 114 (41), 115 (41), 120 (23), 124 (23), 143 (57, 58), 144 (57, 58), 168 (16—18), 205 (6), 215 (44, 45), 262 (119—121), 313 (8, 9), 328 (75, 85, 86, 87), 364 (37)  
 Захаркин Л. И. 8 (32), 151 (88), 225 (108)  
 Звонкова З. В. 252 (342), 394 (29)  
 Зейдлер И. И. 115 (272), 137 (28, 29), 262 (70, 80)  
 Зеленецкая Т. В. 149 (76), 177 (11)  
 Иванов В. И. 89 (190)  
 Изынеев А. А. 10 (90, 91), 19 (30)  
 Икома И. 149 (73), 219 (89), 310 (60), 320 (88), 331 (149—152), 372 (149, 150)  
 Иляш И. И. 219 (92), 318 (29), 320 (29)  
 Ингэм Р. 36 (81)  
 Иноуэ Х. 219 (90)  
 Иокота Т. 319 (48)  
 Исагава К. 372 (143)  
 Итеңберг А. Т. 109 (249, 248)  
 Итикава Я. 168 (24), 262 (107, 108, 110)  
 Кабаиванов В. 137 (35)  
 Кадзама С. 168 (24), 262 (107, 108, 110)  
 Калмыкова В. Д. 213 (33)  
 Камэтани Т. 310 (48)  
 Каномэ А. 319 (47)  
 Карапетян С. С. 325 (12), 328 (12), 329 (12), 342 (12)  
 Карапетян Ш. А. 8 (32), 151 (88), 225 (108)  
 Карпова Г. В. 53 (25), 98 (224), 191 (13), 215 (66), 220 (93), 317 (16), 318 (16, 22)  
 Касаточкин В. И. 9 (63), 10 (63), 18 (24)  
 Каторжнев Н. Д. 96 (200)  
 Кербер М. Л. 344 (217)  
 Кедринский В. В. 138 (39), 262 (71), 268 (71), 318 (27)  
 Кимура Т. 310 (60)  
 Киприанов А. И. 9 (124)  
 Киселев В. С. 39 (109), 137 (37), 138 (37)  
 Кискинова И. Д. 51 (19)  
 Китайгородский А. И. 109 (253), 112 (253)  
 Кито А. 65 (107), 168 (14)  
 Кларе Г. 151 (90), 213 (35)  
 Клейзер Н. Б. 138 (38)  
 Клесман В. О. 98 (221)  
 Клименко Е. 38 (104)  
 Кнунянц И. Л. 9 (192), 354 (39)  
 Кобаяси 233 (198—200, 220)  
 Кобеко П. 89 (189)  
 Коблянский Г. Г. 89 (187, 188)  
 Ковалева Т. Г. 134 (27), 137 (27)  
 Коган А. И. 118 (287), 135 (19, 20), 262 (77, 136)  
 Козаренко Т. Д. 31 (57), 32 (57), 154 (107—113), 156 (108, 109), 172 (42, 43), 354 (12—14, 18)  
 Козлов Л. В. 10 (80), 18 (13), 42 (13), 226 (166), 367 (89), 368 (93), 370 (89, 93)  
 Козлов Л. М. 142 (52, 53), 273 (188, 189)  
 Козопольский Н. С. 219 (92), 318 (29), 320 (29)  
 Козырева Н. М. 149 (79), 150 (79), 225 (131)  
 Кокорева Н. И. 66 (109), 98 (109), 103 (109), 191 (11)  
 Колесников Г. С. 19 (28), 32 (65), 53 (38), 72 (129—133), 74 (132, 133), 109 (38, 131, 247, 251—262), 112 (38, 131, 251—262), 117 (276, 277), 160 (122—130), 161 (122, 124, 125), 172 (45—46), 174 (47), 213 (32), 224 (103), 225 (140), 246 (270—274), 247 (270—273, 275—279), 248 (273), 267 (116), 277 (166), 279 (166), 284 (166), 292 (166), 294 (166), 326 (52), 333 (52), 337 (52), 342 (52), 343 (52)  
 Комото Х. 151 (89)  
 Кондратьев Г. П. 262 (104, 105)  
 Кондрашева С. М. 191 (23), 317 (72, 75, 100), 319 (46, 69)  
 Конкин А. А. 262 (117)  
 Константинов И. И. 243 (267), 244 (267), 389 (4), 390 (4), 391 (4)  
 Корецкая А. И. 233 (212), 234 (212), 236 (212), 378 (6), 381 (6)  
 Корзенева Ю. И. 224 (106), 225 (106), 302 (255, 256), 320 (97), 321 (97, 98)  
 Коростылев Б. Н. 216 (69)  
 Корчевей М. Г. 118 (281, 282), 119 (281, 282)  
 Коршак В. В. 8 (16, 17, 18, 19, 23, 24, 25, 26, 36, 37), 9 (63—66), 10 (16—19, 23—26, 63, 66—74, 75, 78, 79, 84, 90—93, 99), 11 (19, 23, 25, 26, 36, 103, 110—112), 12 (25, 26, 37, 113—123), 15 (1, 2, 3, 5), 17 (3, 7, 8), 18 (14, 16, 18, 19—24, 26, 27), 19 (28, 29, 30), 26 (36), 27 (29, 37—39), 28 (43, 44), 29 (46), 30 (53), 31 (57), 32 (57, 65), 35 (70), 36 (77), 37 (96, 97, 99, 100, 102), 39 (110—112), 40 (110), 41 (110, 113—116), 42 (116—118), 46 (1, 2), 47 (3—5), 48 (3, 4), 49 (6), 50 (8), 51 (19), 52 (3, 4, 5, 8, 22), 53 (5, 22, 23—25, 27—52), 54 (5, 30, 34, 37, 41—43, 45, 53—57, 59), 57 (73—82), 58 (84, 86), 60 (35, 41—43, 50), 61 (32, 102—104), 63 (34, 37, 41, 42, 45, 50, 105, 106), 64 (30), 65 (42, 105, 106), 66 (31), 68 (41), 69 (103, 114), 72 (129—131, 133), 74 (133), 75 (33, 135, 136), 76 (137), 77 (138), 79 (29, 46, 49, 140), 81 (103, 143—149, 152), 82 (37, 44, 56, 86, 144, 145, 148), 83 (135, 136, 155), 85 (156), 88 (181—183), 89 (30, 41, 43, 45, 57, 184—186), 90 (45, 57, 138, 155, 184—186), 91 (34, 36, 45, 57, 184, 185, 196), 92 (34, 37,

- 44, 53—55, 138, 197, 198), 93 (34, 57, 138, 185), 94 (34, 138), 96 (53, 44), 98 (103, 144—147, 149, 214—216, 224, 233—238), 99 (103), 100 (145, 146, 149), 101 (103, 146, 149), 104 (214—216, 233—238), 107 (236, 238), 108 (241), 109 (30, 35, 38, 39, 42, 43, 131, 135, 136, 247, 250—265), 109 (30, 45, 215), 110 (42, 50, 250, 266), 111 (42, 43, 250), 112 (22, 38, 42, 43, 131, 135, 136, 214, 250—262, 263, 264), 113 (39), 114 (41, 214—216, 268—271), 115 (41, 214, 270—273), 117 (276, 277), 118 (39, 281—283), 120 (23, 103, 135, 136, 214, 264, 289), 124 (23, 135, 136, 264, 289, 294), 138 (38), 139 (45), 143 (57, 58), 144 (57, 58) 147 (69, 71, 72), 154 (107), 156 (117), 157 (120, 121), 160, (121, 123—130), 161 (124, 125), 165 (5), 168 (16—18), 170 (38), 172 (42, 44—46), 176 (1, 2), 180 (28), 181 (29), 185 (1), 189 (5—8), 191 (13, 31), 193 (33, 42, 43), 196 (3), 199 (5), 201 (7, 9), 202 (3, 10, 11), 206 (6, 14—19, 23), 209 (17), 210 (17), 213 (32) 215 (1—4, 8, 9, 13—25, 30, 36—41, 43—47, 66), 216 (78), 217 (84, 78), 218 (43), 220 (93), 221 (39), 222 (9, 16, 98, 99), 223 (14, 16, 20, 21, 37), 224 (22, 25, 103, 106), 225 (106, 107, 127, 140), 226 (148—158, 160—172), 227 (151), 229 (46), 233 (184, 195, 217, 229), 234 (144, 223—228), 236 (144), 237 (227, 230, 253), 243 (230, 255, 261—263), 244 (255, 261, 262, 263), 245 (255, 262), 246 (270—272, 274), 247 (270—272, 275—279), 248 (230, 280), 249 (230, 288—290, 293—295, 302, 303, 309, 310—316, 318, 320), 250 (230, 288, 289, 309, 310, 312—314, 329, 330, 332), 251 (294, 316, 336, 339), 252 (295, 312, 314), 253 (309), 261 (3, 5, 6, 26—29, 36, 39, 58, 59, 61), 262 (68, 79, 119—121, 128—131), 263 (28, 68, 130, 143, 144), 264 (144), 265 (154), 267 (3, 166, 167, 217), 268 (3, 36, 58, 59, 61, 79, 130, 143, 144, 154, 167), 269 (36, 58, 59, 79, 130, 143, 175), 270 (130, 144), 271 (183, 217), 272 (58, 59, 61, 79, 130, 143, 144, 183), 273 (190), 274 (36, 58, 59, 61, 79, 183, 190), 275 (130, 143, 144), 276 (154, 217), 277 (36, 58, 59, 61, 79, 166, 175), 278 (130, 143, 144), 279 (154, 166), 280 (3, 36, 190, 211—215), 281 (3, 58, 59, 61, 79, 130, 144), 282 (144, 154), 284 (166, 217), 289 (3), 290 (3, 28, 29, 36, 58, 59, 61, 79, 130, 143, 144), 219 (130, 154), 292 (166, 217), 293 (36, 58, 59, 63, 79, 130, 144, 226), 294 (3, 6, 58, 59, 61, 68, 79, 130, 143, 144, 154, 166), 295 (3, 36, 68, 130, 144, 154, 217), 296 (3, 58, 59, 61, 79, 130, 143, 144, 236), 298 (237), 299 (238, 239), 300 (239, 240), 301 (240), 302 (255—258), 310 (26), 313 (3, 4, 8, 9), 317 (16), 318 (16, 22), 320 (97), 321 (97, 98), 325 (2, 3, 7, 8, 18, 29, 30), 326 (7, 8, 44, 51—53), 327 (29, 30, 328 (7, 8, 25, 69—72, 75, 76, 78—91, 95—98, 106, 120), 329 (7, 8, 69, 70, 72, 76, 78—84, 96, 98, 120, 130), 330 (51, 95, 130), 332 (18, 76, 96, 130), 333 (29, 30, 51—53, 78), 334 (29, 30), 336 (29, 30, 51), 337 (8, 29, 30, 51, 52, 96), 338 (51), 339 (29, 30, 51, 53), 340 (130, 199, 200), 342 (29, 30, 51, 52, 83, 130), 343 (29, 30, 51, 52, 83, 130), 344 (29, 30, 96, 218), 345 (7, 8, 29, 30, 130), 346 (29, 30, 130), 347 (248), 354 (14, 18, 54), 363 (1—6, 8, 9, 20, 21, 23, 24), 364 (1—3, 21—37), 365 (23, 24, 53, 64), 366 (64, 80, 82, 85), 367 (85, 87—89), 368 (8, 2, 23, 91, 95—97), 369 (23, 53, 95, 97, 119), 370 (2, 21, 88, 89, 93, 95, 96, 125), 378 (8, 28, 34), 381 (19, 21, 23), 382 (22—25), 389 (6, 7), 390 (6, 7), 391 (13, 14), 393 (2, 6, 7, 10—21), 394 (26, 27, 30, 31), 395 (13, 35), 397 (48)
- Коршак Ю. В. 243 (256—258), 244 (258), 389 (1, 2, 10), 390 (10), 391 (1, 10)
- Корэмацу М. 219 (90)
- Костина Р. Г. 149 (84), 150 (84), 225 (135), 346 (243), 347 (243)
- Кострова Н. Д. 249 (299)
- Котляревский И. Л. 10 (76, 77)
- Котрелев Г. В. 28 (44)
- Котон М. М. 9 (51), 248 (283), 249 (306), 393 (3)
- Кравченко Т. В. 231 (181), 332 (165), 333 (165), 341 (165), 344 (165), 365 (59)
- Краснянская Э. А. 37 (99), 115 (273), 226 (160, 164), 328 (71), 344 (218), 346 (234), 365 (64), 366 (64, 82)
- Кренцель Б. А. 243 (256, 264, 267), 244 (264, 267), 245 (264), 342 (213), 343 (213), 344 (213), 389 (1, 3, 4), 390 (4), 391 (1, 4)
- Кретов А. Е. 219 (92), 263 (142), 276 (197), 293 (142), 295 (197), 318 (29), 320 (29)
- Кронгауз Е. С. 8 (24), 9 (65), 10 (24), 10 (73, 92), 26 (36), 27 (37), 243 (261, 262), 244 (261, 262), 245 (262) 249 (289, 290, 293, 318), 250 (289, 332), 391 (13, 14), 393 (2, 6, 11, 21)
- Круглов И. Л. 10 (77)
- Крутикова А. Д. 96 (200)
- Кубасова Н. А. 243 (267), 244 (267), 389 (4), 390 (4), 391 (4)
- Кудрявцев Г. И. 96 (200), 98 (217), 108 (242—246), 151 (100), 151 (100—105), 154 (102, 104), 170 (40), 171 (40), 185 (2), 191 (10), 213 (27—31, 33, 34), 233 (212), 234 (212), 236 (212), 249 (300), 252 (300), 326 (35), 328 (105), 332 (105), 345 (246), 349 (257), 354 (59, 62, 63), 355 (108), 356 (101, 104, 108), 363 (25), 365 (54), 372 (154), 378 (6), 381 (7), 396 (40)
- Кудрявцев Ю. П. 9 (63), 10 (63), 10 (75, 79), 18 (23, 24)
- Кузнецов В. Е. 274 (192)
- Кузнецов Е. В. 262 (138), 294 (138), 296 (138)
- Курашев В. В. 10 (80, 90, 91), 12 (118), 18 (13), 19 (30), 28 (44), 41 (113, 115, 116), 42 (13), 225 (140), 226 (166), 326 (51, 52), 328 (78), 329 (78), 330 (51), 333 (51, 52, 78), 336 (51), 337 (51, 52), 338 (51), 339 (51), 342 (51, 52), 367 (89), 370 (89)
- Курияма С. 219 (90)
- Курочкин А. С. 149 (80), 225 (132), 343 (216)
- Курсанов Н. Д. 76 (137), 280 (211)
- Кустанович И. М. 342 (213), 343 (213), 344 (213)
- Кухарская Э. В. 226 (163), 325 (29, 30), 327 (29, 30), 333 (29, 30), 334 (29, 30), 336 (29, 30), 337 (29, 30), 339 (29, 30), 342 (29, 30), 343 (29, 30), 344 (29, 30), 346 (29, 30), 367 (87)
- Кучкарев А. Б. 346 (240), 366 (79)
- Лазарев А. И. 137 (36), 138 (36)
- Лебедев Н. Н. 53 (39), 109 (39), 113 (39), 118 (39)
- Лебедев С. В. 89 (187, 188)
- Лебедева А. И. 363 (19)
- Лебедева А. С. 41 (113, 115, 116), 42 (117)

- Левина Р. Я. 326 (34)  
 Левитес Э. И. 151 (100), 191 (10)  
 Лосев И. П. 54 (62), 71 (125), 74 (134), 140 (46), 145 (64, 65), 149 (76—79, 82, 84, 85—87), 150 (77, 78, 79, 84), 176 (4), 177 (11), 215 (34, 35), 225 (129—131, 134—138, 141), 126 (173), 232 (134, 141), 342 (211), 343 (211), 344 (217, 228), 345 (211, 230, 232, 233), 346 (211, 232, 236, 237, 239, 243), 347 (211, 230, 239, 243), 355 (84), 363 (22), 366 (78)  
 Лубман А. М. 39 (109), 134 (27), 137 (27, 37), 138 (37)  
 Лунева Л. К. 10 (79), 27 (37), 249 (289, 302), 250 (289), 393 (6, 10)  
 Лу И-нань 12 (115), 61 (103), 69 (103), 81 (103, 149, 150), 98 (103, 149, 150), 99 (103), 100 (149, 150), 101 (103, 149), 107 (120, 103, 150), 176 (1), 226 (168, 172), 229 (180), 230 (180), 363 (24), 365 (24)  
 Лу Хэу-шу 146 (68), 147 (68)  
 Ма Жуй-дань 28 (43), 364 (37)  
 Майборода В. Д. 179 (16)  
 Макарин В. А. 81 (146, 147), 98 (146, 147), 100 (146), 101 (146), 226 (171), 363 (8), 368 (8), 368 (8), 369 (119)  
 Макаров-Землянский Б. Я. 156 (119)  
 Макаров-Землянский Я. Я. 156 (119)  
 Макарова С. В. 363 (22)  
 Максимов А. Д. 98 (236), 104 (236), 107 (236), 234 (226), 381 (23), 381 (23)  
 Максоров Б. А. 8, 38 (105), 135 (13), 167 (7), 261 (10), 262 (10)  
 Максумов А. Г. 222 (99), 273 (190), 274 (190), 180 (190)  
 Мандросова Ф. М. 213 (33), 231 (181), 332 (165), 333 (165), 341 (165), 344 (165), 355 (108), 356 (108), 365 (59)  
 Мао Бин-цюань 149 (83), 346 (244), 347 (244)  
 Марвелл К. 32 (64), 50 (12)  
 Марей Ф. 89 (189)  
 Маруока М. 372 (143)  
 Маруяма Х. 319 (47)  
 Масленникова Л. И. 66 (109), 98 (109), 103 (109), 191 (11), 322 (107)  
 Матвеева Н. Г. 8 (16, 18), 10 (16, 18, 100), 81 (152), 248 (285, 286), 249 (298, 299), 252 (298, 299), 397 (49)  
 Мацуганэ М. 98 (230), 103 (230)  
 Медведева Ф. М. 191 (24), 319 (68)  
 Мельников В. С. 10 (79)  
 Меншуткин Н. Н. 7 (12), 11 (12), 130 (1), 134 (1), 310 (4)  
 Миронов Ю. В. 109 (265), 112 (265)  
 Митин Ю. В. 249 (306), 393 (3)  
 Михайлов Н. В. 98 (221), 225 (115), 354 (47)  
 Михайлова В. 109 (248)  
 Михайлова М. А. 329 (133)  
 Мифунэ А. 168 (26, 27, 32)  
 Миценгендлер С. 217 (83)  
 Миякэ А. 57 (75), 168 (31)  
 Мозгова К. К. 249 (320)  
 Мордкович К. М. 345 (230), 347 (230)  
 Морозова Д. Т. 193 (42), 206 (18), 249 (315), 394 (27)  
 Морозова Н. А. 262 (116)  
 Мощинская Н. К. 215 (55), 313 (11)  
 Мурон Т. 149 (73), 331 (149—152), 372 (149—153)  
 Муромова Р. С. 143 (61), 144 (61), 168 (23), 215 (33), 228 (178), 262 (113), 356 (109)  
 Мушкало И. Л. 9 (124)  
 Мягков В. А. 143 (63), 145 (63)  
 Нагано С. 262 (108)  
 Нагао Х. 168 (26, 27)  
 Нагасима М. 320 (82)  
 Наганиси Й. 57 (75), 215 (56), 313 (12)  
 Накашука Р. 320 (82)  
 Настюков А. М. 7  
 Натов М. 137 (35)  
 Несмеянов А. Н. 8 (32), 151 (88), 225 (108)  
 Нисиока Т. 319 (48)  
 Овакимян Г. Б. 8 (32), 151 (88), 225 (108)  
 Оганесян Р. М. 28 (43)  
 Одноралова В. Н. 249 (300), 252 (300), 396 (40)  
 Окада А. 149 (73), 331 (149—152), 372 (149—153)  
 Окамура Т. 98 (230), 103 (230), 191 (19)  
 Окронгелидзе Н. П. 213 (33)  
 Олифер В. С. 215 (55), 313 (11)  
 Ордельт З. 179 (19), 180 (19), 261 (57)  
 Охрамович А. Е. 219 (92), 263 (142), 276 (197), 293 (142), 295 (197), 318 (29), 320 (29)  
 Павлитенко Л. В. 149 (74), 191 (9)  
 Павлова С. А. 10 (74), 54 (53—55), 81 (148), 82 (148), 92 (53—55), 96 (53), 124 (294), 140 (46), 156 (119), 249 (288), 261 (26)  
 Панова Г. В. 249 (307, 324), 252 (307), 395 (39), 396 (39)  
 Папава Г. Ш. 98 (238), 104 (238), 234 (228), 382 (25)  
 Паршина В. А. 333 (167, 168)  
 Пасынский А. Г. 349 (258)  
 Пахомов И. И. 61 (102)  
 Петров А. Д. 349 (257)  
 Петров Г. С. 7, 54 (62, 63), 71 (127), 74 (134), 137 (33, 138), 181 (30)  
 Петров К. А. 333 (167, 168)  
 Петрова В. Ф. 69 (114), 181 (29), 226 (148), 234 (144), 236 (144), 328 (95), 330 (95), 330 (95), 368 (91), 381 (19)  
 Петрова Р. Г. 8 (32), 151 (88), 225 (108)  
 Петухов Б. В. 168 (20), 191 (23), 262 (114, 117), 317 (72, 75, 100), 319 (46, 69)  
 Пинкина Л. Н. 53 (35), 60 (35), 109 (35)  
 Плетнева И. Д. 228 (178), 356 (109)  
 Плотников И. В. 140 (46)  
 Пожилыцова Е. А. 109 (263), 112 (263), 243 (255), 244 (255), 245 (255), 389 (7), 390 (7)  
 Полак Л. С. 342 (213), 343 (213), 344 (213)  
 Полинский С. Л. 140 (46)  
 Полякова А. М. 154 (116), 158 (116), 354 (8)  
 Пономаренко А. П. 137 (32), 262 (136)  
 Попов А. 137 (31)  
 Попов Ю. А. 243 (264, 266, 267), 244 (264, 266, 267), 245 (264), 389 (3, 4), 390 (4, 11), 391 (4)  
 Порай-Кошиц А. Е. 68 (113)  
 Порошин К. Т. 31 (57), 32 (57), 154 (107—115), 156 (108, 109), 172 (42, 43), 354 (12—14, 18)  
 Прачев В. Ф. 262 (116)  
 Прелкова А. Г. 98 (232), 103 (232), 237 (233), 238 (233), 384 (6), 386 (6)  
 Преображенская Н. А. 134 (27), 137 (27)  
 Прокофьев Л. В. 243 (264, 266), 244 (264, 266), 245 (264), 389 (3), 390 (11)  
 Пронюк Т. А. 243 (258), 244 (258), 389 (10), 390 (10), 391 (10)

- Прохорова Н. И. 154 (114—115)  
 Пугачевская Н. Ф. 149 (82), 225 (134), 232 (134), 345 (232, 233), 346 (232), 355 (84)  
 Пудовик А. Н. 146 (67), 183 (39), 267 (165), 272 (165), 274 (165), 276 (165), 284 (165), 295 (165), 297 (165)  
 Рабинович Е. 138  
 Раева М. В. 213 (33)  
 Ранков Г. 137 (31)  
 Рафиков С. Р. 11 (103, 110), 15 (1), 37 (102), 38 (103), 53 (27, 28, 34—36, 50), 54 (34, 59), 58 (84), 60 (35, 50), 63 (34, 50), 91 (34, 36, 196), 92 (34, 197, 198), 93 (34), 94 (34), 109 (35), 110 (50), 120 (289), 124 (289), 139 (45), 147 (71), 170 (38), 202 (10, 11), 215 (46), 217 (84), 229 (46), 248 (280), 261 (28, 29), 263 (28), 290 (28, 29), 313 (3), 325 (7, 8), 326 (7, 8), 328 (7, 8, 84, 89—91, 106), 329 (7, 8, 84), 337 (8), 342 (210), 344 (219), 345 (7, 8, 219), 354 (54)  
 Рейнольдс Р. 37 (101), 42 (101), 237 (254)  
 Репина Л. П. 143 (63), 145 (63)  
 Роговин З. А. 90 (192), 354 (39)  
 Роговина Л. З. 226 (167), 328 (98), 329 (98), 340 (200)  
 Рогожин С. В. 12 (119), 39 (110—112), 40 (110), 41 (110), 114 (268—271), 115 (270, 271), 196 (3), 202 (3), 249 (294, 295), 251 (294, 336), 252 (295), 261 (6), 294 (6), 347 (248), 394 (30, 31), 397 (48)  
 Родивилова Л. А. 328 (77)  
 Родионов Р. А. 216 (69)  
 Родэ В. В. 10 (102), 248 (284), 249 (290, 307), 249 (324, 326), 251 (326), 252 (291, 307), 394 (28, 29), 395 (39), 396 (39, 42)  
 Розенштейн Л. Д. 243 (257, 266), 244 (266), 389 (2), 390 (11)  
 Романова З. В. 226 (165), 340 (199, 200), 366 (85), 367 (85)  
 Рудман З. М. 332 (157)  
 Рутовский Б. Н. 54 (62), 74 (134)  
 Рухадзе Е. Г. 10 (102), 248 (284), 249 (291, 307), 249 (324, 326), 251 (326), 252 (342, 291, 307), 394 (28, 29), 395 (39), 396 (39, 42)  
 Рымашевская Ю. 90 (192), 354 (39)  
 Сагантаева К. Д. 38 (103)  
 Сайто Ц. 219 (89), 320 (88)  
 Салазкин С. Н. 9 (64), 29 (45), 42 (118), 63 (106), 65 (106)  
 Самплавская К. К. 29 (46)  
 Саотомэ К. 151 (89)  
 Сахарова А. А. 154 (116), 156 (116), 354 (8)  
 Сергеев В. А. 138 (38)  
 Седов Л. И. 346 (242)  
 Седов Л. Н. 170 (39), 176 (5), 226 (173)  
 Сидоров Т. А. 42 (118)  
 Симото М. 65 (107), 168 (14)  
 Скуратов С. М. 108 (246), 152 (105), 213 (31), 354 (63)  
 Сладков А. М. 9 (63), 10 (63), 10 (75, 78, 79), 18 (23, 24), 27 (37), 222 (99), 249 (289, 302), 250 (289), 273 (190), 274 (190), 280 (190), 393 (6, 10)  
 Сладкова Т. А. 345 (246), 349 (257)  
 Слинкин А. А. 193 (43), 206 (19), 249 (316), 251 (316), 393 (13), 395 (13)  
 Слонимский Г. Л. 96 (199), 226 (167), 328 (98), 329 (98), 340 (200)  
 Смирнова О. В. 145 (64, 65), 215 (34, 35)  
 Смирнова Т. В. 72 (131), 109 (131, 254, 259), 112 (131, 254), 259, 117 (276), 160 (129, 130), 213 (32), 247 (276, 277)  
 Смурова Е. В. 145 (64, 65), 215 (34, 35)  
 Соболева Т. А. 108 (241), 109 (257), 112 (257), 262 (68), 263 (68), 294 (68), 295 (68)  
 Согомонянц Ж. С. 206 (26), 211 (26), 215 (12), 222 (12), 280 (209), 285 (209)  
 Соколов Л. Б. 17 (66)  
 Соколов Н. Н. 98 (232), 103 (232), 237 (233), 238 (233), 251 (338), 384 (6), 386 (6)  
 Соколовский М. А. 363 (18)  
 Сосин С. Л. 9 (66), 10 (66, 67—72, 78), 18 (18, 19, 24)  
 Спасский М. М. 329 (133)  
 Стрелихеев А. А. 8 (32), 151 (88), 225 (108), 225 (124, 126)  
 Сунь Шу-мэн 98 (232), 103 (232), 251 (338)  
 Супрун А. П. 109 (261), 112 (261)  
 Такэда Ю. 331 (153)  
 Талмуд Б. А. 349 (258)  
 Талмуд Д. Л. 349 (258)  
 Тамбовцева Е. С. 154 (116), 156 (116), 354 (8)  
 Танатара С. 31 (59), 310 (10)  
 Тепляков М. М. 70 (116), 98 (116, 233—238), 104 (116, 233—238), 107 (116, 236, 238), 191 (12), 234 (222—228), 236 (222), 237 (222, 227), 381 (20, 21, 23), 382 (20, 22, 23—25)  
 Теренин А. Н. 10 (79)  
 Терентьев А. П. 10 (102), 248 (284), 249 (291, 307, 324, 326), 251 (326), 252 (291, 307), 394 (28, 29), 395 (39), 396 (39, 42)  
 Терехова Г. М. 168 (20), 262 (114)  
 Тиличеев М. Д. 135 (11), 261 (13)  
 Токорева Г. А. 228 (178), 356 (109)  
 Топчибаева В. Н. 8 (32), 151 (88), 225 (108, 115, 124—126), 354 (47)  
 Топчиев А. В. 243 (256), 342 (213), 343 (213), 344 (213), 389 (1)  
 Топчиев И. Н. 326 (34)  
 Третьякова К. И. 66 (109), 98 (109), 103 (109), 320 (107)  
 Тюленев С. С. 262 (118)  
 У Бань-юань 41 (114), 193 (41)  
 Уварова В. Г. 134 (27), 137 (27)  
 Урасаки Т. 372 (143)  
 Усенбаев К. 9 (63), 10 (63), 18 (24)  
 Утида Х. 219 (90)  
 Ушаков С. Н. 217 (83)  
 Уэда С. 372 (151, 153)  
 Фаворский А. Е. 38 (106)  
 Федорова Л. С. 72 (132, 133), 74 (132, 133), 109 (256, 260, 262), 112 (256, 260, 262)  
 Федорова Р. Д. 98 (238), 104 (238), 107 (238), 234 (228), 382 (25)  
 Федотова О. Я. 149 (75—87), 150 (77, 78, 79, 80, 84), 151 (75), 170 (39), 176 (4, 5), 177 (11), 225 (128—138, 141), 226 (173—175), 232 (128, 134, 141), 342 (211), 343 (211, 216), 344 (217, 228), 345 (211, 230, 232, 233), 346 (211, 232, 236, 237, 239, 241—244), 347 (211, 230, 239, 243, 244), 355 (84), 363 (222), 366 (78), 372 (145, 148, 156)  
 Филиппова Н. М. 225 (141), 232 (141), 344 (228)  
 Финогенов П. А. 54 (53—55), 81 (148), 82 (148), 92 (53—55), 96 (53)  
 Фишер Л. Б. 10 (76)



- Фрейдлин Л. Х. 345 (246), 349 (257)  
 Фрейдлина Р. Х. 8 (32), 151 (88), 225 (108)  
 Фрунзе Т. М. 8 (18), 10 (18), 80, 90, 91, 12 (113), 115, 117, 118), 17 (8), 18 (13), 19), (30), 28 (44), 30 (53), 37 (99, 100), 41 (113, 115, 116), 42 (13), 49 (6), 53 (47), 58 (86), 61 (103), 69 (103, 114), 81 (103, 143—147, 149, 151, 152), 82 (86, 144, 145), 98 (103, 144—147, 149, 151), 99 (103), 100 (145, 146, 149), 101 (103, 146, 149), 107, 109 (145), 115 (273), 120 (103), 147 (69), 165 (1), 176 (1, 2), 181 (29), 185 (1), 189 (5—8), 201 (9), 206 (23), 225 (107, 127, 140), 226 (148—172, 176), 227 (151, 176), 229 (176), 230 (159, 176), 231 (176), 232 (176), 234 (144), 236 (144), 296 (236), 325 (29, 30), 326 (44, 51, 52), 327 (29, 30, 51), 328 (25, 69—72, 76, 78—83, 95—98, 120), 329 (69, 70, 72, 76, 78—83, 96, 98, 120, 130), 330 (51, 95, 130), 332 (76, 96, 130), 333 (26, 29, 30, 51, 52, 78), 334 (29, 30), 336 (29, 30, 51), 337 (29, 30, 51, 52, 96), 338 (51), 339 (29, 30, 51), 340 (130, 199, 200), 342 (29, 30, 51, 83, 130), 343 (29, 30, 51, 52, 83, 130), 344 (29, 30, 96, 218), 345 (29, 30, 130), 346 (29, 30, 130, 234), 363 (1—6, 8, 9, 20, 21, 23, 24), 364 (1—3, 21), 365 (23, 24, 53, 64), 366 (64, 80, 82, 85), 367 (85, 87—89), 368 (2, 8, 23, 91, 95—97), 369 (23, 53, 95, 97, 119), 370 (2, 21, 88, 89, 93, 95, 96), 378 (34), 38 (19)  
 Фукумото К. 310 (48)  
 Фунабаси Х. 219 (89), 320 (88)  
 Фундылер Б. М. 261 (44, 50)  
 Хаит Э. В. 90 (192), 354 (39)  
 Хайдук И. 10 (101), 248 (284)  
 Ханнанова В. Н. 142 (53)  
 Харит Я. А. 363 (18)  
 Харитонов В. М. 49 (6), 147 (69), 189 (5—7), 225 (127), 226 (149, 150), 328 (79), 329 (79), 363 (6, 19)  
 Харитонов Г. В. 363 (19)  
 Харчевникова А. В. 19 (28), 53 (38), 109 (38, 251), 112 (38, 251)  
 Хасанова Р. Н. 38 (103), 344 (219), 345 (219)  
 Хе Пу 237 (244), 311 (74), 384 (16), 385 (16)  
 Хироока М. 331 (153)  
 Хофбауэр Э. И. 149 (87), 225 (138)  
 Хургин Ю. И. 154 (108, 110, 111—115), 156 (108), 172 (43), 354 (12, 13)  
 Циперштейн М. А. 53 (39), 109 (39), 113 (39), 118 (39)  
 Цунаваки С. 168 (24, 32), 262 (107, 108, 110)  
 Цурута М. 354 (60)  
 Цурута Тэдзи 50 (11),  
 Чеботарева В. М. 226 (174, 175), 346 (240), 366 (79), 372 (145, 148, 156)  
 Челебеева Х. 31 (59), 31 (10)  
 Челнокова Г. Н. 10 (9), 18 (20, 21), 53 (28, 34), 54 (34, 59), 63 (34), 85 (156), 91 (34, 196), 92 (34, 197, 198), 93 (34), 94 (34), 147 (71, 72), 156 (118), 170 (38), 215 (46), 217 (84), 229 (46), 233 (195, 217, 229), 261 (29), 290 (29), 313 (3), 325 (2, 3, 18), 328 (84, 106), 329 (84), 332 (18), 354 (54), 370 (125), 378 (8, 28)  
 Чен Чин-чiao 146 (68), 147 (68)  
 Черкашина Л. Г. 249 (296), 252 (296), 397 (46)  
 Черномордик Ю. А. 51 (19), 98 (233, 234), 104 (233, 234), 234 (223, 224), 381 (21)  
 Чистякова М. В. 9 (66), 10 (66, 67, 68, 69), 18 (18, 19)  
 Чирков Н. М. 262 (104, 105)  
 Чурсина Л. М. 35 (70)  
 Шапиро А. Б. 149 (81), 225 (133)  
 Шарапова И. А. 143 (61), 144 (61), 168 (23), 215 (33)  
 Шарнина А. П. 142 (52, 53), 273 (188)  
 Шварцберг М. С. 10 (77)  
 Шеина В. Е. 26 (36), 27 (37), 243 (262), 244 (262), 245 (262), 249 (289, 290), 250 (289, 332), 391 (14), 393 (2, 6, 11)  
 Шейн Т. И. 8 (32), 151 (88), 225 (108, 115, 124—126), 349 (257), 354 (47), 363 (25), 372 (154)  
 Шерле А. И. 249 (298, 299), 252 (298, 299), 397 (49)  
 Шермергорн И. М. 262 (118), 274 (192)  
 Широкова М. Н. 244 (269)  
 Шитиков В. К. 36 (77)  
 Шиттлер Э. 81 (153)  
 Шифрина В. С. 109 (249)  
 Школина М. А. 10 (93), 18 (20, 21), 325 (2, 3)  
 Школьман Е. Е. 115 (272), 137 (28—30), 262 (70, 76, 80)  
 Шмидт М. 34 (69)  
 Шпитальный А. С. 363 (18)  
 Штаудингер Г. 89 (191)  
 Штильман М. И. 149 (76, 87), 177 (11), 225 (138)  
 Шхиянц Я. В. 228 (178), 356 (109)  
 Эбихара С. 149 (73), 372 (152)  
 Эноуэ Р. 65 (107)  
 Энтелис С. Г. 262 (104, 105)  
 Юкельсон И. И. 53 (23), 143 (57), 144 (57), 168 (16), 215 (44)  
 Юруги Т. 149 (73)  
 Я Кю-суй 146 (68), 147 (68)  
 Якубович А. Я. 66 (109), 98 (109), 103 (109), 191 (11), 322 (107)  
 Якубчик А. И. 244 (269)

- Abbott T. A. 98 (228, 103 (228), 191 (17)  
 Abshire C. J. 10 (95)  
 Adams R. 56 (69), 217 (81), 310 (18)  
 Aelion R. 151 (92), 153 (92), 340 (198), 354 (70, 78, 79), 355 (70, 85), 364 (27), 368 (27), 371 (27)  
 Aelony B. 310 (49)

- Aitken R. R. 320 (84, 96)  
 Alam A. 206 (21), 251 (340, 341), 394 (32), 395 (34)  
 Alder E. 9 (55), 50 (14), 51 (14)  
 Alfred L. 249 (317), 251 (317), 395 (36)  
 Allen S. J. 98 (223), 318 (20)  
 Alles F. P. 118 (279), 119 (279)

- Ambroski L. 10 (96)  
 Anders H. 58 (89)  
 Anderson J. K. 265 (151), 267 (151), 311 (67—69)  
 Anschutz R. 310 (5)  
 Aronheim B. 9 (41)  
 Arvin J. A. 9 (48), 56 (68), 215 (28), 219 (28), 261 (2, 9), 262 (9), 267 (2), 269 (2, 9), 280 (2, 9), 289 (2), 290 (9)  
 Asamo C. 328 (117)  
 Ashar G. 329 (127), 348 (127)  
 Aspelund H. 9 (53)  
 Astbury W. T. 262 (99)  
 Atkinson J. C. 70 (122)  
 Awl R. A. 267 (199)  
 Ayers C. W. 98 (219), 370 (126)  
 Ayres D. S. 35 (76)
- Backeland L. 7 (14)  
 Baer J. 9 (47)  
 Bailar J. C., Jr. 396 (45)  
 Bailes R. H. 251 (335), 393 (25), 394 (25)  
 Baker W. O. 131 (5), 310 (25, 32, 33), 363 (10), 365 (10)  
 Bakon K. 301 (252)  
 Balbiano L. 354 (1, 2)  
 Baldoni A. A. 249 (319)  
 van Bammelen J. M. 7 (4)  
 Barkdoll A. E. 342 (208), 368 (100), 369 (100)  
 Barrett G. E. 322 (103)  
 Basy S. 138 (41—43), 310 (37—39)  
 Batzer H. 11 (104), 56 (67), 108 (239, 240), 120 (239, 295), 124 (239, 295), 141 (49), 167 (12), 179 (23), 180 (23), 195 (1), 196 (2), 197 (1, 2), 198 (1), 199 (1), 206 (2), 207 (2), 208 (2), 209 (2), 210 (2), 211 (2), 215 (11), 216 (11), 261 (7, 45), 262 (100), 269 (7), 274 (7, 100, 196), 275 (100, 196), 276 (100, 196), 277 (7), 280 (7, 45, 202, 203, 205—207, 210), 281 (45, 100, 196, 203, 206, 216), 284 (100, 196), 285 (7, 216), 287 (100, 196), 289 (7), 290 (207, 216), 301 (100, 196), 310 (30), 311 (66), 317 (4—7), 363 (17)  
 Bayer A. 7 (13), 9 (13)  
 Bayer O. 86 (169)  
 Beaman R. G. 326 (45), 328 (45), 331 (45), 335 (45), 336 (45), 337 (45); 338 (45), 366 (68, 69), 367 (68), 368 (68)  
 Beaucalet G. 328 (112—114)  
 Bechtle G. F. 311 (76)  
 Bedon H. D. 337 (187), 348 (187)  
 Beindorff A. B. 318 (76)  
 Bell A. 232 (182), 233 (206), 234 (206), 236 (206), 301 (247, 248), 341 (209), 344 (209), 370 (66), 371 (66), 382 (27)  
 Benzing G. 146 (66)  
 Berchet G. I. 354 (37)  
 Berchet G. J. 206 (24), 228 (179), 326 (38), 327 (38), 328 (38), 329 (38), 334 (38), 335 (38), 336 (38), 337 (38), 339 (38)  
 Berg E. W. 206 (21), 251 (340, 341), 394 (32), 395 (34)  
 Berge W. 346 (235), 347 (235), 348 (235)  
 Bergström B. 50 (14), 51 (14)  
 Berotti E. 179 (17)  
 Berr C. E. 37 (83), 85 (158), 262 (82), 290 (82)  
 Berthelot M. 7 (3)  
 Bertozzi E. R. 67 (112), 71 (112), 72 (112), 85 (112), 98 (112), 104 (112)  
 Berzelius J. 7 (2), 9 (2)  
 Beste L. F. 226 (145), 329 (170)  
 Bhattacharya P. R. 310 (40—42)
- Bhowmik T. 138 (43), 310 (39)  
 Biggs B. S. 9 (56), 196 (4), 202 (4), 206 (4), 261 (22), 267 (22), 268 (22, 168), 290 (22), 310 (21), 317 (1), 334 (171), 365 (55)  
 Billica H. R. 215 (60), 313 (17)  
 Binder J. L. 273 (193)  
 Birch S. F. 320 (87)  
 Birdsall H. A. 57 (72)  
 Birtwistle W. K. 265 (155), 270 (155), 276 (155), 279 (155), 282 (155), 283 (155), 286 (155), 287 (155), 289 (155), 291 (155)  
 Bischoff C. A. 310 (6, 8)  
 Bittman S. 325 (15), 326 (37)  
 Blaise E. E. 310 (16)  
 Blatz P. J. 96 (206)  
 Block B. P. 249 (304, 321, 322), 251 (304, 321), 253 (321), 397 (51, 54, 55)  
 Bochstahler T. 181 (36)  
 Bock J. H. 265 (151), 267 (151)  
 Bock L. H. 219 (91), 265 (152), 311 (67—69, 71)  
 Boening H. V. 181 (37), 182 (37), 261 (56)  
 Bohdanecky M. 179 (24)  
 Bolton E. K. 8 (29)  
 Bond H. M. 320 (83)  
 Bonnet I. 34 (67), 36 (67)  
 Boone C. J. 221 (95), 318 (32), 319 (32)  
 Bose P. K. 138 (43), 310 (39)  
 Bradley T. F. 261 (51), 269 (178), 295 (178), 296 (178)  
 Brasseur P. 310 (2)  
 Brenner A. C. 261 (17)  
 Brenner W. 393 (1)  
 Brewer S. 34 (68)  
 Brewster J. H. 328 (111), 345 (111)  
 Brinker K. C. 9 (59), 10 (59)  
 Brintzinger H. 261 (34), 262 (34, 137)  
 Brockmann H. 354 (9, 10), 356 (9), 357 (10, 107)  
 Brown C. A. 181 (36)  
 Brown C. J. 37 (90), 86 (175), 262 (99)  
 Brown H. 9 (60)  
 Browne A. A. 319 (50)  
 Broy W. 378 (7), 382 (7)  
 Brubaker M. M. 97 (213), 98 (213), 193 (36), 233 (216)  
 Bruckner V. 58 (93), 354 (26)  
 Bruson H. A. 320 (90), 321 (90)  
 Bucher J. E. 9 (45), 237 (242), 384 (7)  
 Büchler W. 10 (85), 354 (36)  
 Buchner K. 311 (75)  
 Bunge J. A. 320 (93)  
 Bunn H. 262 (89)  
 Burg A. B. 35 (73)  
 Burkhard C. A. 262 (135), 269 (135), 274 (135), 281 (135), 285 (135), 287 (135), 288 (135), 290 (135)  
 Burton W. R. 216 (57)  
 Busch H. 301 (251)
- Cachia M. 98 (229), 103 (229), 191 (18), 262 (133, 134)  
 Cahours A. 9 (40)  
 Calvin M. 251 (335), 393 (25), 394 (25)  
 Camilli C. T. 57 (72)  
 Campbell H. N. 267 (8), 269 (8), 272 (8), 273 (8), 274 (8), 290 (8), 317 (2)  
 Campbell T. W. 70 (115), 201 (8), 216 (79), 217 (79), 222 (79), 224 (79), 227 (79), 228 (79), 230 (79), 231 (79), 239 (79), 328 (67), 337 (67), 365 (52), 366 (52), 368 (52)

- Cannepin A. 332 (159)  
 Carlston E. F. 262 (81)  
 Carothers W. H. 8 (28, 30), 9 (28, 30, 48), 16 (6), 25 (34), 29 (49), 30 (54, 56), 31 (58), 32 (58), 36, 37 (56, 82), 52 (20), 56 (68), 68 (157), 97 (212), 120 (291), 124 (212, 291), 204 (13), 215 (28, 29, 49), 216 (80), 217 (28), 219 (28), 221 (97), 224 (240), 225 (113, 139), 233 (211), 235 (211), 237 (240, 241), 261 (1, 2, 9, 11, 12, 15, 38, 43), 262 (9, 11, 67), 263 (139), 267 (2), 269 (1, 2, 9, 11, 12, 38, 43), 270 (139), 274 (1, 11, 38), 275 (139), 276 (139), 277 (1, 11, 38, 43), 280 (1, 2, 9, 11, 38, 43, 67), 281 (67), 282 (139), 285 (38, 43), 286 (38, 43), 288 (38, 43, 139), 289 (1, 2, 11, 43, 67), 290 (9, 11, 38, 43, 67), 291 (139), 292 (38, 43), 293 (38, 43), 294 (1), 298 (1), 310 (1, 20, 23, 24, 34), 313 (1), 317 (3), 327 (57—59), 328 (57, 74, 102—104), 329 (57), 335 (57), 336 (57), 337 (57), 354 (35, 37, 49—51), 355 (35), 371 (130), 378 (14), 384 (3, 4)  
 Carpeni G. 57 (83)  
 Carpenter A. S. 272 (124), 273 (124), 275 (124), 281 (124)  
 Carston E. F. 37 (85), 86 (162), 344 (222), 345 (222)  
 Case L. C. 96 (201, 202)  
 Castle R. 268 (169)  
 Catlin W. E. 363 (13), 369 (13)  
 Challa G. 78 (139), 101 (139), 143 (59), 145 (59), 262 (111, 112)  
 Chalupná A. 167 (9)  
 Chambret F. 328 (92)  
 Champetier G. 98 (222), 99 (222), 100, 151 (95, 98), 153 (95, 98), 177 (6, 7), 225 (116, 117), 234 (116), 310 (2), 325 (22, 112), 329 (127), 348 (127, 256), 354 (70, 79, 81, 82), 355 (70, 81, 82, 85, 87—90, 97)  
 Chapman F. 354 (76)  
 Charch W. H. 98 (227), 103 (227), 191 (16), 322 (106)  
 Charles J. 151 (91), 354 (66)  
 Charles R. G. 249 (292)  
 Charlesby A. 294 (233), 318 (39)  
 Chauvel B. 151 (95), 152 (95), 177 (6), 225 (116), 234 (116), 354 (82), 355 (82, 89), 369 (102)  
 Chavel B. 188 (4)  
 Chouteau J. 57 (83)  
 Christ R. E. 193 (36, 40), 233 (193, 194, 216, 219), 234 (194), 378 (3)  
 Chuit P. 310 (19)  
 Ciampa G. 310 (55)  
 Ciganek F. 141 (51), 183 (38), 215 (27)  
 Clachan M. L. 98 (228), 103 (228), 191 (17)  
 Clark G. R. 393 (22)  
 Clasper M. 368 (99), 369 (99)  
 Coburn E. R. 37 (84), 86 (159)  
 Cocnen M. 168 (33)  
 Coenen M. 216 (67)  
 Coffman D. D. 206 (24), 227 (177), 228 (177, 179), 326 (38), 327 (38), 328 (38), 329 (38), 334 (38), 335 (38), 336 (38), 337 (38), 339 (38), 354 (41)  
 Coffmann P. D. 193 (36), 233 (216)  
 Coffy D. H. 320 (85)  
 Cofman D. D. 97 (213), 98 (213)  
 Cohen M. S. 267 (186), 277 (186), 280 (186), 284 (186), 289 (186), 303 (186), 304 (186), 322 (99)  
 Coker J. N. 393 (22)  
 Coldwell J. R. 217 (82), 220 (94), 263 (140), 270 (140), 272 (187), 275 (187), 279 (140), 281 (187), 283 (140), 286 (140), 287 (187), 288 (140), 290 (187), 291 (140), 293 (187), 295 (140, 234), 296 (140, 234), 297 (140, 234), 298 (140), 300 (187), 301 (187), 310 (47), 311 (73), 318 (30), 319 (55), 320 (74, 94), 378 (38)  
 Coleman D. 191 (25), 318 (19), 364 (28)  
 Colike R. C. 57 (77)  
 Colonge J. 151 (91, 97), 153 (97), 213 (37), 225 (110), 302 (259), 303 (259), 354 (66, 71), 355 (71, 101), 356 (101)  
 Conix A. 66 (108), 216 (70, 75), 237 (237, 238), 239 (237), 262 (87), 264 (87, 149), 269 (87), 274 (87), 277 (87), 281 (87), 384 (13, 15), 385 (13, 15)  
 Contois L. E. 233 (210, 215), 235 (215), 378 (12), 379 (17), 380 (17), 381 (17)  
 Cook J. G. 263 (145), 264 (147), 265 (150), 270 (145, 147, 150), 275 (145, 150), 278 (145, 147, 150), 281 (145, 147), 282 (145, 150), 310 (53, 54)  
 Cooper M. 354 (7)  
 Coover H. W., Jr. 213 (39), 222 (102)  
 Cornish C. R. 136 (22), 138 (22), 161 (22), 261 (32)  
 County R. C. 354 (50)  
 Covello M. 310 (55)  
 Cowan G. C. 53 (26), 120 (26), 124 (26), 218 (85), 261 (63), 267 (163), 271 (163), 284 (163), 290 (63, 163), 295 (163), 297 (163)  
 Cowan J. C. 267 (199), 325 (23), 339 (23)  
 Cox N. L. 227 (177), 228 (177), 354 (41)  
 Cramer F. B. 168 (22), 262 (106), 366 (68, 69), 367 (68), 368 (68)  
 Critchley S. W. 320 (87)  
 Croes G., Jr. 177 (9), 226 (147)  
 Crolle W. 177 (9), 226 (147)  
 Cs Schulz G. V. 11 (107)  
 Cumming W. A. W. 331 (140), 332 (140), 338 (140), 339 (140)  
 Curtius Th. 7 (8), 9 (8, 42), 354 (4, 5)  
 Czerwin E. P. 363 (13), 369 (13)  
 Dadson L. M. 320 (84, 96)  
 Danhäuser J. 243 (268), 244 (268), 246 (268), 389 (5), 390 (5), 391 (5)  
 Dannenberg H. 294 (228)  
 Davies D. S. 216 (57)  
 Davies M. 134 (44), 139 (44), 140 (48), 277 (200), 294 (229)  
 Davis F. O. 67 (112), 71 (112), 72 (112), 85 (112), 98 (112), 104 (112)  
 Dawallu A. 237 (250), 240 (250), 264 (198), 384 (12)  
 Decker H. J. 354 (61)  
 De La Mater G. 396 (41)  
 Denivelle L. 225 (119), 355 (99), 356 (99)  
 Denzler A. 59 (95)  
 Descotes G. 151 (91), 354 (66)  
 Despas J. 355 (87, 88)  
 Despas M. 327 (60), 354 (24)  
 Determann H. 37 (92)  
 Deuel H. 59 (95)  
 Dewar M. J. 249 (297)  
 De Witt H. D. 318 (76)  
 Dickson J. T. 8 (33), 9 (33, 54), 262 (94, 101), 263 (145), 264 (101, 148), 265 (148, 150), 270 (145, 150), 274 (101, 195), 275 (145), 276 (195), 278 (145, 150), 281 (101, 145),

- 282 (145, 148, 150), 287 (195), 290 (101), 291 (148, 195), 293 (195), 310 (53, 54)  
Dietzel R. 310 (11)  
Dimpfl L. H. 262 (62)  
Diner S. 136 (21)  
Doak R. W. 267 (8), 269 (8), 272 (8), 273 (8), 274 (8), 290 (8), 317 (2)  
Dominik M. 37 (92)  
Dorough G. L. 30 (54), 56 (68), 97 (212), 124 (212), 215 (49), 261 (2, 15), 267 (2), 269 (2), 280 (2), 313 (1), 317 (3)  
Doscher C. K. 261 (57), 294 (57)  
Dostal H. 134 (12), 135 (12), 261 (16), 274 (16)  
Drehmann U. 354 (55)  
Drewitt J. G. N. 216 (73), 223 (73), 225 (73), 233 (208, 209), 234 (208, 209), 267 (158), 301 (244), 378 (5)  
Drinkard W. C., Jr. 396 (45)  
Dulmage W. J. 233 (210), 378 (12)  
Dumon R. 8 (31), 225 (114), 354 (73)  
Dye J. I. 320 (81)  
Dyes W. A. 310 (15)  
Eberly K. C. 273 (193)  
Eda K. 355 (92)  
Edelson D. 294 (227)  
Edgar O. B. 215 (51, 53), 220 (53), 262 (91, 96), 263 (96), 269 (96), 310 (61), 311 (61), 313 (5, 6), 317 (15, 17), 318 (15)  
Edman P. 59 (98)  
Edwards W. M. 9 (61)  
Einhorn A. 9 (35), 11 (35)  
Eksner O. 67 (111)  
Ellery E. 215 (53), 220 (53), 262 (91), 313 (5), 315 (17)  
Emmert R. E. 134 (10)  
Enders G. F. 18 (25)  
Engelhardt 310 (13)  
Epstein M. M. 364 (133), 370 (132, 133), 371 (132, 133)  
Erickson C. L. 261 (19), 269 (19), 294 (19)  
Erickson R. H. 196 (4), 202 (4), 206 (4), 261 (22), 267 (22), 268 (22, 168), 290 (22), 310 (21), 317 (1), 334 (171), 365 (55)  
Erlenmeyer H. 10 (85), 354 (36)  
Ettlinger J. 9 (55)  
Eustance J. M. 18 (25)  
Evans R. D. 221 (95), 290 (221), 317 (8), 318 (32, 89), 319 (32, 58—63)  
Evaus K. D. 371 (131)  
Fabitschowitz H. 355 (95)  
Fallkenbury L. B. 325 (23), 339 (23)  
Farrow G. 70 (124)  
Farthing A. C. 364 (28)  
Felici M. 179 (17)  
Feltenstein E. 176 (3), 225 (119, 120), 355 (98—100), 356 (98—100)  
Fenner I. U. 269 (177), 280 (177)  
Fettes E. M. 67 (112), 71 (112), 72 (112), 85 (112), 98 (112), 104 (112)  
Feuer S. 181 (36)  
Fichet E. 151 (97), 153 (97), 225 (110), 355 (101), 356 (101)  
Field R. E. 320 (86)  
Fijolka P. 56 (70), 179 (20)  
Filler R. 269 (177), 280 (177)  
Fischer E. 354 (15)  
Fischer J. W. 300 (242), 302 (245), 325 (1), 328 (1)  
Fitzsimmons B. W. 36 (79)  
Fletcher N. 168 (29), 215 (61), 313 (14, 18)  
Flory P. J. 11 (108, 109), 25 (33), 30 (55), 50 (9, 17), 51 (18), 54 (60, 61), 64 (18, 60, 61), 77 (9, 60), 94, (9), 96 131 (2—4), 132 (4), 134 (4), 138 (3, 4), 151 (99), 152 (99), 262 (86), 269 (86), 274 (86), 277 (86), 281 (86), 290 (220, 225), 294 (220, 225, 230), 317 (8), 337 (187), 348 (187)  
Foldi V. S. 70 (115)  
Fontán Y. J. 167 (10, 11), 310 (35)  
Fournier P. 325 (22), 333 (166)  
Förster P. F. 143 (62), 145 (62)  
Frank R. L. 249 (319), 393 (22)  
Frankel M. 58 (92), 354 (6, 16, 17, 21)  
Frankel-Conrat H. 354 (7)  
Freudenberg K. 90 (193, 194)  
Freure B. T. 354 (61)  
Fritz G. 108 (240), 224 (105), 262 (100), 274 (100, 196), 275 (100, 196), 276 (100, 196), 181 (100, 196), 284 (100, 196), 287 (100, 196), 301 (100, 196), 311 (66), 317 (5)  
Frosch C. J. 261 (31, 37), 262 (65), 264 (37), 269 (176), 280 (37), 289 (31), 290 (31, 65), 294 (65), 302 (65), 310 (22), 334 (171), 365 (55)  
Fross R. N. 294 (227)  
Fuller C. S. 9 (56), 131 (5), 196 (4), 202 (4), 206 (4), 261 (19, 20, 22, 31, 37, 41), 264 (37), 267 (22), 268 (22, 168), 269 (19, 20, 176), 280 (37), 289 (31), 290 (22, 31), 294 (19, 20), 310 (21, 22, 25, 32, 33), 317 (1, 14), 363 (10), 365 (10)  
Funke W. 179 (18), 181 (33), 268 (174)  
Gaade W. 354 (38)  
Gabriel S. 9 (43), 29 (51)  
Gadberry H. M. 311 (76)  
Garzón S. R. 167 (10, 11), 310 (35)  
de Gaudemaris G. R. 27 (41)  
Gay-Lussac J. 7 (1), 9 (1) 11 (11), 29 (50), 310 (9)  
Gedum F. 86 (162)  
Gehatia M. 363 (7)  
Gehlen H. 340 (197)  
Gehlen-Keller M. 340 (197)  
Gerny J. 57 (78), 318 (95)  
Gildebrand D. 86 (180)  
Gilkey R. 217 (82), 272 (187), 275 (187), 281 (187), 287 (187), 290 (187), 293 (187), 300 (187), 301 (187), 310 (47), 320 (94), 378 (38)  
Giolitti U. 37 (98), 326 (36), 327 (36), 344 (36), 368 (92), 372 (157)  
Glasstone S. 59 (99)  
Gleissner A. 356 (110)  
Gold I. 96 (209)  
Goodman I. 319 (70)  
Goodman J. 37 (94), 86 (160)  
Gouinlock E. V., Jr. 285 (218)  
Gould P. 320 (87)  
Göbel E. 7 (8), 9 (8), 354 (4)  
Gragwall G. O. 261 (57), 294 (57)  
Grall N. H. 262 (72), 268 (72)  
Gray H. W. 342 (208), 368 (100), 369 (100)  
Green J. 267 (186), 277 (186), 280 (186), 284 (186), 289 (186), 303 (186), 304 (186), 322 (99)  
Greenberg H. 320 (80)  
Greenlee S. E. 320 (79)  
Greenwood T. T. 294 (233), 318 (39)  
Griehl W. 57 (71), 142 (54), 143 (54, 62), 145 (62), 215 (31), 261 (42), 262 (42, 66, 93, 123), 263 (93), 269 (93) 274 (93), 317 (101)

- Gruschke H. 216 (77)  
 Grützmaker H. F. 59 (100)  
 Gudgeon H. 320 (84, 96)  
 Guinot M. 366 (83), 372 (83)  
 Gulbins K. 146 (66)  
 Guyot P. 213 (37), 354 (71), 355 (71)
- Haber C. 34 (68)  
 Hachihama Y. 265 (153), 325 (19), 326 (19), 328 (117, 119), 331 (19, 144, 145), 335 (19), 336 (19), 337 (19), 338 (19, 144, 145), 354 (45), 366 (74—76)  
 Hacquard J. 328 (109)  
 Hadobas F. 318 (71), 322 (71)  
 Haggerlund B. 243 (260), 244 (260), 389 (9)  
 Hall A. J. 215 (52), 225 (118), 313 (22), 355 (91), 368 (94)  
 Hall H. K. 346 (235), 347 (235), 348 (235)  
 Hamann K. 146 (66), 179 (18), 261 (48), 268 (174)  
 Hamilton C. W. 364 (133), 370 (132, 133), 371 (132, 133)  
 Hammel E. F., Jr. 59 (99)  
 Hanby W. E. 364 (29)  
 Hanson E. E. 273 (193)  
 Harada K. 371 (129)  
 Harbordt C. 7 (6), 9 (6), 32 (60), 225 (111), 354 (33)  
 Harden W. C. 179 (15)  
 Harding G. F. 233 (208, 209), 234 (208, 209), 378 (5)  
 Harnik M. 58 (92)  
 Harris F. E. 96 (207)  
 Hartmann A. 70 (123)  
 Hasegawa H. 142 (55), 310 (46)  
 Hasegawa M. 310 (70), 311 (70)  
 Haslam J. 368 (99), 369 (99)  
 Hassanein A. 310 (50)  
 Hauptschein M. 269 (177), 280 (177)  
 Hauschild R. 38 (108)  
 Hausser I. 310 (19)  
 Hawke F. 310 (44, 45)  
 Hawthorne B. J. 216 (76)  
 Hay A. S. 18 (25)  
 Hayashi I. 325 (19), 326 (19), 331 (19, 144), 335 (19), 336 (19), 337 (19), 338 (19, 144), 366 (74—76)  
 Hayashi K. 326 (47), 328 (47), 330 (135), 331 (47, 135, 145—147), 335 (47), 336 (47), 338 (47, 145), 371 (128)  
 Hedenstrom A. 310 (8)  
 Hedrick G. H. 221 (95)  
 Høglein F. A. 237 (250), 240 (250), 264 (198), 384 (12)  
 Heikens D. 59 (101), 86 (164, 166)  
 Heim E. 96 (210, 211)  
 Heintz W. 310 (3)  
 Heisenberg E. 215 (63), 313 (20)  
 Heiss J. H. 131 (5), 310 (32, 33)  
 Hendrick G. W. 318 (32), 319 (32)  
 Hendrick R. M. 319 (67)  
 Hermans P. H. 86 (164, 166, 170)  
 Heyns K. 59 (100)  
 Higgings N. 310 (7)  
 Hildebrandt D. 37 (93)  
 Hill A. 37 (90), 86 (175)  
 Hill D. R. J. 140 (48), 277 (200)  
 Hill J. W. 31 (58), 32 (58), 204 (13), 221 (97), 224 (240), 233 (211), 235 (211), 237 (240, 241, 251), 261 (12, 43), 269 (12, 43), 277 (43), 280 (43), 285 (43), 286 (43), 288 (43), 289 (43), 290 (43), 292 (43), 293 (43), 310 (20, 34), 254 (35), 355 (35), 378 (14), 384 (1, 3, 4)  
 Hill R. 261 (30), 262 (30, 84, 96), 263 (30, 84, 96), 264 (30, 84), 265 (30, 84), 266 (30, 84), 267 (30), 268 (30, 84), 269 (30, 96), 270 (84), 272 (30, 84), 274 (30, 84), 277 (30), 278 (84), 280 (30), 281 (30), 287 (30), 290 (30), 291 (84), 294 (30), 310 (56, 61), 311 (56, 61), 325 (11), 326 (11), 327 (11), 328 (11), 329 (11), 330 (11), 332 (11), 334 (11), 335 (11), 336 (11), 337 (11), 338 (11), 344 (11), 348 (11)  
 Hirano S. 135 (18)  
 Hoffmeister K. 317 (101)  
 Holmen R. E. 233 (207), 234 (207)  
 Holtschmidt H. 11 (104), 120 (295), 124 (295), 196 (2), 197 (2), 206 (2), 207 (2), 208 (2), 209 (2), 210 (2), 211 (2), 280 (203, 204), 281 (203), 302 (204)  
 Hopff H. 327 (55), 329 (55), 330 (55), 335 (55), 336 (182), 337 (55, 189), 338 (182), 345 (55), 354 (67), 370 (122, 123)  
 Horn C. F. 263 (141), 276 (141), 284 (141), 291 (141), 326 (50), 327 (50), 330 (132), 333 (50), 339 (50), 354 (61)  
 Horst R. W. 320 (80)  
 Hoshino K. 86 (171, 172), 340 (202, 203), 341 (203), 364 (44), 371 (44)  
 Houtz R. C. 226 (146), 329 (170), 334 (174), 365 (51), 368 (51), 369 (51), 371 (51)  
 Hovey A. G. 135 (14, 15), 262 (78)  
 Howard G. J. 50 (13), 51 (13), 91 (13), 96 (13)  
 Hudson R. A. 262 (90)  
 Huffman W. A. 319 (64)  
 Huggill H. P. 263 (145), 264 (147), 265 (150), 270 (145, 147, 150), 275 (145, 150), 278 (145, 147, 150), 281 (145, 147), 282 (145, 150)  
 Huisgen R. 10 (94)  
 Hurd R. N. 396 (41)
- Iapalucci T. L. 249 (323)  
 Ienas M. 354 (77)  
 Imai Y. 326 (47), 328 (47), 331 (47, 146), 335 (47), 336 (47), 338 (47)  
 Imoto E. 369 (118)  
 Imoto M. 328 (117, 119)  
 Infiesta J. 317 (11)  
 Inoue B. 215 (54), 313 (10)  
 Isaacs E. 168 (25), 221 (96), 318 (31)  
 Iuki H. 354 (22)  
 Iwakura J. 218 (86), 322 (105), 367 (90), 368 (90), 371 (128)  
 Iwakura Y. 218 (86), 322 (105), 326 (47), 328 (47), 330 (135), 331 (47, 135, 146, 147), 332 (161), 335 (47), 336 (47), 338 (47), 367 (90), 368 (90), 371 (128)  
 Izard E. F. 261 (4), 262 (4, 98, 103), 263 (4), 264 (103), 265 (4), 268 (4), 269 (4), 270 (4), 272 (103), 274 (4), 275 (4), 276 (4, 103), 278 (4, 103), 281 (4, 103), 282 (4, 103), 287 (4, 103), 290 (4, 103)
- Jackson W. J., Jr. 311 (73)  
 Jakob A. 71 (126)  
 Jamaguchi K. 262 (83), 264 (83), 281 (83), 293 (82), 318 (21)  
 Janssen H. 181 (33)  
 Jansson J. I. 355 (96)  
 Jasse B. 378 (37)  
 Jay R. 9 (42)  
 Johnaton W. B. 261 (51), 269 (178), 295 (178), 296 (178)

- Johnson G. R. 57 (72)  
 Johnson J. H. 222 (101), 274 (191)  
 Johnson P. C. 320 (85)  
 Jones M. E. B. 249 (327), 252 (327), 396 (43)  
 Joyner F. B. 213 (39), 222 (102)  
 Juki H. 170 (41), 171 (41)  
 Jura K. 345 (231)
- Kalb H. J. 262 (98)  
 Kamas F. 318 (71), 322 (71)  
 Kamerbeek B. Jr. 177 (9), 226 (147)  
 Kämmerer H. 50 (16), 51 (16)  
 Kanda S. 249 (308), 393 (23), 394 (23)  
 Kane I. H. 261 (57), 294 (57)  
 Kanig G. 261 (17)  
 Kappelmeier C. P. A. 58 (118), 70 (117—119, 121)
- Kass P. 302 (246)  
 Katchalski E. 58 (85), 354 (6, 16, 17, 21), 363 (7), 369 (114)  
 Kato J. 372 (140)  
 Kawakatsu Y. 369 (118)  
 Kay F. W. 354 (28)  
 Kaye W. I. 266 (180), 271 (180), 273 (180), 276 (180), 284 (180), 288 (180), 289 (180), 291 (180), 292 (180)  
 Kazan J. 249 (317), 251 (317), 395 (36)  
 Keefer E. H. 337 (187), 348 (187)  
 Kern V. 17 (6a)  
 Kern W. K. 280 (208)  
 Khaladji J. 348 (256), 355 (87, 97)  
 Kiang Yuan-sun 134 (9)  
 Kibler C. J. 232 (182), 233 (206), 234 (206), 236 (206), 301 (247, 248), 319 (56), 341 (209), 344 (209), 370 (66), 371 (66), 382 (27)  
 Kidani Y. 394 (33)  
 Kienle R. H. 11 (106), 25 (31, 32), 37 (86), 86 (163, 120 (290), 124 (290), 135 (14—17), 262 (78)  
 Kirk W., Jr. 342 (208), 368 (100), 369 (100)  
 Kito A. 262 (85)  
 Klare H. 98 (220), 327 (56), 328 (56), 329 (56), 334 (56), 335 (56), 338 (56), 344 (56), 345 (56), 348 (56)  
 Klausch W. 136 (23—24), 262 (74, 75), 268 (74, 75)  
 Kleine J. 168 (28), 215 (58, 65), 313 (13, 15, 23)  
 Klement R. 71 (126)  
 Kline G. M. 328 (118), 368 (98)  
 Kluiber R. W. 249 (301), 250 (301), 393 (8)  
 Klüger H. E. 233 (196), 378 (9)  
 Knobler J. 58 (92)  
 Knödler S. 179 (18), 268 (174)  
 Kobayashi F. 262 (88)  
 Kobayashi R. 58 (87)  
 Koch W. T. 269 (179), 274 (179), 277 (179), 281 (179), 285 (179), 287 (179), 288 (179), 290 (179), 292 (179), 298 (179)  
 Kolb K. E. 215 (59), 313 (16)  
 Koller C. R. 326 (45), 328 (45), 331 (45), 335 (45), 337 (45), 338 (45)  
 Konll E. A. 310 (44, 45)  
 Könyves I. 354 (25)  
 Korematsu M. 310 (59)  
 Kotch A. 303 (261)  
 Kovács J. 354 (25, 26)  
 Kowolik E. J. 216 (76)  
 Kox P. R., Jr. 319 (51)  
 Kraemer E. O. 310 (27)  
 Krafft F. 310 (15)
- Králíček F. J. 58 (88)  
 Kramer B. 191 (27), 318 (35)  
 Kresse P. 98 (226, 231), 102 (226), 103 (231), 191 (15, 20), 322 (104)  
 Kropa E. L. 233 (189—192), 261 (51), 269 (178), 295 (178), 296 (178), 378 (1, 2, 10)  
 Krotsch R. 318 (52)  
 Krug R. 310 (11)  
 Krzikalla R. 37 (93), 86 (180)  
 Kubitz K. A. 70 (120)  
 Kubota T. 10 (98)  
 Kuhn W. 90 (195)  
 Kunde J. 37 (89, 92), 86 (174), 110 (174), 354 (75)  
 Kunz K. 365 (49)  
 Kuriyama S. 310 (59)  
 Kurka K. A. 320 (83)  
 Kuroki N. 262 (88)  
 Kwolek S. L. 10 (83.), 18 (9, 10, 12), 18 (15), 38 (10)  
 Kyriyama S. 262 (83), 264 (83), 281 (83), 294 (83), 318 (21)  
 Kyrning S. 50 (15), 51 (15)
- Laasko T. M. 233 (201, 202, 204, 215), 235 (201, 202, 215), 236 (204), 265 (172), 271 (172), 378 (13), 379 (15—17), 380 (17), 381 (17)  
 Lang H. 56 (67), 141 (49), 167 (12), 261 (7), 269 (7), 274 (7), 277 (7), 280 (7, 205), 285 (7), 289 (7)  
 Langwald H. 311 (75)  
 Lapalucci T. L. 397 (52)  
 Lappert M. 35 (71)  
 Lasher A. E. 233 (205), 378 (4)  
 Lasoski S. W., Jr. 57 (77)  
 Lauer W. 37 (93)  
 Lavalou M. 151 (95, 96), 152 (95, 96), 177 (6), 180 (27), 186 (3), 187 (3), 225 (116, 117), 234 (116), 354 (80, 81), 355 (81, 89, 90)  
 Leach S. J. 59 (96, 97)  
 Leach W. A. 37 (84), 86 (159)  
 Leape C. 233 (197)  
 Leggewie E. L. 310 (50)  
 Leimu R. 355 (96)  
 Lemetre G. 369 (92), 372 (157)  
 Lenz I. 56 (70), 179 (20)  
 Leutner F. S. 262 (86), 269 (86), 274 (86), 277 (86), 281 (86), 318 (54), 319 (54)  
 Levasseur L. 38 (107), 166 (6)  
 Levin J. 58 (92)  
 Levine M. 216 (72)  
 Lewis A. J. 325 (23), 339 (23)  
 Lewis J. W. 249 (301), 250 (301), 393 (8)  
 Liebig J. 9 (39), 11 (39)  
 Lieser Th. 340 (197)  
 Lim D. 152 (106)  
 Lin Chin-po 132 (6), 141 (6)  
 Lincoln J. 168 (34), 216 (73, 76), 223 (73), 225 (73), 267 (158), 300 (242), 301 (244, 245), 311 (62, 63)  
 Lindley H. 59 (96, 97)  
 Lin Te-hou 132 (8)  
 Linville R. G. 168 (30)  
 Li Shin-wei 132 (8)  
 Li Yo-wei 132 (8)  
 Lochner K. H. 262 (137)  
 Lombard F. 310 (28, 29)  
 Long H. 266 (180, 181), 271 (180, 181), 273 (180, 181), 287 (180, 181), 284 (180, 181), 288 (180, 181), 289 (180, 181), 291 (180, 181), 292 (180, 181)

- Long S. 320 (77)  
 Long S. H. 279 (201)  
 Losano A. 81 (142)  
 Lourenco A. V. 261 (14), 279 (14)  
 Lowe A. R. 264 (147), 265 (150), 266 (157),  
 270 (147, 157), 271 (157), 275 (150), 276  
 (157), 278 (147, 150), 279 (157), 281 (147),  
 282 (150), 284 (157), 310 (53, 54)  
 Ludewig H. 213 (38), 310 (57), 363 (15), 365  
 (15)  
 Ludwig W. 203 (12), 233 (221), 234 (221), 235  
 (221), 381 (26)  
 Lum D. 393 (1)  
 Lum F. G. 37 (85), 344 (222), 345 (222)  
 Lung H. 317 (6)  
 Lycan W. H. 56 (69), 217 (81), 310 (18)  
 Lytton M. R. 221 (95), 269 (179), 274 (179),  
 277 (179), 281 (179), 285 (179), 287 (179),  
 288 (179), 290 (179), 292 (179), 298 (179),  
 318 (32, 89), 319 (32), 320 (78)  
  
 Maass Th. A. 9 (43), 29 (51)  
 MacLean D. 168 (21)  
 Magat E. E. 326 (45), 328 (45), 331 (45), 335  
 (45), 336 (45), 337 (45), 338 (45)  
 Mahler M. 35 (73)  
 Makay-Bodi E. 181 (31), 182 (31), 261 (55),  
 268 (55), 272 (55), 294 (55)  
 Manasse A. 9 (44), 225 (112), 354 (58)  
 Manecke G. 243 (268), 244 (268), 246 (268),  
 389 (5), 390 (5), 391 (5)  
 Marabini A. 368 (92)  
 Mark H. 52 (21), 237 (239), 384 (14), 385 (14)  
 Marks B. S. 334 (173)  
 Maros-Greger K. 181 (31), 182 (31), 261 (55),  
 268 (55), 272 (55), 294 (55)  
 Marshall J. 57 (76)  
 Martello V. 37 (98), 326 (36), 327 (36), 344 (36)  
 Martin E. L. 227 (177), 228 (177), 354 (41)  
 Martin E. V. 301 (251, 254)  
 Martin K. V. 249 (325), 252 (325), 253 (325)  
 Martin M. M. 251 (337), 252 (345), 253 (337),  
 394 (50), 395 (38), 396 (38), 397 (47)  
 Marvel C. S. 10 (86, 87, 88, 89, 95), 222 (101),  
 243 (265), 244 (265), 245 (265), 251 (337),  
 252 (344, 345), 253 (337), 273 (194), 274  
 (191), 303 (261), 390 (12), 391 (12), 394 (50),  
 395 (38), 396 (38, 44), 397 (44, 47)  
 Marx B. C. 58 (94)  
 Marzilly L. 310 (16)  
 Mason C. D. 320 (90), 321 (90)  
 Masuda H. 310 (59)  
 Masuda J. 355 (92)  
 Masuda Y. 326 (33), 334 (33)  
 Mather S. 319 (50)  
 Matsuda J. 334 (172)  
 Mattison L. E. 249 (317), 251 (317), 395 (36)  
 Mayes N. 267 (186), 277 (186), 280 (186), 284  
 (186), 289 (186), 303 (186), 304 (186), 322  
 (99)  
 Maysenhölder R. 146 (66)  
 McElheny G. C. 396 (41)  
 McGrew F. C. 97 (213), 98 (213)  
 McIntyre J. E. 237 (247), 384 (10)  
 McMahon W. 57 (72)  
 McPherson N. S. 98 (228), 103 (228), 191 (17),  
 322 (103)  
 McRobertson J. S. 262 (109)  
 Meacock G. 177 (8)  
 Meis J. 311 (75)  
 Melville H. W. 215 (50), 261 (33, 35), 313 (2),  
 317 (9, 10)  
  
 Mencik Z. 96 (204)  
 Meneghini C. 179 (17)  
 Metzsch F. A. 357 (107)  
 Meyer H. H. 310 (43)  
 Meyer R. 225 (143), 342 (212), 343 (215)  
 Michel R. H. 243 (259), 244 (259), 246 (259),  
 389 (8), 390 (8)  
 Michler W. 7 (7)  
 Mighton H. R. 317 (8)  
 Mihail R. 325 (15), 326 (37)  
 Milone C. R. 318 (54), 319 (54)  
 Miro P. 37 (88, 93), 86 (173, 180)  
 Miyake A. 237 (232), 238 (232), 242 (232),  
 386 (22)  
 Miyauchi M. 348 (253), 378 (29, 31)  
 Mizutani K. 58 (87)  
 Mlejnek O. 137 (26)  
 Mleziva J. 179 (24)  
 Mochel W. E. 227 (177), 228 (177), 354 (41)  
 Mohr B. 11 (104), 120 (295), 124 (295), 179  
 (23), 180 (23), 196 (2), 197 (2), 206 (2),  
 207 (2), 208 (2), 209 (2), 210 (2), 211 (2),  
 261 (45), 280 (45, 203), 281 (45, 203)  
 Mooney E. F. 368 (99), 369 (99)  
 Moore L. D., Jr. 279 (201)  
 Morawetz H. 152 (106)  
 Morgan P. W. 10 (81—83), 11 (81, 105), 18  
 (9—12, 5), 38 (10), 193 (35), 326 (45), 328  
 (45), 331 (45), 335 (45), 336 (45), 337 (45),  
 338 (45)  
 Morimoto K. 354 (45)  
 Morosoff N. 153 (106)  
 Morris F. V. 311 (76)  
 Mostert J. 70 (119)  
 Möschle A. 363 (17)  
 Mulvaney J. E. 10 (87, 88)  
 Munk R. 280 (208)  
 Munro N. 168 (21, 25), 221 (96), 318 (31, 70)  
 Munzo N. 98 (225), 103 (225), 191, (14)  
 Murakami K. 168 (13), 311 (72)  
 Murohoshi S. 170 (41), 171 (41), 354 (22)  
 Murphey W. A. 243 (259), 244 (259), 246 (259),  
 389 (8), 390 (8)  
 Mussberger J. 167 (9)  
 Musso H. 354 (9, 10), 356 (9), 357 (10)  
 Müller A. 261 (23, 54), 262 (54), 267 (23),  
 268 (23), 280 (23), 302 (23), 327 (55), 329  
 (55), 330 (55), 335 (55), 336 (182), 337 (55,  
 189), 338 (182), 345 (55), 354 (67), 370  
 (122, 123).  
  
 Naito K. 181 (32), 182 (32),  
 Nakanishi R. 10 (98)  
 Nanda V. S. 96 (208)  
 Navarro Beaton J. 317 (11)  
 Navech J. 267 (184)  
 Nesbitt B. F. 86 (160)  
 Neuman W. F. 251 (334), 393 (24)  
 Nolske H. 262 (137)  
 Numata J. 318 (44)  
 Nuss O. 120 (293), 124 (293)  
 Nüsslein J. 57 (74), 70 (123)  
  
 O'Brien J. F. 269 (177), 280 (177)  
 Ocone L. R. 249 (321), 251 (321), 253 (321),  
 397 (51)  
 Oda R. 345 (231)  
 Odaira A. 372 (140)  
 Ogata N. 55 (65, 66), 86 (165), 147 (70), 328  
 (107)  
 Ohashi K. 135 (18)

- Okada A. 327 (140)  
 Olcott H. S. 354 (7)  
 Ordelt J. 141 (51), 215 (27)  
 Ordelt Z. 183 (38), 301 (249, 250)  
 Osborne R. J. 168 (30)  
 Ott R. 310 (50)  
 Otto R. 72 (128)
- Packer E. A. 320 (85)  
 Pape N. R. 269 (176)  
 Patterson T. S. 249 (319)  
 Pavlik F. I. 249 (319)  
 Pearman D. E. 325 (24)  
 Pease D. 342 (208)  
 Pease D. C. 368 (100), 369 (100)  
 Pedit J. 66 (110)  
 Peerman D. E. 115 (275)  
 Pelouze J. 7 (1), 9 (1), 11 (1), 29 (50), 310 (9, 12)  
 Peterson W. R. 206 (24), 228 (179), 326 (38), 327 (38), 328 (38), 329 (38), 334 (38), 335 (38), 336 (38), 337 (38), 339 (38)  
 Petit J. 267 (184)  
 Petke F. E. 25 (31, 32), 37 (86), 86 (163), 120 (290), 124 (290), 135 (16, 17)  
 Peppel W. J. 206 (25), 232 (347)  
 Pfeiffer L. V. 396 (41)  
 Phipps M. S. 249 (317), 251 (317), 395 (36)  
 Pie J. F. 254 (48), 355 (48)  
 Pied L-Ph. 354 (81), 355 (81)  
 Pieper W. 371 (138)  
 Pierucci S. 368 (92)  
 Podall H. E. 249 (323), 397 (52)  
 Pope M. 138 (40)  
 Pore M. T. 294 (231)  
 Postelnek W. 10 (97)  
 Pratesi P. 7 (9)  
 Prochazka J. 328 (94)  
 Pryde E. H. 267 (199)  
 Pue J. F. 151 (94), 152 (94)  
 Pugh E. C. 237 (247), 384 (10)  
 Pusztai A. 354 (25)
- Raff R. 52 (21), 134 (12), 135 (12), 261 (16), 274 (16)  
 Ramm H. 310 (57)  
 Ramos G. 81 (142)  
 Rassweiler J. H. 252 (344), 396 (44), 397 (44)  
 Rathgeber P. 37 (93), 86 (180)  
 Ravens D. A. S. 57 (79), 70 (124)  
 Reeder F. 216 (74), 301 (243)  
 Reid E. E. 179 (15)  
 Reiser W. 136 (25), 262 (69)  
 Reksrot E. 86 (180)  
 Renfrew M. M. 310 (49)  
 Renfzen M. M. 325 (24)  
 Restle H. 356 (106)  
 Reuber R. 216 (77)  
 Rexroth E. 37 (93)  
 Reynolds D. D. 233 (201, 202), 235 (201, 202), 265 (172), 271 (172), 379 (15, 16)  
 Rezea A. 325 (15), 326 (37)  
 Riley M. W. 393 (1)  
 Ripley K. G. 268 (173)  
 Robins R. L. 140 (47), 268 (171)  
 Robinson I. M. 9 (59), 10 (59)  
 Robinson J. C. 262 (109)  
 Robinson J. M. 9 (61)  
 Robinson W. B. 37 (84), 86 (59)  
 Robitschek P. 285 (219)  
 Rochow E. G. 9 (52)
- Roedel H. 37 (89), 86 (174), 110 (174), 354 (75)  
 Roelen O. 311 (75)  
 Rose S. H. 249 (304), 251 (304), 397 (54)  
 Rosental J. 181 (36)  
 Ross S. D. 37 (84), 86 (159)  
 Rossing A. 72 (128)  
 Roth E. S. 249 (304), 251 (304), 397 (54)  
 Roth M. 146 (66)  
 Rothe I. 86 (177, 178)  
 Rothe M. 37 (87, 91), 86 (167, 168, 176—178)  
 Rouve A. 32 (63)  
 Rueggerberg W. H. C. 167 (8)  
 Ruggli P. 32 (61)  
 Runge F. 179 (20)  
 Rydon H. N. 35 (76), 354 (11), 356 (11)
- Sabel A. 280 (208)  
 Saito Y. 249 (308), 393 (23), 394 (23)  
 Sakamoto M. 367 (90), 368 (90)  
 Saner W. R. 118 (279), 119 (279)  
 Saraceno A. J. 249 (322), 397 (55)  
 Sasaki Ch. 348 (253), 378 (29, 31)  
 Sauer J. 10 (94)  
 Savard J. 136 (21)  
 Sbrolli W. 179 (17)  
 Schambre F. 213 (36)  
 Schaumann C. W. 249 (304), 251 (304), 397 (54)  
 Scheibli J. R. 294 (228)  
 Schlack P. 57 (74), 365 (49)  
 Schlögl K. 355 (95)  
 Schmidt F. 37 (88, 92, 93), 86 (137, 180)  
 Schmidt H. 120 (292), 124 (292), 178 (12), 261 (21), 280 (21), 281 (21)  
 Schmidt K. H. 280 (208)  
 Schneider E. 326 (43), 348 (43)  
 Schnell H. 8 (34), 9 (34), 11 (34), 42 (119), 57 (80), 170 (36), 179 (13, 14), 191 (21), 224 (104, 105), 354 (40), 355 (40), 365 (50)  
 Schnock G. 142 (54), 143 (54), 215 (31), 261 (42), 262 (42, 66)  
 Schramm C. H. 364 (30)  
 Schramm G. 356 (106)  
 Schreider R. S. 342 (208), 368 (100), 369 (100)  
 Schulken R. M., Jr. 266 (180, 181), 271 (180, 181), 272 (180, 181), 276 (180, 181), 284 (180, 181), 288 (180, 181), 289 (180, 181), 291 (180, 181), 292 (180, 181)  
 Schulz G. V. 54 (58), 55 (58), 96 (58, 203), 120 (58), 121, 123  
 Schweiker G. C. 285 (218, 219), 334 (173)  
 Schweiker G. K. 58 (94)  
 Schweizer H. R. 57 (81)  
 Schwenk E. 146 (66)  
 Seidel B. 37 (93), 86 (180)  
 Sekiduchi H. 170 (41), 171 (41), 354 (22)  
 Sela M. 58 (85), 369 (114)  
 Shaffer M. C. 318 (54), 319 (54)  
 Shalitin V. 363 (7)  
 Shaw R. A. 36 (79, 80)  
 Shearer N. H., Jr. 213 (39), 222 (102)  
 Sheldon S. C. 35 (72)  
 Shima H. 181 (32), 182 (32)  
 Shivers J. C., Jr. 318 (65)  
 Shivles J. C. 98 (227), 103 (227), 191 (16), 322 (106)  
 Shono T. 354 (45)  
 Siggel E. 168 (28), 215 (58, 65), 313 (13, 15, 23)  
 Siliwan J. K. 318 (57)  
 Sillion B. J. 27 (41)



- Simkin J. 249 (304, 321), 251 (304, 321), 253 (321), 397 (51, 54)  
 Siotome K. 261 (60)  
 Sippel A. 96 (210, 211)  
 Sito H. 191 (22)  
 Skwarski T. 143 (60), 144 (60), 215 (32), 262 (115)  
 Slade W. C. 9 (45), 237 (242), 384 (7)  
 Sluyterman L. A. 156 (117), 356 (105), 357 (105)  
 Smart O. L. 168 (30)  
 Smith B. C. 35 (72), 36 (79)  
 Smith D. D. 271 (182), 277 (182), 280 (182)  
 Smith J. G. 232 (182), 233 (206), 234 (206), 236 (206), 301 (247, 248), 319 (56), 341 (209), 344 (209), 370 (66), 371 (66), 382 (27)  
 Smith P. W. 354 (11), 356 (11)  
 Smith W. 8 (15), 9 (15)  
 Smith W., Jr. 273 (193)  
 Solms J. 59 (95)  
 Somers J. A. 317 (18), 329 (126), 332 (126), 347 (126), 355 (93)  
 Somló F. 368 (92), 372 (157)  
 Sönnerskög S. 363 (16)  
 Sorenson W. R. 201 (8), 216 (79), 217 (79), 222 (79), 224 (79), 227 (79), 228 (79), 230 (79), 231 (79), 239 (79), 328 (67), 337 (67), 365 (52), 366 (52), 368 (52)  
 Spanagel E. W. 30 (56), 37 (56), 206 (24), 215 (29), 228 (179), 261 (38), 263 (139), 269 (38), 270 (139), 274 (38), 275 (139), 276 (139), 277 (38), 280 (38), 282 (139), 285 (38), 286 (38), 288 (38, 139), 290 (38), 291 (139), 292 (38), 293 (38), 310 (24), 326 (38), 327 (38), 328 (38), 329 (38), 334 (38), 335 (38), 336 (38), 337 (38), 339 (38)  
 Spanier R. 369 (114)  
 Speakman J. B. 70 (122)  
 Speck S. B. 222 (100), 231 (100), 326 (66), 328 (66), 333 (169), 337 (66, 185), 344 (66), 348 (169), 349 (169)  
 Speyer F. B. 325 (24)  
 Spoor H. 37 (93), 86 (179)  
 Spuur G. 86 (180)  
 Staebuer W. H. 261 (57), 294 (57)  
 Standring N. 319 (66)  
 Stasthy F. 363 (14)  
 Staudinger H. 120 (292, 293), 124 (292, 293), 178 (12), 261 (21), 272 (185), 280 (21), 281 (21), 310 (31), 354 (40), 355 (40), 365 (50)  
 Stenas M. 354 (74)  
 Stephens C. W. 325 (20)  
 Sternschuss A. 179 (21, 24), 180 (21), 182 (21)  
 Stickney P. B. 290 (225), 294 (225)  
 Stille J. K. 27 (42)  
 Stimpson J. W. 319 (70)  
 Stock H. 354 (40), 355 (40)  
 Stockmayer W. H. 96 (205)  
 Stoll M. 32 (63)  
 Stoll-Comte G. 32 (63)  
 Stuchlik P. 302 (259)  
 Strum H. J. 10 (94)  
 Sturtevant J. M. 58 (91)  
 Su Chu-pi 132 (6), 141 (6), 261 (24), 267 (24), 268 (24), 280 (24), 294 (24)  
 Summer H. B., Jr. 221 (95), 318 (32), 319 (32)  
 Sumoto M. 215 (54), 262 (85), 313 (10)  
 Sych G. 203 (12), 233 (221), 234 (221), 235 (221), 381 (26)  
 Szapiro S. 262 (115)  
 Sebenda J. 58 (88)  
 Tablati A. M. 249 (297)  
 Tachi I. 168 (13), 311 (72)  
 Takahashi M. 300 (241), 318 (44, 102)  
 Takamuku S. 265 (153), 331 (145), 338 (145)  
 Takata T. 329 (137)  
 Takatyanagi M. 262 (83), 264 (83), 281 (83), 294 (83), 318 (21)  
 Tamblin J. W. 266 (180), 271 (180), 273 (180), 276 (180), 279 (201), 284 (180), 288 (180), 289 (180), 291 (180), 292 (180)  
 Tanedo Y. 218 (86), 322 (105)  
 Tang Au-chin 132 (6—8), 134 (7), 134 (9), 141 (6), 165 (4), 261 (24), 267 (24), 268 (24), 280 (24), 294 (24)  
 Taniyama M. 328 (119), 329 (137)  
 Tarköy N. 243 (265), 244 (265), 245 (265), 390 (12), 391 (12)  
 Tatchell K. R. 98 (228), 103 (228), 191 (17)  
 Teeter H. M. 267 (199)  
 Temin S. C. 142 (56), 143 (56), 216 (71, 72)  
 Thinius K. 193 (37), 233 (213, 214, 218), 234 (218), 378 (7, 11), 381 (11), 382 (7, 11)  
 Tholstrup C. E. 320 (77)  
 Thomas P. R. 177 (10)  
 Thomson G. H. 325 (28), 328 (28), 333 (28)  
 Thornton D. A. 249 (327), 252 (327), 396 (43)  
 Tobolsky A. V. 96 (206)  
 Todd A. 57 (76)  
 Toland W. G., Jr. 263 (146), 270 (146), 278 (146), 285 (146), 287 (146), 288 (146), 291 (146), 292 (146), 293 (146)  
 Tolberg W. 115 (275)  
 Tollens B. 7 (10, 11), 9 (10, 11)  
 Tontan James J. 317 (11)  
 Toribara T. J. 251 (334), 393 (24)  
 Torress A. F. 302 (262)  
 Towushi P. 354 (50)  
 Trasciatti D. 354 (1, 2)  
 Traulsen E. 354 (55)  
 Tröltzsch C. 393 (5)  
 Tsimehc A. 332 (162), 342 (162), 343 (162)  
 Tsuruta M. 262 (88)  
 Tsuzuki J. 137 (34), 181 (34), 261 (25, 46), 281 (25), 290 (25)  
 Tummes H. 357 (107)  
 Turska E. 262 (115)  
 Turunen L. 180 (26)  
 Tyler G. J. 331 (154), 338 (154)  
 Uchida S. 218 (86), 322 (105)  
 Urberreider K. 261 (17)  
 Uhlig E. Z. 395 (37)  
 Underwood A. V. 251 (334), 393 (24)  
 Vajda T. 58 (93), 354 (26)  
 Valentine I. L. 191 (26), 318 (34)  
 Valk G. 37 (95), 86 (161)  
 Vall C. B. 261 (47)  
 Van der Berghe J. 233 (203), 236 (203), 381 (18)  
 Vancso G. 141 (50), 215 (26)  
 Vancsó-Szmercsányi I. 181 (31), 182 (31), 261 (55), 268 (55), 272 (55), 294 (55, 232)  
 Vaneso S. 261 (52), 272 (52), 318 (23)  
 Van Euler H. 9 (55), 50 (14), 51 (14), 243 (260), 244 (260), 389 (9)  
 Van Karpel R. 262 (87), 264 (87, 149), 269 (87), 274 (87), 277 (87), 281 (87)  
 Van der Meulen P. A. 25 (31), 37 (86), 86 (163), 120 (290), 124 (290), 135 (16)  
 Van Natta F. J. 30 (54), 31 (58), 32 (58), 37 (82), 85 (157), 216 (80), 227 (177), 228 (177), 261 (1), 269 (1), 274 (1), 277 (1),

- 280 (1), 289 (1), 294 (1), 298 (11), 310 (23, 27), 354 (41)  
 Van Velden R. F. 86 (164)  
 Veenendaal H. J. 356 (105), 357 (105)  
 Veenendaal I. 156 (117)  
 Verbanic C. J. 285 (218)  
 Vergoz R. 151 (93), 152 (93), 225 (109), 354 (69)  
 Vesely R. 318 (71), 319 (49), 322 (71)  
 Vincent H. Z. 261 (18, 53), 294 (18, 53), 295 (53), 296 (53), 297 (18, 53), 318 (26)  
 Vines J. P. 267 (184)  
 Vineyard H. 354 (61)  
 Vinton W. H. 118 (280), 119 (280)  
 Vogel H. 10 (86, 89)  
 Vogelsong D. C. 344 (220), 345 (220)  
 Voigt J. 179 (25), 180 (25)  
 Wagner G. 310 (36)  
 Walden P. 310 (6)  
 Waley S. G. 364 (29)  
 Walker E. E. 261 (30), 262 (30), 263 (30), 264 (30), 265 (30), 266 (30), 267 (30), 268 (30), 269 (30), 272 (30), 274 (30), 277 (30), 280 (30), 281 (30), 287 (30), 290 (30), 294 (30), 325 (11), 326 (11), 327 (11), 328 (11), 329 (11), 330 (11), 332 (11), 334 (11)  
 Wallsgrove E. R. 216 (74), 301 (243)  
 Walter W. 59 (100)  
 Wan Pao-jen 98 (218)  
 Ward I. M. 70 (124)  
 Watanabe M. 336 (180), 363 (26)  
 Watkins W. W. 365 (51), 368 (51), 369 (51), 371 (51)  
 Watson J. 364 (29)  
 Watson M. T. 320 (77)  
 Watson R. W. 262 (72), 268 (72, 173)  
 Watze A. 215 (63)  
 Watzl A. 313 (20)  
 Webb R. F. 249 (327), 252 (327), 396 (43)  
 Weimann R. 261 (34), 262 (34)  
 Weissenberger G. 280 (205), 281 (216), 285 (216), 290 (216), 317 (6)  
 Wekua K. 136 (23—25), 262 (62, 74, 75), 268 (74, 75)  
 Wellman J. W. 263 (140), 270 (140), 279 (140), 283 (140), 286 (140), 288 (140), 291 (140), 295 (140), 296 (140), 297 (140), 298 (140), 319 (55)  
 Wenger F. 327 (55), 329 (55), 330 (55), 335 (55), 336 (182), 337 (55, 189), 338 (182), 345 (55), 354 (67), 370 (122, 123)  
 Whal H. 262 (133)  
 Wheeler D. H. 53 (26), 120 (26), 124 (26), 218 (86), 261 (63), 267 (163), 271 (163), 284 (163), 290 (63, 163), 295 (163), 297 (163)  
 Whinfield J. R. 8 (33), 9 (33, 54), 262 (92, 94, 97, 101, 102), 264 (101), 268 (102), 269 (102), 274 (101), 281 (101), 290 (101), 294 (102), 310 (52—54)  
 White H. G. 320 (85)  
 Whittaker K. 331 (140, 154), 332 (140, 154), 338 (140, 154), 339 (104)  
 Wichterle O. 58 (88), 67 (111), 81 (154)  
 Wiegand K. 310 (57)  
 Wielicki E. A. 221 (95), 269 (179), 274 (179), 277 (179), 281 (179), 285 (179), 287 (179), 288 (179), 290 (179), 292 (179), 298 (179), 318 (32, 89), 319 (32, 58—63), 320 (78)  
 Wiley R. H. 363 (13), 369 (13)  
 Willfond R. E. 170 (37), 262 (64), 263 (64), 264 (64), 265 (64), 266 (64), 267 (64), 269 (64), 270 (64), 272 (64), 273 (64), 274 (64), 275 (64), 276 (64), 278 (64), 279 (64), 281 (64), 282 (64), 283 (64), 284 (63), 285 (64), 286 (64), 287 (64)  
 Wilkins J. P. 9 (58), 250 (331), 393 (9)  
 Wilkinson J. M. 320 (86)  
 Willard A. 317 (92)  
 Williams J. L. R. 233 (203, 204, 215), 235 (215), 236 (203, 204), 378 (13), 379 (17), 380 (17), 381 (17, 18)  
 Williams R. J. P. 138 (40), 294 (231)  
 Williamson J. R. 27 (42)  
 Wiloth F. 11 (104), 55 (64), 120 (295), 124 (295), 196 (2), 197 (2), 206 (2), 207 (2), 208 (2), 209 (2), 210 (2), 211 (2), 280 (203, 210), 281 (203), 317 (4)  
 Wingerter K. H. 193 (37), 233 (213, 214, 218), 234 (218), 378 (7, 11), 381 (11), 382 (7, 11)  
 Wislicenus I. 310 (14)  
 Wittbecker E. L. 9 (58), 10 (82), 250 (331), 326 (45), 328 (45), 331 (45), 334 (174), 335 (45), 336 (45), 337 (45), 338 (45), 365 (51), 368 (51), 369 (51), 371 (51), 393 (9)  
 Wittcoff H. 115 (275), 325 (24, 27)  
 Wolf L. 393 (5)  
 Woodward R. B. 364 (30)  
 Würstlin F. 262 (73), 263 (73), 264 (73)  
 Wycherley B. 294 (233), 318 (39)  
 Yao Kuo-sui 132 (6—8), 134 (7), 141 (6), 165 (4), 261 (24), 267 (24), 268 (24), 280 (24), 294 (24)  
 Yoda N. 193 (32), 232 (183), 237 (231, 232, 234—236, 243, 245, 246, 249), 238 (232, 234—236), 239 (249), 240 (236, 243), 241 (231), 242 (232, 234, 235), 243 (234), 344 (224), 384 (2, 8, 9)  
 Youle P. V. 37 (90), 86 (175), 262 (109)  
 Young C. H. 273 (194)  
 Youngson G. W. 215 (50), 261 (35), 313 (2), 317 (10)  
 Yu A. J. 371 (131)  
 Yumoto H. 86 (165)  
 Zahn H. 37 (88, 89, 92, 93, 95), 86 (161, 173, 174, 179, 180), 110 (174), 354 (75), 356 (110), 371 (138)  
 Zamorsky Z. 57 (78), 168 (15), 318 (71, 95), 319 (49, 53), 322 (53, 71)  
 Zankl G. 310 (50)  
 Ziegler K. 32 (62)  
 Zimmermann A. 7 (7)  
 Zinke A. 310 (50)  
 Zinner H. 203 (12), 233 (221), 234 (221), 235 (221), 381 (26)  
 Zoetbrood G. J. 320 (73)  
 Zum F. G. 262 (81)  
 Zung M. 280 (205)  
 Zvonar V. 179 (21, 24), 180 (21), 182 (21)

- Адипилдиацетофенон, координационные полимеры 393
- Адипил-бис-(дибензилфосфат), конденсация с гексаметилендиамином 328
- Адипил-бис-(дибутилфосфат), конденсация с 2,2-бис-(4-аминофенил)пропаном 347
- 2-(4-аминоциклогексил)-1,1-диметил-этиламин 342
- гексаметилендиамином 328
- N,N'-диизобутилгексаметилендиамином 334
- 5-метил-1,9-нонадиамином 337
- 2-метоксиметил-5-метилгексаметилендиамином 335
- пиперазином 440
- этилендиамином 325
- Адипиновая кислота
- декарбоксилирование 39, 115
- дигидразид
- конденсация с дикарбоновыми кислотами 349
- поликонденсация с 4,4'-бис-(ацетоацетил)-дифенилксидом 245
- реакция полиазинирования 246, 389—391
- диэтиловый эфир поликонденсация с N,N'-диацетилгексаметилендиамином 229
- кинетика поликонденсации с гликолями 141
- кислые эфиры, поликонденсация 54
- полиамидоэфиры 234, 376, 378
- полиамиды смешанные 360, 363—372
- полиангидриды 239, 242, 384, 386, 388
- поликонденсация с
- N-(алкил)диэтанолaminaми 140
- N,N'-бис-(β-аминогексил)этилендиамином 347
- 1,4-бис-(3-аминопропокси)циклогексаном 348
- бис-(4-аминоциклогексил)метаном 342
- n-бис-(β-аминоэтил)бензолом 345
- N,N'-бис-(β-аминоэтил)гексаметилендиамином 347
- бензидином 149, 345
- 2,3-бутандиолом 268
- бутандиолом-1,3 271
- 5-трет-бутил-м-ксилилендиамином 345
- цис-1,3-(или 1,4)-гексагидроксилилендиамином 341
- гексаметиленгликолем 280
- гексаметилендиамином 49, 111, 114, 115, 147, 150, 202, 228, 229, 328
- гексаметилендитиолом 303
- гександиолом 200
- 2,2,3,3,4,4-гексафторгександиолом 285
- гептаметилендиамином 335
- гидразином 325
- глицидином 137
- декаметиленгликолем 134, 138, 139, 290
- декаметилендиамином 337
- декаметилендитиолом 303
- N,N'-диалкил-п,п'-диамино-м,м'-диметилдифенилметанами 150
- диамидом серной кислоты 349
- диаминами серусодержащими 149
- 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметаном 346
- 4,4'-диаминодифенилметаном 149, 346
- 4,4'-диаминодифенилэтаном 347
- 1,2-диамино-1,2-диэтилциклогексаном 340
- γ,γ'-диаминопропиловым эфиром 348
- 1,4-диаминоциклогексаном 340
- цис-(или транс)-1,3-диаминоциклогексаном 231, 340
- диацетатами бис-фенолов 142
- N,N'-диацетилгексаметилендиамином 229
- дибутиладипинатом 228
- N,N'-дибутил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметаном 347
- N,N'-дигексил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметаном 347
- N,N'-диизоамил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметаном 347
- N,N'-диметилгексаметилендиамином 334
- N,N'-диметил-4,4'-диаминодифенилметаном 346
- 1,3-диметил-5,5-циклогексилдиамином 341
- 1,3-(β,β'-диоксипропокси)бензолом 225
- N,N'-дипропил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметаном 346
- 1,6-дифенилгексаметилендиамином 335
- N,N'-диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметаном 346
- N,N'-диэтил-4,4'-диаминодифенилметаном 346
- диэтиленгликолем 131—134, 138, 294
- диэтиленсульфиддитиолом 303
- диэтилентриамином 347
- додекаметилендиамином 339
- о-(м, п)-ксилиленгликолем 298, 299
- м-(п)-ксилилендиамином 232, 344
- левоглюкозаном 138
- N-метил-бис-(γ-аминопропил)амином 347
- N-метилгексаметилендиамином 334
- 1-(или 3)-метилгексаметилендиамином 335

- нитробутилглицерином 141  
 нонаметиленгликолем 288  
 нонаметилендиамином 336  
 бис-(2-оксиметил-1-карборанилметило-  
 вым) эфиром 304  
 1,2-бис-(оксиметил)карбораном 303  
 октаметилендиамином 335  
 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторгександиолом 285  
 пентаметиленгликолем 140, 277  
 пентаметилендиамином 327  
 пиперазином 340  
 пропиленгликолем 267  
 тетраметиленгликолем 274  
 тетраметилендитиолом 303  
 тиодигликолем 302  
 тиодиэтиленгликолем 134  
 2,4-толуилендиамином 343  
 триглицольдиамином 348  
 триметиленгликолем 269  
 триэтиленгликолем 295  
 о-(или м)-фенилендиамином 342  
 п-фенилендиамином 343  
 цис-(или транс)-хинитом 300  
 эйкозаметиленгликолем 293  
 этаноламином 234  
 этилен-бис-(γ-аминопропиловым эфиром)  
 348  
 этиленгликолем 111, 116, 134, 196, 202, 261  
 этилендиамином 325  
 этилендитиолом 303  
 полиэфиры  
 смешанные 314, 317—321  
 стойкость к гидролизу 56  
 соль АГ, сополиконденсация с  
 аминокислотами 152  
 поликапролактамом 98  
 солями диаминов и дикарбоновых кислот  
 189 191  
 сополиконденсация с  
 м-ксилилендиамином и аминoundекано-  
 вой кислотой 191  
 бис-(β-оксизтил)терефталатом и гекса-  
 метилендиамином 236  
 этиленгликолем и ди-(β-оксизтил)тере-  
 фталатом  
 этерификация спиртом  
 додециловым 139  
 лауриловым 138  
 эфиры, поликонденсация с  
 ксилилендиаминами 150  
 м-толуилендиамином 150  
 Азелаиновая кислота  
 декарбоксилирование 39  
 дигидразид, конденсация с дикарбоновыми  
 кислотами 349  
 полиамидоэфиры 376, 378  
 полиамиды смешанные 360—372  
 полиангидриды 384  
 поликонденсация с  
 п-бис-(β-аминоэтил)бензолом 345  
 бутандиол-1,3 271  
 цис-(или транс)-1,4-гексагидрокси-  
 лендиамином 341  
 гексаметиленгликолем 280  
 гексаметилендиамином 49, 229, 329  
 гидразином 325  
 гликолями, кинетика 141  
 декаметиленгликолем 290  
 декаметилендиамином 337  
 4,4'-диаминодифенилметаном 346  
 цис-(или транс)-1,3-диаминоциклогекса-  
 ном 340  
 N,N'-диметил-4,4'-диаминодифенилмета-  
 ном 346  
 2,2-диметилпропандиолом-1,3 272  
 N,N'-диэтил-4,4'-диаминодифенилмета-  
 ном 346  
 диэтиленгликолем 294  
 о-(или м)-ксилиленгликолем 299  
 п-ксилиленгликолем 224, 298  
 м-ксилилендиамином 345  
 п-ксилилендиамином 232, 344  
 левоглюкозаном, кинетика 138  
 нонаметилендиамином 336  
 1,2-бис-(оксиметил)карбораном 303  
 октаметилендиамином 336  
 пентаметиленгликолем 277  
 пентаметилендиамином 327  
 пиперазином 340  
 пропиленгликолем 268  
 тетраметиленгликолем 274  
 тетраметилендиамином 326  
 тиодигликолем 302  
 триметиленгликолем 269  
 триэтиленгликолем 296  
 м-фенилендиамином 342  
 транс-хинитом 300  
 эйкозаметиленгликолем 293  
 этиленгликолем 261  
 этилендиамином 325  
 полиэфиры смешанные 314, 318  
 Азобензол-2,2'-дикарбоновая кислота, конден-  
 сация с гексаметилендиамином 332  
 Азобензол-3,3'-(или 4,4')-дикарбоновая кис-  
 лота, конденсация с  
 гексаметиленгликолем 282  
 декаметиленгликолем 291  
 диэтиленгликолем 295  
 пентаметиленгликолем 279  
 пропиленгликолем 268  
 тетраметиленгликолем 276  
 эйкозаметиленгликолем 294  
 этиленгликолем 265  
 Азобензол-4,4'-дикарбоновая кислота, кон-  
 денсация с гексаметилендиамином 332  
 Аланин  
 дипептид  
 алкиловый эфир, поликонденсация 356  
 амид, поликонденсация 356  
 полиамиды смешанные 360, 371  
 поликонденсация 354  
 этиловый эфир, поликонденсация 155  
 Аланилглицилглицин, поликонденсация 356  
 Алкоголиз 64  
 Алкоксибензоилдикарбоновая кислота, поли-  
 конденсация с  
 гексаметиленгликолем 281  
 гептаметиленгликолем 285  
 декаметиленгликолем 290  
 нонаметиленгликолем 288  
 октаметиленгликолем 287  
 тетраметиленгликолем 274  
 триметиленгликолем 269  
 Алкоксинизофталевая кислота, конденсация с  
 этиленгликолем 262  
 Алкокситерефталевые кислоты, поликонденса-  
 ция с этиленгликолем 262  
 N-Аллиламино-11-ундекановая кислота  
 полиамиды смешанные 360, 371  
 поликонденсация 355  
 ω-Аминобегеновая кислота, поликонденсация  
 355

- п*-Аминобензойная кислота, полиамидоэферы 327, 786
- 5-(или 6)-Аминобицикло-(1,2,2)-гептанкарбоновая кислота, поликонденсация 356
- бис*-(4-Аминобутилдиметил)дисилоксан, конденсация с дикарбоновыми кислотами 349
- 4,4'-*бис*-(Амино-*трет*-бутил)дифенил, конденсация с дикарбоновыми кислотами 345
- бис*-(4-Аминобутилдизтил)дисилоксан, конденсация с дикарбоновыми кислотами 349
- бис*-(6-Аминобутирил)амин, конденсация с дикарбоновыми кислотами 347
- N*-( $\gamma$ -Аминобутирил)- $\gamma$ -аминомасляная кислота, поликонденсация 171, 354
- N,N'*-*бис*-( $\beta$ -Аминогексил)этилендиамин, конденсация с дикарбоновыми кислотами 347
- 17-Аминогептадекановая кислота, этиловый эфир, поликонденсация 228
- Аминогептановая кислота
- полиамиды смешанные 360, 364
- поликонденсация с гексаметилендиаммонийадипинатом 55
- N,N'*-*бис*-( $\omega$ -Аминогептил)этилендиамин, поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 347
- п*-Аминогидрокориичная кислота, поликонденсация 355
- $\omega$ -Аминододекановая кислота, поликонденсация 355
- $\alpha$ -Аминоизомасляная кислота, смешанные полиамиды 360, 364
- $\omega$ -Аминокприловая кислота
- полиамиды смешанные 360
- поликонденсация 151, 354
- $\omega$ -Аминокприновая кислота, поликонденсация 227, 354
- $\epsilon$ -Аминокпропитрил, смешанные полиамиды 360, 369
- $\epsilon$ -Аминокпроновая кислота
- полиамидоэферы 235
- полиамиды смешанные 361, 364, 371, 372
- поликонденсация 29, 32, 151, 227, 354
- с мочевиной 349
- $\alpha$ -Аминокислоты, эфиры, поликонденсация 155, 172
- $\omega$ -Аминокислоты, кинетика поликонденсации 151
- $\alpha$ -Амиолауриновая кислота, поликонденсация 355
- Аминолиз 68,89
- $\omega$ -Амиомагаринаовая кислота, поликонденсация 355
- $\gamma$ -Амиомаляная кислота, поликонденсация 30, 354
- 1,4-Амиоетилбензойная кислота
- полиамиды смешанные 360, 361, 372
- поликонденсация 355
- п*-Амио- $\alpha$ -метилгидрокориичная кислота, поликонденсация 356
- 2-Амио-2-метил-1-пропанол, полиамидоэферы 376, 378
- п* Амиоетилфенилвалериановая кислота, поликонденсация 356
- бис*-(4-Амиоетилфенил)диметилсилан, конденсация с дикарбоновыми кислотами 348
- п*-Амиоетилфенилмасьная кислота, поликонденсация 356
- $\beta$ -Амио- $\alpha$ -метил- $\alpha$ -фенилпропионовая кислота, поликонденсация 354
- п*-Амиоетилфенилуксусная кислота, поликонденсация 356
- 1,4-Амиоетилциклогексанкарбоновая кислота, смешанные полиамиды 360, 371
- бис*-(4-Амио-3-метилциклогексил)метан, конденсация с дикарбоновыми кислотами 342
- $\beta$ -Амио- $\alpha$ -метил  $\alpha$ -этилпропионовая кислота, поликонденсация 354
- $\omega$ -Амиононановая кислота
- полиамиды смешанные 360, 370
- этиловый эфир, поликонденсация 227
- 11-Амио-10-оксипндекановая кислота
- полиамидоэферы 376, 378
- поликонденсация 355
- 11-Амиооктадекановая кислота, поликонденсация 355
- Амиопеларгоновая кислота
- полиамиды 108
- смешанные 360, 363, 368, 369
- поликонденсация 213
- с солями гексаметилендиамина и дикарбоновых кислот 152
- Амиопивалиновая кислота, поликонденсация 354
- п*-( $\gamma$ -Амиопропил)бензойная кислота, поликонденсация 356
- бис*-( $\gamma$ -Амиопропиловый) эфир
- конденсация с мочевиной 231
- полиамиды смешанные 60, 366—368
- поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 348
- бис*-( $\gamma$ -Амиопропиловый) эфир этиленгликоля, смешанные полиамиды 370
- 1,2-*бис*-( $\gamma$ -Амиопропил)этан, смешанные полиамиды 360, 369
- 1,4-*бис*-(3-Амиопропокс)циклогексан, конденсация с дикарбоновыми кислотами 348
- $\omega$ -Амиотридекановая кислота, поликонденсация 355
- $\beta$ -Амио- $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ -триметилпропионовая кислота, поликонденсация 354
- 10-Амиоундекановая кислота, поликонденсация 355
- 11-Амиоундекановая кислота
- полиамидоэферы 376, 378
- полиамиды смешанные 360, 363, 366, 368, 369, 371
- поликонденсация
- в твердой фазе 108, 213
- с *N*-метил-, *N*-этил- и *N*-пропиламиноундекановой кислотой 188
- с солями гексаметилендиамина и дикарбоновых кислот 152
- $\gamma$ -(или  $\delta$ )-(п-Амиофенил)валериановая кислота, поликонденсация 355
- $\gamma$ -(п-Амиофенил)масьная кислота, поликонденсация 355
- $\gamma$ -(п-Амиофенил)- $\alpha$ -метилмасьная кислота, поликонденсация 355
- 2,2-*бис*-(4-Амиофенил)пропан, конденсация с дикарбоновыми кислотами 347
- п*-Амиофенилуксусная кислота, поликонденсация 355
- 2-(4-Амиоциклогексил)-1,1-диметилэтиламин, конденсация с дикарбоновыми кислотами 342
- цис*-(или *транс*)-4-Амиоциклогексилмасьная кислота, поликонденсация 356
- цис*-(или *транс*)- $\gamma$ -(3-Амиоциклогексил)масьная кислота, поликонденсация 356
- цис*- $\sigma$ -(3-Амиоциклогексил)масьная кислота, поликонденсация 228

- бис-(4-Аминсциклогексил)метан**, конденсация с дикарбоновыми кислотами 342
- 4-Аминосциклогексилуксусная кислота**, поликонденсация 355
- ω-Аминоэнантовая кислота**  
полиамидоэфир 376, 379  
полиамиды 108, 150  
полиамиды смешанные 360, 363, 365, 368  
поликонденсация 151, 171, 213, 354  
с ди-(β-оксипропил)терефталатом 236  
с солями гексаметилендиамина и дикарбоновых кислот 152, 191
- 11-Аминоэнантоил-10-оксидекаановая кислота**, поликонденсация 355
- n*-бис-(α-(или β)-Аминоэтил)бензол**, конденсация с дикарбоновыми кислотами 345
- n*-β-Аминоэтилбензойная кислота**, поликонденсация 355
- N,N'*-бис-(β-Аминоэтил)гексаметилендиамин**, конденсация с дикарбоновыми кислотами 347
- β-(Аминоэтил)-10-декановая кислота**, поликонденсация 152, 153, 355
- β-(Аминоэтил)-11-ундекановая кислота**, поликонденсация 153, 355
- n*-Аминоэтилфенилвалериановая кислота**, поликонденсация 356
- n*-Аминоэтилфенилмасляная кислота**, поликонденсация 356
- n*-Аминоэтилфенилпропионовая кислота**, поликонденсация 356
- n*-Аминоэтилфенилуксусная кислота**, поликонденсация 356
- n*-Аминоэтилсциклогексилпропионовая кислота**, поликонденсация 356
- N,N'*-бис-(β-Аминоэтил)этилендиамин**, конденсация с дикарбоновыми кислотами 347
- β-Аминоэтоксуксусная кислота**, поликонденсация 355
- Анилин**, конденсация с хлористым бором 35
- Анилин-*N*-дипропионовая кислота**, конденсация с гексаметилендиамин 332
- Антрацен**, полиперарилрование 32
- Арилолиз** 72
- Аспарагиновая кислота**  
полиамиды смешанные 360, 371  
поликонденсация 354
- Ацетилацетон**, полиазинирование 389
- Ацетилен**, окислительная дегидрополиконденсация 18
- Ацетилендикарбоновая кислота**, конденсация с  
декаметиленгликолем 290  
декаметилендиамин 337  
гексаметиленгликолем 281  
гептаметиленгликолем 285
- 4,4'-бис-(Ацетоацетил)дифенил**, координационные полимеры 393
- 4,4'-бис-(Ацетоацетил)дифенилметан**, координационные полимеры 393
- 4,4'-бис-(Ацетоацетил)дифениловый эфир** диэтиленгликоля, координационные полимеры 393
- 4,4'-бис-(Ацетоацетил)дифенилоксид**  
полиазинирование 391  
поликонденсация с  
ацетилацетонатом бериллия 157, 172, 209, 210, 253  
дигидразидом адипиновой кислоты 245  
полимеры координационные 393—395
- 4,4'-бис-(Ацетоацетил)дифенилэтан**  
полиазинирование 391
- поликонденсация с  
ацетилацетонатом бериллия 253  
дигидразидом адипиновой кислоты 245  
полимеры координационные 393
- 4,4'-бис-(Ацетоацетил)этилендифениловый эфир**, координационные полимеры 393
- 2-Ацетокси-4-ацетиламинобензойная кислота**, поликонденсация 310
- о-Ацетоксибензойная кислота**, поликонденсация 142
- м-Ацетоксибензойная кислота**, поликонденсация 217
- 3-Ацетоксинафтойная-2-кислота**, поликонденсация 142
- Ацетондикарбоновая кислота**, поликонденсация с  
2,6-диаминопиридином 347  
триглицольдиамин 348
- Ацидолиз** 59, 89
- Бензидин**  
полиазинирование 389  
полиамидоэфир 234, 378  
полиамиды смешанные 360, 372  
поликонденсация с  
дикарбоновыми кислотами 345  
диметилтерефталатом 232  
кинетика 149
- Бензил**, полиазинирование 389, 390
- Бензил хлористый**, поликонденсация 118
- Бензилмалоновая кислота**, поликонденсация с гуанидином 349
- Бензойная кислота**, 4-(β-окси)метилловый эфир, поликонденсация 219
- м-Бензолдисульфамид-*N,N'*-ди-(4-бензойная) кислота**, поликонденсация с гексаметилендиамин 333
- м-Бензолдисульфамид-*N,N'*-ди-(гексаметиленкарбоновая) кислота**, поликонденсация с гексаметилендиамин 333  
1,4-диаминосциклогексанолом 341  
*n*-ксилилендиамин 344
- м-Бензолдисульфамид-*N,N'*-ди-(пентаметиленкарбоновая) кислота**  
полиамиды смешанные 360, 365  
поликонденсация с  
гексаметилендиамин 333  
1,4-диаминосциклогексаном 341  
*n*-ксилилендиамин 344
- м-Бензолдисульфамид-*N,N'*-ди-(тетраметиленкарбоновая) кислота**, поликонденсация с гексаметилендиамин 333  
1,4-диаминосциклогексаном 341  
*n*-ксилилендиамин 344
- Бицикло-(2,2,2)-октадиондикарбоновая (эндо-этиленсукцинилянтарная) кислота**, поликонденсация с  
гексаметиленгликолем 284  
тетраметиленгликолем 276
- Бицикло-(3,3,0)-октан-1,4-дикарбоновая кислота**, поликонденсация с  
1,4-гексагидроксилилендиамин 341  
гексаметилендиамин 331  
*m*-(или *n*)-ксилилендиамин 344, 345
- Бор хлористый**, поликонденсация с  
анилином 35  
этиламином 35
- Бороводород**, поликонденсация с метилфосфином 35
- Бромтерефталевая кислота**, поликонденсация с этиленгликолем 262
- 1,4-Бутандиамид-*N,N'*-дикарбоновая кислота**,

- этиловый эфир, конденсация с гексаметилендиаминном 332
- 1,4-Бутандиванилиновая кислота  
полиангидризация 385  
поликонденсация с этиленгликолем 265
- Бутандиол-1,3, поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 271
- 2,3-Бутандиол, поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 269
- 1,4-Бутандиол, циклизация 38
- n*-(1,3-Бутандиол)-*N*-фенилглицин, координационные полимеры 395
- 1,4-Бутендиаль, полиазинирование 389
- цис*-(или *транс*)-2-Бутен-1,4-диол, поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 273
- 2-Бутендиол-1,4-поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 222, 273
- N*-*n*-Бутил-11-аминоундекановая кислота, поликонденсация 355
- 1,3-Бутиленгликоль  
поликонденсация с малеиновой кислотой 182  
полиэфиры смешанные 314, 318
- 5-*трет*-Бутилизотфалеваая кислота, поликонденсация с гексаметилендиаминном 329
- 5-*трет*-Бутил-*m*-ксилилендиамин, конденсация с дикарбоновыми кислотами 345
- Бутилантарная кислота, конденсация с *транс*-хинитом 300
- 2-Бутиндиол-1,4, поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 222, 274
- бис*-(*n*-Бутоксикарбонилфенил)сульфон, сополиконденсация 236
- Валин** (*d*, *l*)  
полиамиды смешанные 360, 364  
поликонденсация 354
- Винилиденхлорид, поликонденсация с бензолом 29
- Ванилиновая кислота, эфиры, поликонденсация 219, 311
- Винная кислота, смешанные полиэфиры 314, 319
- Волокно  
арилан 8  
лавсан 8  
найлон 8, 9, 10  
рильсан 8, 10  
энант 8
- цис*-(или *транс*)-Гексагидроизофталевая кислота  
полиамиды смешанные 360, 368  
поликонденсация с гексаметилендиаминном 330
- Гексагидроксипропангликоль  
полиамидоэфиры 376, 382  
поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 301  
полиэфиры смешанные 314, 315, 319, 320
- цис*-(или *транс*)-1,4-(или 1,3)-Гексагидроксипропангликоль  
полиамиды смешанные 360, 362, 364, 366, 368, 370—372  
поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 341
- Гексагидрорезорцин, поликонденсация с янтарной кислотой 302
- цис*-(или *транс*)-Гексагидротерефталевая кислота  
полиамиды смешанные 362, 364, 372  
поликонденсация с  
бутандиолом-1,3 272
- 1,4-Гексагидроксипропангликолем 301  
гексаметиленгликолем 281  
гексаметилендиаминном 330  
декаметиленгликолем 223, 291  
2,2-диметилпропандиолом-1,3 272  
диэтиленгликолем 295  
1-метилгексаметилендиаминном 335  
октаметиленгликолем 287  
пентаметиленгликолем 278  
пропиленгликолем 268  
тетраметиленгликолем 275  
триметиленгликолем 269  
триэтиленгликолем 296  
*транс*-(или *цис*)-хинитом 108, 300  
эйкозаметиленгликолем 223, 293, 294  
этиленгликолем 219, 262  
полиэфиры смешанные 314, 315, 317, 319
- цис*-(или *транс*)-Гексагидротерефталевая кислота, поликонденсация с гексаметилендиаминном 181, 330
- Гексадекандикарбоновая кислота  
диэтиловый эфир, поликонденсация с *n*-ксиленгликолем 224  
полиангидризация 384  
полиамидоэфиры 376, 378  
поликонденсация с  
гексадекандиолом-1,16 200  
*n*-(или *m*)-ксилиленгликолем 298, 299  
*n*-ксилилендиаминном 344  
пентаметилендиаминном 327  
триметиленгликолем 221, 269  
сополиконденсация с  
триметиленгликолем и  $\epsilon$ -аминокапроновой кислотой 235  
этилендиаминном 325
- 2,4-Гексадиндиол-1,6, поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 280
- 2,5-Гексадион, полиазинирование 389
- Гексаметилен-*бис*-(аминоуксусная) кислота, поликонденсация с гексаметилендиаминном 332
- Гексаметиленгликоль  
полиамидоэфиры 235, 376, 378—381  
поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 280, 281  
кинетика 4  
механизм 47  
полиэфиры смешанные 314, 317, 319, 320
- Гексаметилендиамин  
полиазинирование 389, 390  
полиамидоэфиры 296, 376, 378, 381  
полиамиды смешанные 360, 363—368, 370—372  
поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 37, 228, 328  
полиэфиры смешанные 369  
сополиконденсация с этиленгликолем и адипиновой кислотой 234
- Гексаметилендиаммонийадипинат, полиамиды 108
- 1,6-Гексаметилендисульфамид-*N,N'*-ди-(4-бензойная) кислота, поликонденсация с гексаметилендиаминном 333
- 1,6-Гексаметилендисульфамид-*N,N'*-ди-(пентаметиленкарбоновая) кислота, поликонденсация с гексаметилендиаминном 332
- Гексаметилен-*бис*-дитиокарбаминная кислота, координационные полимеры 396
- Гексаметилендитиол, поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 303
- Гексаметилен-*N,N'*-*бис*-(пиридон-6-карбоновая) кислота, поликонденсация с

- гексаметиленгликолем 283
- гептаметиленгликолем 286
- декаметиленгликолем 292
- нонаметиленгликолем 289
- октаметиленгликолем 287
- этиленгликолем 266
- 1,6-Гексаметилен-*бис*-сукцинимид, полиамиды смешанные 360, 369
- Гексаметилентетрамин, полиамиды смешанные 360, 369
- Гексаметилен-*бис*-(этилмочевина), поликонденсация с дикаметилендиамином 231
- 1,6-Гександиванилиновая кислота, поликонденсация с этиленгликолем 265
- Гексантириол, полиэфиры смешанные 314, 317
- 2,2,3,3,4,4-Гексафторгександиол, поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 285
- Гексафторглутаровая кислота, поликонденсация с
  - N,N'-дibuтилгексаметилендиамином 334
  - N,N'-диизопропилгексаметилендиамином 334
  - N,N'-диметилгексаметилендиамином 334
  - N,N'-диэтилгексаметилендиамином 334
  - бис*-(2-оксиметил-1-карборанилметиловым) эфиром 303, 304
  - бис*-(оксиметил)карбораном 303
- 2,2,3,3,4,4-Гексафторпентаметиленгликоль поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 280
  - полиэфиры смешанные 314, 321, 322
- Гексахлор-3,6-эндометилентетрагидрофталева-я кислота, поликонденсация с этиленгликолем 262
- Гексилмалоновая кислота, поликонденсация с гексаметилендиамином 328
- Гептаметиленгликоль
  - полиамидоэфиры 376, 379, 380
  - поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 285
  - полиэфиры смешанные 314, 319
- Гептаметилендиамин
  - полиамиды смешанные 360, 366—368, 371
  - поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 335
- Гептаметилен-N,N'-*бис*-(пиридон-6-карбоновая) кислота, поликонденсация с
  - гексаметиленгликолем 283
  - гептаметиленгликолем 286
  - декаметиленгликолем 292
  - нонаметиленгликолем 289
  - октаметиленгликолем 287
  - этиленгликолем 266
- Гетерополиконденсация 19
- Гидразин
  - полиазинирование 389, 390
  - поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 325
- d, l, ε*-Гидрокси- $\alpha$ -аминокапроновая кислота, поликонденсация 354
- Гидролиз 55
- Гидрохинон
  - диацетат, поликонденсация с себаценовой кислотой 224
  - полиэфиры смешанные 314, 317
  - эфир с триметиленгликолем, смешанные полиэфиры 316, 319
- Гидрохинондигликолевая кислота, поликонденсация с
  - гексаметиленгликолем 282
  - декаметиленгликолем 291
  - тетраметиленгликолем 276
- этиленгликолем 263
- Гидрохинондиуксусная кислота, поликонденсация с
  - 1,4-*бис*-(3-аминопропокси)циклогексаном 348
  - гексаметилендиамином 332
  - декаметилендиамином 338
- Гликоколь, полиамиды смешанные 360, 364, 368
- Гликолевая кислота, поликонденсация 310
- Глиоксаль
  - полиазинирование 389, 391
  - поликонденсация с
    - 2,7-диаминофлуореном 246
    - p*-фенилендиамином 245
- Глицерин
  - полиамидоэфиры 376, 378
  - поликонденсация с
    - ангидридами дикарбоновых кислот 8, 135—137
    - винной кислотой 9
  - полиэфиры смешанные 314, 319
- Глицериновая кислота, поликонденсация 310
- Глицеролиз 67
- Глицилаланилглицин, поликонденсация 356
- Глицил-*d, l*-аланил-*d, l*-фенилаланин, поликонденсация 357
- Глициллейцилглицин, поликонденсация 357
- Глицин
  - полиамиды смешанные 360, 371
  - поликонденсация 354
- Глутаминовая кислота, полиамиды смешанные 360, 371
- Глутаровая кислота
  - декарбосилирование 39
  - диальдегид, полиазинирование 389
  - полиамиды смешанные 360, 363
  - поликонденсация с
    - бис*-(аминоциклогексил)метаном 342
    - бутандиолом-1,3 271
    - цис*-(или *транс*)-1,4-гексагидроксилилендиамином 341
    - гексаметиленгликолем 280
    - гексаметилендиамином 328
    - гептаметилендиамином 335
    - гидразином 325
    - гликолями (кинетика) 141
    - декаметиленгликолем 290
    - 4,4'-диамино-3,3'-диаминодифенилметаном 346
    - p, p'*-диамино-N,N'-диметилдифенилметаном (кинетика) 150
    - диэтиленгликолем 294
    - n*-(или *m*)-ксилиленгликолем 298, 299
    - n*-ксилилендиамином 344
    - 2-метил-2-нитро-1,3-пропандиолом 273
    - 1,2-*бис*-(оксиметил)карбораном 303
    - пентаметиленгликолем 277
    - пентаметилендиамином 327
    - пиперазином 340
    - пропиленгликолем 267
    - тетраметиленгликолем 274
    - триметиленгликолем 268
    - триэтиленгликолем 295
    - m*-фенилендиамином 342
    - транс*-хинитом 300
    - эйкозаметиленгликолем 293
    - этиленгликолем 261
    - 2-этил-2-нитро-1,3-пропандиолом 273
  - полиэфиры смешанные 314, 317, 318, 320
  - Гомопиновая кислота
    - поликонденсация 19
    - полиэфиры смешанные 314, 318



- Гомополиконденсация 19
- Гуанидин, поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 349
- Гуминовые кислоты угля, поликонденсация с  
гексаметилендиамином 333  
пентаметилендиамином 328  
этилендиамином 325
- Дегидрослизевая кислота, смешанные полиэферы 315, 319
- Декаметиленгликоль  
полиамидоэферы 379—381  
поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 223, 289  
полиэферы  
алкоголиз 64  
смешанные 314, 317, 319, 320
- Декаметилендиамин  
полиамидоэферы 376  
полиамиды смешанные 360, 364, 365, 366, 371  
поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 230, 337
- Декаметилендитиол, конденсация с дикарбоновыми кислотами 303
- Декаметилен-N,N'-бис-(пиридон-6-карбоновая) кислота, поликонденсация с  
гексаметиленгликолем 283  
гептаметиленгликолем 286  
декаметиленгликолем 292  
нонаметиленгликолем 289  
октаметиленгликолем 288  
этиленгликолем 266
- бис-(Декандикарбон)метилендиамин, конденсация с гексаметилендиамином 332
- Декандикарбоновая кислота  
полиамиды смешанные 360, 366, 369  
полиангидриды 384  
поликонденсация с  
бутандиолом-1,3 272  
гидразином 325  
декаметилендиамином 337  
октаметиленгликолем 287  
пентаметиленгликолем 277  
пропиленгликолем 268  
тетраметилендиамином 326  
триметиленгликолем 269  
этиленгликолем 261  
полиэферы смешанные 314, 317
- Децилмалоновая кислота, конденсация с гексаметилендиамином 328
- Диаланилаланин, поликонденсация 354
- 1,5-Диаминоантрахинон, полиазинирование 390, 391
- 4,4'-Диамино-3,3'-диметилдифенилметан  
полиамиды смешанные 360, 366  
поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 150, 151, 345, 346
- 4,4'-Диаминодифенил-3,3'-дикарбоновая кислота, смешанные полиамиды 360, 365
- 4,4'-Диаминодифенилметан  
полиамиды смешанные 360, 365, 366  
поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 346
- 3,3'-(или 4,4')-Диаминодифенилсульфон, поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 348
- 4,4'-Диаминодифенилэтан  
полиамиды смешанные 360, 364  
поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 347
- 4,4'-Диаминодициклогексилметан, смешанные полиамиды 361, 364, 365
- 4,4'-Диаминодициклогексилэтан, смешанные полиамиды 361
- β,β'-Диаминодиэтилдисульфид, конденсация с дикарбоновыми кислотами 348
- 1,2-Диамино-1,2-диэтилциклогексан, конденсация с дикарбоновыми кислотами 340
- 2,4-Диамино-2-метилпентан, конденсация с дикарбоновыми кислотами 326
- 2,5-Диаминопиридин, полиазинирование 390
- 2,6-Диаминопиридин  
полиазинирование 389  
поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 347
- α,α'-Диаминопробковая кислота, поликонденсация с гексаметилендиамином 329
- 1-1,2-Диаминопропан, конденсация с дикарбоновыми кислотами 326
- 1,3-Диаминопропанол-2, поликонденсация с хлорангидридом себаценовой кислоты 28
- N,N'-Ди-(γ-аминопропил)пиперазин, смешанные полиамиды 361, 372
- α,α'-Диаминосебаценовая кислота  
конденсация с гексаметилендиамином 329  
поликонденсация 355
- 2,7-Диаминофлуорен, полиазинирование 246, 389—391
- 2,7-Диаминофлуоренол, полиазинирование 390, 391
- 2,7-Диаминофлуоренон, полиазинирование 391
- цис-(или транс)-1,3-Диаминоциклогексан  
полиамиды смешанные 362, 366, 367  
поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 340
- транс-1,4-Диаминоциклогексан  
полиамиды смешанные 361—364  
поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 231, 340
- 4,4'-Диаминодициклогексилметан, смешанные полиамиды 368—370
- 4,4'-Диаминоциклогексилэтан, смешанные полиамиды 369
- Диацетил  
полиазинирование 389  
поликонденсация с 4,4'-дифениленгидразином 112, 245
- n-Диацетилбензол  
полиазинирование 390  
поликонденсация с гидразином 244
- 4,4'-Диацетилдифенил, полиазинирование 390
- 4,4'-Диацетилдифенилметан, полиазинирование 390, 391
- 4,4'-Диацетилдифениловый эфир этиленгликоля, полиазинирование 391
- 4,4'-Диацетилфенилоксид, полиазинирование 391
- 4,4'-Диацетилдифенилсульфид, полиазинирование 391
- 1,1-Диацетилферроцен, полиазинирование 391
- N,N'-Дибензилгексаметилендиамин, смешанные полиамиды 361, 371
- Дибензилмалоновая кислота, конденсация с гуанидином 349  
мочевинной 349
- 3,4-Дибензоилгексадион-2,5, координационные полимеры 393
- 1,8-Дибензоилдодекадион-2,11, координационные полимеры 393

- 2,5-Дибромтерефталевая кислота, конденсация с этиленгликолем 262
- N,N'-Дибутилгексаметилендиамин полиамиды смешанные 361, 365 поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 334
- N,N'-Дибутил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан полиамиды смешанные 361, 366 поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 347
- Дибутилмалоновая кислота, конденсация с декаметилендиамином 337
- $\alpha,\alpha'$ -(или  $\beta,\beta'$ )-Дибутилсебацಿನовая кислота поликонденсация с гексаметиленгликолем 280 полиэферы смешанные 314, 317
- Дибутироксид, конденсация с гексаметилендиамином 329
- $\beta,\beta'$ -Диванилин-бис-(2-метокси-3-карбоксифенокси)диэтиловый эфир, конденсация с этиленгликолем 265
- Дигексилентриамин, конденсация с дикарбоновыми кислотами 347
- N,N'-Дигексил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан, конденсация с дикарбоновыми кислотами 347
- Дигидромуконовая кислота, конденсация с декаметиленгликолем 290 диэтиленгликолем 294 этиленгликолем 262
- 1,2-(или 1,4)-Дигидронафталиндикарбоновая кислота конденсация с декаметиленгликолем 339 этиленгликолем 264 полиангидризация 384
- Дигликолевая кислота поликонденсация с бутандиолом-1,3 272 гексаметиленгликолем 281 гексаметилендиамином 329 декаметиленгликолем 290 диэтиленгликолем 294
- о-(и- или п)-ксилиленгликолями 298, 299
- 1,2-бис-(оксиметил)карбонаном 303
- пентаметиленгликолем 277
- пентаметилендиамином 327
- пиперазином 232
- пропиленгликолем 268
- тетраметиленгликолем 274
- триметиленгликолем 269
- триэтиленгликолем 296
- транс-хинитом 300
- эйкозаметиленгликолем 293
- этиленгликолем 261
- этилендиамином 325
- смешанные полиэферы 314, 319
- сополиконденсация 223
- Диглицилаланин, поликонденсация 356
- Диглицилглицин, поликонденсация 356
- Диглициллейцин, поликонденсация 357
- N,N'-Дизоамил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан, конденсация с адипиновой кислотой 347
- N,N'-Дизобутилгексаметилендиамин полиамиды смешанные 361, 368, 369, 371 поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 230, 334
- N,N'-Дизопротилгексаметилендиамин, конденсация с гексафторглутаровой кислотой 334
- 4,4'-Дикарбобутоксидифенилсульфон, полиамидоэферы 235, 376, 379
- $\alpha,\omega$ -Дикарбоксидисульфид, поликонденсация с гексаметиленгликолем 284 декаметиленгликолем 291 пентаметиленгликолем 279 тетраметиленгликолем 276 этиленгликолем 263
- 4,4'-Дикарбоксидифениловый эфир полиангидриды 384 поликонденсация с гексаметиленгликолем 282 гексаметилендиамином 332 пентаметиленгликолем 278 тетраметиленгликолем 275 триметиленгликолем 270 этиленгликолем 265
- 4,6-Дикарбокси-п-ксилол, конденсация с декаметилендиамином 338
- $\gamma,\gamma'$ -Ди-(карбоксиметил)азелаиновая кислота, конденсация с гексаметилендиамином 329
- 4,4'-Дикарбоксиметилдифенил, конденсация с декаметилендиамином 338
- 4,4'-Дикарбоксиметилдифенилметан, поликонденсация с гексаметилендиамином 331 декаметилендиамином 339
- N,N'-Дикарбоксиметилпиперазин, конденсация с гексаметилендиамином 332 триглицольдиамином 348
- Ди-(4-карбоксиметоксифенил)метан, конденсация с гексаметилендиамином 332
- Ди-(4-карбоксиметокси)фениловый эфир, конденсация с гексаметилендиамином 332
- 1,3-Ди-(4-карбоксиметоксифенил)пропан, конденсация с гексаметилендиамином 332
- 1,2-Ди-(4-карбоксиметоксифенил)этан, конденсация с гексаметилендиамином 332
- 4,4'-Дикарбоксипропилдифениловый эфир, конденсация с гексаметилендиамином 332
- $\alpha,\omega$ -Дикарбоксисульфид, конденсация с декаметиленгликолем 291
- 2,2-Ди-(4-карбоксифенил)пропан, полиангидризация 385
- Ди-(4-карбоксифенокси)- $\beta,\beta'$ -диэтиленгликоль, полиангидриды 385
- 1,4-Ди- $\beta$ -карбокси-(этил)бензол, полиангидризация 384
- $\gamma,\gamma'$ -Ди- $\beta$ -карбоксиэтилбутиролактан, поликонденсация с гексаметилендиамином 332
- 4,4'-Дикарбоксиэтилдифенил, конденсация с декаметилендиамином 339
- 4,4'-Дикарбоксиэтилдифенилметан, конденсация с гексаметилендиамином 331 декаметилендиамином 339
- 4,4'-Дикарбоксиэтилдифениловый эфир, конденсация с гексаметилендиамином 332
- 4,4'-Дикарбоксиэтилдифенилэтан, конденсация с гексаметилендиамином 331 декаметилендиамином 339
- 5,5'-Ди-(2-карбоксиэтил)-2-пирролидон, конденсация с декаметилендиамином 338
- 1,4-Ди-(2,2'-карбоксиэтокси)бутан, конденсация с гексаметилендиамином 329
- 1,6-Ди-(2,2'-карбоксиэтокси)гексан, конденсация с гексаметилендиамином 329
- 1,2-Ди-(2,2'-карбоксиэтокси)этан, конденсация с гексаметилендиамином 118

- Дикарбоновые кислоты, декарбоксилирование 39
- 4,4'-Дикарбэтоксibenзанилид полиамидоэфир 376, 379
- поликонденсация с гликолями 235
- γ,γ'-Дикетосебакиновая кислота, конденсация с пиперазином 340
- Диинолевая кислота, конденсация с декаметиленгликолем 290
- этиленгликолем 261
- Диметиладипиновая кислота, конденсация с гексаметилендиамином 328
- 2,5-Диметиламинопиридин, смешанные полиамиды 361, 372
- Диметиламинотерфталевая кислота, полиамидоэфир 376, 378
- 2,5-Диметилгексаметилендиамин, конденсация с дикарбоновыми кислотами 335
- N,N'-Диметилгексаметилендиамин, смешанные полиамиды 361, 365
- Диметил-6,6'-(гексаметиленсульфонил)-дикапронат, конденсация с гексаметилендиамином 333
- декаметилендиамином 339
- дикарбоновыми кислотами 334
- пентаметилендиамином 327
- тетраметилендиамином 326
- 4,4'-Диметил-1,7-гептаметилендиамин, смешанные полиамиды 361, 371
- N,N'-Диметилдекаметилендиамин, смешанные полиамиды 361, 365
- Диметил-6,6'-(декаметилендисульфонил)-дикапронат, конденсация с гексаметилендиамином 333
- декаметилендиамином 339
- пентаметилендиамином 327
- тетраметилендиамином 326
- N,N'-Диметил-4,4'-диаминодифенилметан полиамиды смешанные 361, 365
- поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 346
- 1,3-Диметил-5,5-диаминоциклогексан, смешанные полиамиды 361, 364
- 9,10-Диметилдигидроантрацен, полиперарирование 32
- 2,6-Диметил-1,4-дигидронафталиндикарбоновая-1,4 кислота
- полиангидриды 384
- поликонденсация с этиленгликолем 264
- Диметилдихлорсилан, реакция с сероводородом 34
- Диметилдиэтилдикарбоксиэтилсилоксан, смешанные полиамиды 361, 367
- 4,6-Диметил-4,6-диэтил-4,6-дисила-5-оксаноандикарбоновая кислота, конденсация с гексаметилендиамином 334
- декаметилендиамином 339
- нонаметилендиамином 337
- 2,4-толуилендиамином 344
- о-фенилендиамином 342
- м-фенилендиамином 343
- п-фенилендиамином 343
- Диметилизоцинхомеронат, кинетика поликонденсации с гексаметилендиамином 149
- Диметилмалоновая кислота, конденсация с гексаметилендиамином 328
- п-ксилилендиамином 344
- метилендиамином 337
- Диметилоксалат см. Щавелевая кислота
- 1,1-Диметил-2-оксипропионовая (пивалиновая) кислота, поликонденсация 310
- 2,6-Диметил-4-крезоксисукусная кислота, смешанные полиэфиры 314, 318
- Диметил-6,6'-(пентаметилендисульфонил)-дикапронат, конденсация с гексаметилендиамином 333
- декаметилендиамином 339
- пентаметилендиамином 327
- тетраметилендиамином 326
- 2,2-Диметилпропандиол-1,3, конденсация с дикарбоновыми кислотами 272, 273
- Диметилтерефталат см. Терфталевая кислота, диметиловый эфир
- 4,5-Диметилтерефталевая кислота, конденсация с гексаметилендиамином 329
- п-(или м)-ксилиленгликолем 298, 299
- этиленгликолем 262
- N,N'-Диметилтетраметилендиамин, конденсация с дикарбоновыми кислотами 327
- Диметил-6,6'-(тетраметилендисульфонил)-дикапронат, конденсация с гексаметилендиамином 333
- декаметилендиамином 339
- 2,2-Диметилтриметиленгликоль, смешанные полиэфиры 314, 317, 320
- 2,5-Диметил-п-фенилендиуксусная кислота, конденсация с декаметилендиамином 338
- нонаметилендиамином 336
- 2,6-Диметилфенол, дегидрополиконденсация 18
- Диметилфосфиновая кислота, координационные полимеры 397
- 1,3-Диметил-5,5-циклогексиленидиамин, конденсация с дикарбоновыми кислотами 341
- N,N'-Диметил-1,2-этилендиамин, конденсация с дикарбоновыми кислотами 326
- α,α'-Диметоксиадипиновая кислота, конденсация с гексаметилендиамином 328
- 2,4-Диметокси-1,5-димеркаптобензол, координационные полимеры 252
- α,α'-Диметоксисебакиновая кислота, координационные полимеры 394
- 4,4'-Диметокситрифенилметан-3,3'-дикарбоновая кислота, координационные полимеры 394
- мезо-α,α'-Диметоксиянтарная кислота, конденсация с тетраметиленгликолем 274
- d α α'-Диметоксиянтарная кислота, конденсация с тетраметиленгликолем 274
- α,α'-Диоксиадипиновая кислота, конденсация с гексаметилендиамином 328
- 2,4-(или 3,5)-Диоксибензойная кислота, поликонденсация 310
- 2,5-Диокси-п-бензохинон, координационные полимеры 393
- 9,10-Диокси-1,16-гексадекандикарбоновая кислота
- конденсация с гексаметилендиамином 329
- поликонденсация 310
- 9,10-Диоксидекан-1,11-дикарбоновая кислота, поликонденсация 310
- 4,4'-Диоксидифенил-2,2-пропан поликарбонаты 8,78, 103
- поликонденсация с дифенилкарбонатом 145, 224
- полиэфиры 66
- 3,5-Диоксиметилгидрохинон, полиэтерификация 51

- 1,1-Диоксиметилциклогексан, конденсация с дикарбоновыми кислотами 301
- Ди-( $\epsilon$ -оксипентаметилен)терефталат, поликонденсация 313
- 1,4-(или 1,3)-( $\beta,\beta'$ -Диоксипропокс)бензол поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 224, 302
- полиэфиры смешанные 321
- 4,4'-( $\beta,\beta'$ -Диоксипропоксифенил)-2,2-пропан поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 302
- полиэфиры смешанные 314, 320, 321
- $\alpha,\alpha'$ -Диоксисебаиновая кислота, координационные полимеры 334
- 8,9-Диоксистеариновая кислота, поликонденсация 138, 310
- 9,10-Диоксистеариновая кислота, поликонденсация 310
- 2,5-Диокситерефталевая кислота конденсация с гексаметилендиамином 329
- координационные полимеры 394
- 1,4-(или 1,6)-Диоксифеназин, координационные полимеры 394
- Ди-( $\beta$ -оксиэтил)адипинат, смешанные полиэфиры 313, 314, 320
- Ди-( $\beta$ -оксиэтил)-4,4'-дифенилкарбоксилат, поликонденсация 313
- Ди-( $\beta$ -оксиэтил)изофталат, смешанные полиэфиры 314, 320
- N,N'-Ди-( $\beta$ -оксиэтил)себаинамид, конденсация с себаиновой кислотой 85
- Ди-( $\beta$ -оксиэтил)себаинат поликонденсация 47, 54, 166, 313
- полиэфиры смешанные 314, 320
- Ди-( $\beta$ -оксиэтил)сукцинат, полиэфиры смешанные 313
- Ди-( $\beta$ -оксиэтил)терефталат полиамидоэфиры 376, 379, 381
- поликонденсация 144, 168, 169, 206, 219, 313
- полиэфиры смешанные 314, 319, 320
- 4,4'-Ди-( $\beta,\beta'$ -оксиэтокс)азобензол, конденсация с фталевыми кислотами 302
- 1,3-(или 1,4)-( $\beta,\beta'$ -Диоксизтокс)бензол конденсация с дикарбоновыми кислотами 302
- полиэфиры смешанные 314, 321
- 4,4'-( $\beta,\beta'$ -Диоксизтоксифенил)-2,2-пропан конденсация с дикарбоновыми кислотами 302
- полиэфиры смешанные 314, 320
- 1,18-(6,13-Диоксо)октадекандикарбоновая кислота, конденсация с гексаметилендиамином 329
- N,N'-Диоктил-*n,n'*-диамино-*m,m'*-диметилдифенилметан, поликонденсация с адипиновой кислотой 150
- Дипентаэритрит, смешанные полиэфиры 314, 317
- 1,10-N,N'-Дипиперазилдекан, поликонденсация с себаиновой кислотой 348
- N,N'-Дипропил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан полиамиды смешанные 361, 366
- поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 346
- 9,9-Дипропионовая кислота флуорена поликонденсация с диэтиленгликолем 295
- полиэфиры смешанные 219, 314, 318, 320
- 1,2-Ди-( $\beta$ -тетралин)этан, полиперearилирование 248
- 3,6-Дитиогептандикарбоновая кислота, поликонденсация с фтордиолами 285
- Дитиогликолевая кислота, конденсация с пентаметилендиамином 327
- этилендиамином 325
- Дитиосебаиновая кислота, смешанные полиамиды 361, 365
- Дитиотерефталевая кислота, конденсация с гексаметилендиамином 332
- 3,3'-(4-Дитиофенил)дипропионовая кислота, полиангидриды 385, 386
- 2,2'-Дитолил-4,4'-дифенилдикарбоновая кислота, конденсация с этиленгликолем 263
- 4,4'-Дифениламидодикарбоновая кислота, конденсация с
- триметиленгликолем 271
- этиленгликолем 265
- 1,4-Дифенилбутан, полиперearилирование 32
- 4,4'-Дифенилбутандикарбоновая кислота полиангидриды 384
- поликонденсация с
- гексаметиленгликолем 281, 282
- пентаметиленгликолем 278
- тетраметиленгликолем 275
- триметиленгликолем 270
- этиленгликолем 263
- 1,6-Дифенилгексаметилендиамин, конденсация с дикарбоновыми кислотами 335
- 4,4'-Дифенилгександикарбоновая кислота полиангидрид 384
- поликонденсация с
- гексаметиленгликолем 281, 282
- пентаметиленгликолем 278
- тетраметиленгликолем 275
- триметиленгликолем 270
- этиленгликолем 263
- 1,2-Дифенилдиборан, конденсация с гексаметилендиамином 18
- фенилди(метиламино)бором 34
- 3,3'-(или 4,4')-Дифенилдикарбоновая кислота поликонденсация с
- бутандиолом-1,3 272
- гексаметиленгликолем 281
- гексаметилендиамином 329, 330
- декаметиленгликолем 290
- 1,4-диаминоциклогексаном 340
- 2,2-Диметилпропандиолом-1,3 273
- диэтиленгликолем 294
- ксилиленгликолями 298, 299
- пентаметиленгликолем 278
- пропиленгликолем 268
- тетраметиленгликолем 275
- триметиленгликолем 269
- триэтиленгликолем 296
- транс*-хинитом 300
- эйкозаметиленгликолем 293
- этиленгликолем 108, 263
- полиэфиры смешанные 314, 318—320
- 4,4'-Дифенилдиуксусная кислота, конденсация с этиленгликолем 263
- 4,4-Дифенилендигидразин полиазинирование 389, 390
- поликонденсация с
- ацетилацетоном 245
- диацетилом 245
- n,n'*-Дифенилен-*бис*-дитиокарбаминавая кислота, координационные полимеры 396
- Дифенилкарбонат полиэстрификация с 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропаном 42,145
- реакция с *бис*-фенолами 178

- 4,4'-Дифенилкетодикарбоновая кислота, конденсация с  
 бутандиолом-1,3 272  
 гексаметиленгликолем 282  
 гексаметилендиамином 330  
 ксилиленгликолями 298—300  
 метиленгликолем 290  
 пентаметиленгликолем 278  
 пропиленгликолем 268  
 тетраметиленгликолем 275  
 триметиленгликолем 270  
*транс*-хинитом 300  
 эйкозаметиленгликолем 293  
 этиленгликолем 264
- Дифенилметан, полиперearилирование 32, 248
- 3,3'-(или 4,4')-Дифенилметандикарбоновая кислота  
 полиангидриды 384  
 поликонденсация с  
 бутандиолом-1,3 272  
 гексаметиленгликолем 281  
 гексаметилендиамином 330  
 декаметиленгликолем 290  
 декаметилендиамином 338  
 1,4-диаминоциклогексаном 340  
 диэтиленгликолем 294, 295  
 ксилиленгликолями 298—300  
 пентаметиленгликолем 278  
 пропиленгликолем 268  
 тетраметиленгликолем 275  
 триметиленгликолем 270  
 триэтиленгликолем 296  
*транс*-хинитом 300  
 эйкозаметиленгликолем 293  
 этиленгликолем 263
- Дифенилметилфосфиновая кислота, координационные полимеры 397
- Дифенилолпропандиуксусная кислота  
 полиамиды смешанные 361, 368  
 поликонденсация с  
 декаметилендиамином 338  
 пентаметилендиамином 327  
 этилендиамином 325
- 4,4'-Дифенилпентандикарбоновая кислота  
 полиангидриды 384  
 поликонденсация с  
 гексаметиленгликолем 282  
 пентаметиленгликолем 278  
 тетраметиленгликолем 275  
 триметиленгликолем 270  
 этиленгликолем 263
- 1,3-Дифенилпропан, полиперearилирование 32, 248
- 4,4'-Дифенилпропандикарбоновая кислота  
 полиангидриды 384  
 поликонденсация с  
 гексаметиленгликолем 282  
 пентаметиленгликолем 278  
 тетраметиленгликолем 275  
 этиленгликолем 263
- 4,4'-Дифенилсульфиддикарбоновая кислота, конденсация с  
 гексаметиленгликолем 284  
 пентаметиленгликолем 279  
 тетраметиленгликолем 276  
 триметиленгликолем 270  
 этиленгликолем 266
- 4,4'-Дифенилсульфондикарбоновая кислота  
 поликонденсация с  
 гексаметиленгликолем 284  
 декаметиленгликолем 291
- 2,2-диметилпропандиолом-1,3 273  
 диэтиленгликолем 295  
 додекаметиленгликолем 292  
 нонаметиленгликолем 289  
 октаметиленгликолем 288  
 пентаметиленгликолем 279  
 полиэтиленгликолем 297  
 тетраметиленгликолем 276  
 тетраэтиленгликолем 297  
 триметиленгликолем 271  
 триэтиленгликолем 296  
 ундекаметиленгликолем 292  
 этиленгликолем 266  
 полиэферы смешанные 320
- 1,4-Дифенилтиобутан-4,4'-дикарбоновая кислота  
 полиангидриды 240, 385  
 поликонденсация с  
 гексаметиленгликолем 284  
 пентаметиленгликолем 279  
 тетраметиленгликолем 276  
 триметиленгликолем 271  
 этиленгликолем 266
- 1,4-Дифенилтиогексан-4,4'-дикарбоновая кислота, конденсация с  
 гексаметиленгликолем 284  
 пентаметиленгликолем 279  
 тетраметиленгликолем 276  
 триметиленгликолем 271  
 этиленгликолем 266
- 1,4-Дифенилтиометан-4,4'-дикарбоновая кислота, конденсация с  
 гексаметиленгликолем 284  
 пентаметиленгликолем 279  
 тетраметиленгликолем 276  
 триметиленгликолем 270  
 этиленгликолем 266
- 1,4-Дифенилтиопентан-4,4'-дикарбоновая кислота, конденсация с  
 гексаметиленгликолем 284,  
 пентаметиленгликолем 279  
 тетраметиленгликолем 276  
 триметиленгликолем 271  
 этиленгликолем 266
- 1,4-Дифенилтиопропан-4,4'-дикарбоновая кислота, конденсация с  
 гексаметиленгликолем 284  
 пентаметиленгликолем 279  
 тетраметиленгликолем 276  
 триметиленгликолем 271  
 этиленгликолем 266
- 1,4-Дифенилтиозтан-4,4'-дикарбоновая кислота, конденсация с  
 гексаметиленгликолем 284  
 пентаметиленгликолем 279  
 тетраметиленгликолем 276  
 триметиленгликолем 271  
 этиленгликолем 266
- Дифенилфосфиновая кислота, координационные полимеры 251, 253, 397
- Дифенилфосфортрихлорид, реакция с хлористым аммонием 36
- 1,1-(или 1,2)-Дифенилэтан, полиперearилирование 32, 160, 172, 247
- 4,4'-Дифенилэтандикарбоновая кислота  
 полиангидриды 384  
 поликонденсация с  
 гексаметиленгликолем 281  
 диэтиленгликолем 295  
 пентаметиленгликолем 278  
 тетраметиленгликолем 275  
 этиленгликолем 263

- 4,4'-Дифенилэтандиоуксусная кислота, конденсация с декаметилендиамином 338
- Дифеновая кислота  
 поликонденсация с  
 бутандиолом 272  
 гексаметиленгликолем 281  
 гексаметилендиамином 329  
 декаметиленгликолем 290  
 диэтиленгликолем 294  
 м-ксилиленгликолем 299  
 л-ксилиленгликолем 298  
 пентаметиленгликолем 278  
 пентаэритритом 137  
 пропиленгликолем 268  
 тетраметиленгликолем 275  
 триэтиленгликолем 296  
 эйкозаметиленгликолем 293  
 этиленгликолем 263  
 полиэфиры смешанные 314, 317
- 1,3-(или 1,4)-Дифеноксibenзол-4,4'-дикарбоновая кислота, поликонденсация с  
 гексаметиленгликолем 282  
 пентаметилендиамином 278  
 триметиленгликолем 270  
 этиленгликолем 265
- 1,4-Дифеноксibутан-3,3'-дикарбоновая кислота, полиангидризация 385
- 1,4-Дифеноксibутан-4,4'-дикарбоновая кислота  
 полиангидриды 385  
 поликонденсация с  
 гексаметилендиамином 282  
 декаметиленгликолем 291
- 1,6-Дифеноксигексан-3,3'-(или 4,4')-дикарбоновая кислота  
 полиангидриды 385  
 поликонденсация с  
 гексаметиленгликолем 282  
 декаметиленгликолем 291  
 этиленгликолем 269
- 1,4-Дифеноксисилол-4,4'-дикарбоновая кислота, поликонденсация с  
 гексаметиленгликолем 282  
 пентаметиленгликолем 278  
 тетраметиленгликолем 275  
 триметиленгликолем 270  
 этиленгликолем 265
- 1,1-Дифеноксиметан-4,4'-дикарбоновая кислота, полиангидризация 384
- 1,5-Дифеноксилентан-4,4'-дикарбоновая кислота  
 полиангидриды 385  
 поликонденсация с  
 гексаметиленгликолем 282  
 декаметиленгликолем 291  
 этиленгликолем 264
- 1,3-Дифеноксипропан-3,3'-(или 4,4')-дикарбоновая кислота  
 полиангидриды 239, 385  
 поликонденсация с  
 гексаметиленгликолем 282  
 декаметиленгликолем 291  
 этиленгликолем 264
- 1,1-Дифеноксизтан-4,4'-дикарбоновая кислота, конденсация с октадекаметиленгликолем 293
- 1,2-Дифеноксизтан-3,3'-(или 4,4')-дикарбоновая кислота  
 полиангидриды 385  
 поликонденсация с  
 гексаметиленгликолем 282  
 декаметиленгликолем 291
- пентаметиленгликолем 278  
 триметиленгликолем 270  
 этиленгликолем 264  
 полиэфиры смешанные 314, 317
- Диформилэтилендиамин, конденсация с дикарбоновыми кислотами 326
- 2,2-Дифтортриметиленгликоль, конденсация с дикарбоновыми кислотами 271
- Дихлордиметилсилан, конденсация с  
 аммиаками 34  
 гликолями 34  
 фенолами 34
- Дихлорфенилгерман, циклизация 36
- Дихлорметилтетраметилдисилоксан, конденсация с сульфидами 34
- 2,5-Дихлортерефталевая кислота, конденсация с этиленгликолем 262
- Дициклогексладипиновая кислота, смешанные полиамиды 361, 372
- 2,5-Диэтаноламинотерефталевая кислота, координационные полимеры 395
- 11-Диэтаноламиноундекановая кислота, поликонденсация 355
- $\alpha, \alpha'$ -Диэтиладипиновая кислота  
 полиамиды смешанные 361, 372  
 полиэфиры смешанные 314, 320
- N,N'-Диэтилгексаметилендиамин  
 полиамиды смешанные 361, 365  
 поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 334
- N,N'-Диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан  
 полиамиды смешанные 361, 366, 372  
 поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 150, 151, 176, 232, 346
- N,N'-Диэтил-4,4'-диаминодифенилметан  
 полиамиды смешанные 361, 365, 366  
 поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 346
- Диэтиленгликоль  
 4,4'-диацетилдифениловый эфир, конденсация с гидразином 244  
 конденсация с дикарбоновыми кислотами 182, 294  
 полиэфиры смешанные 314, 317—320
- Диэтиленсульфидитиол, конденсация с дикарбоновыми кислотами 363
- Диэтилентриамин  
 полиамиды смешанные 361, 368, 371  
 поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 347
- Диэтилмалоновая кислота, конденсация с  
 гексаметилендиамином 328  
 декаметилендиамином 337  
 л-ксилилендиамином 344  
 тетраметилендиамином 326
- N,N'-Диэтилгексаметилендиамин, смешанные полиамиды 361, 366
- 2,2-Диэтилпропандиол-1,3, конденсация с дикарбоновыми кислотами 273
- Диэтилфосфиновая кислота, конденсация с  
 бутандиолом-1,3 272  
 бутандиолом-1,4 274  
 тетраметиленгликолем 276
- Диэтилфосфористая кислота, поликонденсация с  
 бутандиолом-1,4 183  
 гексаметиленгликолем 284  
 диэтиленгликолем 295  
 тетраэтиленгликолем 297  
 этиленгликолем 267
- Диэтилфосфорная кислота, поликонденсация

- с гликолями 146
- 4,4'-( $\beta,\beta'$ -Дизтоксифенил)-2,2-пропан, поликонденсация с фумаровой кислотой 225
- Додекаметиленгликоль
- полиамидоэфиры 376, 379—381
- поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 292
- Додекаметилендиамин
- полиамиды смешанные 361, 371
- поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 339
- Додекандикарбоновая кислота
- полиамиды смешанные 361, 371
- полиангидризация 384
- поликонденсация с
- цис*-(или *транс*)-1,4-гексагидроксилилендиамином 341
- гексаметиленгликолем 280
- м*-ксилилендиамином 345
- п*-ксилилендиамином 344
- пентаметилендиамином 327
- пиперазином 340
- этиленгликолем 261
- N-Изобутилгексаметилендиамин, смешанные полиамиды 361, 365, 368, 369, 371
- 3-Изобутил-1,6-диаминогексан, смешанные полиамиды 361, 369
- 3-Изобутоксигексаметилендиамин, конденсация со щавелевой кислотой 335
- 11-N-Изопропиламиноундекановая кислота, поликонденсация 152, 176, 355
- N-Изопропилгексаметилендиамин, конденсация с себаценовой кислотой 334
- Изофталевая кислота
- дигидразид в реакции полиазинирования 246, 389, 390
- диметиловый эфир, поликонденсация с этиленгликолем 168
- кинетика полиэтерификации с гликолями 142
- полиамидоэфиры 376, 378
- полиамиды смешанные 361, 364, 366
- полиангидриды 9, 384, 386
- поликонденсация с
- бис*-(4-аминоциклогексил)метаном 342
- бутандиолом-1,3 272
- бутандиолом-1,4 274
- цис*-(или *транс*)-1,4-гексагидроксилилендиамином 341
- 2,4-гексадииндиолом-1,6 280
- гексаметиленгликолем 281
- гексаметилендиамином 329
- 2,2,3,3,4,4-гексафторгександиолом 285
- 2,2,3,3,4,4-гексафторпентаметиленгликолем 280
- декаметиленгликолем 290
- 4,4'-ди-( $\beta,\beta'$ -оксизтоксиз)азобензолом 302
- 2,2-дифтортриметиленгликолем 271
- диэтиленгликолем 294
- ксилиленгликолями 298, 299
- п*-(или *м*)-ксилилендиамином 344, 345
- 2-метил-2-нитро-1,3-пропандиолом 273
- 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторгександиолом 285
- пентаметиленгликолем 277
- пропиленгликолем 268
- тетраметиленгликолем 274
- 2,2,3,3-тетрафтортетраметиленгликолем 277
- триметиленгликолем 269
- триэтиленгликолем 296
- цис*-(или *транс*)-хинитом 300
- эйкозаметиленгликолем 293
- этиленгликолем 262
- 2-этил-2-нитро-1,3-пропандиолом 273
- полиэфиры смешанные 314, 317—321
- хлорангидрид, поликонденсация 119
- Изофталилдиазетифенон, координационные полимеры 393
- 5-Иодсалициловая кислота, поликонденсация 310
- Итаконовая кислота, смешанные полиэфиры 314, 317
- Камфарная кислота, поликонденсация с бензидином 345
- гексаметилендиамином 330
- декаметилендиамином 338
- 1,4-диаминоциклогексаном 341
- октаметилендиамином 336
- пентаметилендиамином 327
- е-Капролактамы
- полиамиды смешанные 361, 363-372
- поликонденсация с гексаметилендиамин-ийазеланином 189
- Капроновая кислота, полиэтерификация с диэтиленгликолем 138
- N,N'-*бис*-(*п*-Карбалкоксибензоил)гексаметилендиамин, полиамидоэтерификация 376, 380, 381
- N,N'-*бис*-(*п*-Карбалкоксибензоил)пентаметилендиамин, полиамидоэтерификация 376, 380
- N,N'-*бис*-(*п*-Карбалкоксибензоил)тетраметилендиамин, полиамидоэтерификация 376, 380
- N,N'-*бис*-(*п*-Карбалкоксибензоил)триметилендиамин, полиамидоэтерификация 376, 379
- Карбин 9
- N,N'-*бис*-(*п*-Карбсбуксикбензоил)этилендиамин
- полиамидоэфиры 376, 379
- поликонденсация с гексаметилендиамином 235
- 1-Карбокси-3-бромфеноксиуксусная-4 кислота, полиангидриды 384
- п*-Карбоксивалериановая кислота, конденсация с этиленгликолем 264
- 3,9-*бис*-(7-Карбоксигептил)-2,4,8,10-тетраокса-спиро-(5,5)-ундекан, конденсация с этиленгликолем 267
- п*-Карбоксикарбаминовая кислота, смешанные полиэфиры 314, 320
- бис*-(2-Карбокси-1-карборанилметил)метил-овый эфир, поликонденсация с
- 2,2,3,3,4,4-гексафторпентаметиленгликолем 280
- бис*-(2-оксиметил-1-карборанилметил-овым) эфиром 304
- 1,2-*бис*-(оксиметил)карбораном 303
- бис*-(2-Карбоксиметил-1-карборанилметил-овый) эфир
- поликонденсация с
- бис*-(2-оксиметил-1-карборанилметил-овым) эфиром 304
- 1,2-*бис*-(оксиметил)карбораном 303
- бис*-(2-оксизтил)-1-карборанилметил-овым эфиром 304
- полиэфиры смешанные 314, 321
- 5-Карбоксиметилтетрагидрофуранкарбонов-ая-2 кислота, конденсация с
- гексаметилендиамином 331
- декаметилендиамином 338
- $\beta$ -(4-Карбоксиметилфенил)пропионовая ки-

- слота конденсация с гексаметилендиамином 330
- n*-Карбоксиметилфеноксиуксусная кислота, конденсация с гексаметилендиаминами 331
- 5-Карбоксиметилфуранкарбоновая-2 кислота, поликонденсация с гексаметилендиамином 331
- декаметилендиамином 338
- 6-(или 7)-Карбокси-2-оксиметил-1,4-бензодиксан, поликонденсация 217, 311
- 1,6-*бис*-(4-Карбоксипирролидон)-*n*-гексан, поликонденсация с гексаметилендиамином 331
- 1,2-*бис*-(4-Карбоксипирролидон)этан, поликонденсация с гексаметилендиамином 331
- бис*-(4-Карбоксифенил)диметилсилан диметилловый эфир, конденсация с этиленгликолем 267
- поликонденсация с *бис*-(4-аминометилфенил)диметилсиланом 348
- гексаметилендиаминами 333
- бис*-(*n*-Карбоксифенил)метилфосфин, окись полиамиды смешанные 362, 367, 370
- поликонденсация с гексаметиленгликолем 284
- гексаметилендиамином 333
- декаметиленгликолем 292
- декаметилендиамином 339
- n*-ксилиленгликолем 224
- нонаметилендиамином 337
- октаметилендиамином 336
- пентаметиленгликолем 279
- тетраметиленгликолем 277
- тетраметилендиамином 326
- 2,4-толуилендиамином 343
- n*-(или *m*-,*o*)-фенилендиамином 343
- эйкозаметиленгликолем 294
- этиленгликолем 267
- бис*-(2-Карбоксифенил)метилфосфин, окись, ангидрид, конденсация с гексаметилендиамином 333
- декаметилендиамином 339
- нонаметилендиамином 337
- октаметилендиамином 336
- 4-(4-Карбоксифенил)метоксibenзойная кислота, поликонденсация с пентаметиленгликолем 278
- тетраметиленгликолем 275
- триметиленгликолем 222
- этиленгликолем 265
- 2,2'-*бис*-(4-Карбоксифенил)пропан, конденсация с гексаметилендиамином 330
- 1,3-*бис*-(4-Карбоксифенил)тетраметилдисулкан диметилловый эфир, конденсация с этиленгликолем 267
- поликонденсация с (4-аминометилфенил)диметилсиланом 349
- гексаметилендиамином 333
- 1,7-*бис*-(4-Карбоксифенил)-1,1,7,7-тетрафенил-3,3,5,5-тетраметилтетрасилоксан, поликонденсация с *бис*-(4-аминометилфенил)диметилсиланом 349
- гексаметилендиамином 333
- n*-Карбоксифенилуксусная кислота, конденсация с этиленгликолем 262
- бис*-(*n*-Карбоксифенил)фенилфосфин, окись полиамиды смешанные 362, 367
- поликонденсация с гексаметиленгликолем 284
- гексаметилендиамином 230, 333
- декаметиленгликолем 292
- декаметилендиамином 339
- нонаметилендиамином 337
- октаметилендиамином 336
- пентаметиленгликолем 279
- тетраметилендиамином 276, 326
- 2,4-толуилендиамином 343
- o*-(*m*-, *n*)-фенилендиамином 342, 343
- эйкозаметиленгликолем 294
- этиленгликолем 267
- бис*-(4-Карбоксифенил)фосфиновая кислота поликонденсация с гексаметилендиамином 333
- смешанные полиэфиры 314, 319
- 1,4-*бис*-(4-Карбоксифенокси)бутан, конденсация с 1,4-*бис*-(3-аминопропокси)циклогексаном 348
- 4-Карбоксифеноксивалерьяновая кислота, конденсация с гексаметиленгликолем 282
- 1,6-*бис*-(4-Карбоксифенокси)гексан, конденсация с 1,4-*бис*-(3-аминопропокси)циклогексаном 348
- бис*-(Карбоксифенокси)диметилловый эфир, полиангидриды 385
- 4-Карбоксифеноксикапроновая кислота, поликонденсация с гексаметиленгликолем 282
- этиленгликолем 264
- 4-Карбоксифеноксимасляная кислота, поликонденсация с гексаметиленгликолем 264
- этиленгликолем 264
- n*-Карбоксифеноксиуксусная кислота полиангидриды 384
- поликонденсация с гексаметиленгликолем 282
- этиленгликолем 264
- n*-Карбоксифеноксиундекановая кислота, поликонденсация с гексаметиленгликолем 282
- этиленгликолем 264
- n*-Карбоксифеноксиэнантовая кислота, поликонденсация с гексаметиленгликолем 282
- этиленгликолем 264
- 2,2'-*бис*-(4-Карбоксифенокси)этиловый эфир, поликонденсация с 1,4-*бис*-(3-аминопропокси)циклогексаном 348
- 4-Карбоксизтил-2-метоксифеноксиуксусная кислота, поликонденсация с гексаметилендиамином 332
- n*-Карбоксизтилфеноксиуксусная кислота, поликонденсация с гексаметилендиамином 331
- Карборанил-1-метилмалоновая кислота, конденсация с гексаметилендиамином 284
- этиленгликолем 267
- бис*-(Карборанил-1-метил)малоновая кислота, конденсация с тетраметиленгликолем 277
- бис*-*N*-(*n*-Карбэтоксифенил)адипамид, полиамидоэфиры 376, 379
- бис*-*N*-(*n*-Карбэтоксифенил)азелаинамид полиамидоэфиры 376, 379
- поликонденсация с 1,4-бутандиолом 235
- бис*-*N*-(*n*-Карбэтоксифенил)себацинамид, полиамидоэфиры 376, 379
- 1,2,5-*ис*-(β-Карбэтоксигекси)этан полиамиды смешанные 360, 369



- поликонденсация с 1,4-бис-(3-аминопропок-  
 си)циклогексаном 348  
 Каучук полиэфирный 9  
 Кетолиз 74  
 Кетопимелиновая кислота  
 полиамиды смешанные 361, 364, 369, 370  
 поликонденсация с гексаметилендиаминном  
 328  
 δ-(или γ)-Кетосебаиновая кислота, поли-  
 конденсация с пиперазином 340  
 Коэффициент  
 полимеризации 89—94, 110  
 эквивалентности 110  
 эффективности 113  
 Ксиленол, смешанные полиамиды 370  
 о-(или м-, п)-Ксилilenгликоль  
 поликонденсация с дикарбоновыми кисло-  
 тами 224, 298, 299  
 полиэфиры смешанные 314, 319, 320  
 п-(или м)-Ксилilenдиамин  
 полиамидоэфиры 376, 378  
 полиамиды смешанные 361, 366, 368, 370—  
 372  
 поликонденсация с дикарбоновыми кисло-  
 тами 38, 232, 344  
 1,4-Ксилilenдиванилиновая кислота, поли-  
 конденсация с этиленгликолем 265  
 3,3'-(4-Ксилilenдитио)дипропионовая ки-  
 слота, полиангидриды 240, 386  
 2,2'-(4-Ксилilenдитио)диуксусная кислота,  
 полиангидриды 385, 386  
 Лактон 2,2-диметил-3-оксипропионовой ки-  
 слоты, смешанные полиэфиры 315, 319  
 Лактон γ-оксипимелиновой кислоты, конде-  
 сация с гексаметилендиаминном 329  
 Луариловая кислота, этерификация лаурило-  
 вым спиртом 138  
 Левоглюкозан, полиэтерификация с дикар-  
 боновыми кислотами 138  
 Лейцил-β-аминомасляная кислота, поликон-  
 денсация 354  
 Лейцилглицилглицин, поликонденсация 356  
 l-Лейцин, смешанные полиамиды 361, 363,  
 368, 370  
 d,l-Лизин  
 полиамиды смешанные 361, 371  
 поликонденсация 354  
 Лимонная кислота, конденсация с этиленгли-  
 колем 262  
 Малениновая кислота  
 ангидрид, поликонденсация с гликолями  
 137, 140, 141, 179, 182, 183, 217, 232  
 изомеризация в фумаровую 181  
 полиамидоэфиры 376, 378  
 поликонденсация с  
 бутандиолом-1,3 272  
 бутандиолом-1,4 274  
 2,3-бутандиолом 268  
 цис-(или транс)-2-бутеном-1,4 273  
 гексаметиленгликолем 281  
 декаметилендиаминном 337  
 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилмета-  
 ном 346  
 N,N'-диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметил-  
 фенилметаном 346  
 диэтиленгликолем 294  
 2-меркаптоэтанолам 303  
 1,2-бис-(оксиметил)карбораном 303  
 пропиленгликолем 268  
 тетраметилендиаминном 326  
 тетраэтиленгликолем 297  
 тиодигликолем 302  
 триметиленгликолем 269  
 триэтиленгликолем 296  
 циклогександиолом-1,2 301  
 этиленгликолем 261  
 этиленгликолем и 9,9-дипропионовой ки-  
 слотой флуорена 219  
 этилендиаминном 375  
 полиэфиры смешанные 315, 318, 320  
 Малоновая кислота  
 декарбоксилирование 39  
 дитиоамид, координационные полимеры  
 396  
 диэтиловый эфир, поликонденсация с ди-  
 аминами 150, 231  
 поликонденсация с  
 бутандиолом-1,3 271  
 гексаметиленгликолем 280  
 гексаметилендиаминном 328  
 декаметиленгликолем 289  
 декаметилендиаминном 337  
 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметаном  
 346  
 2,2-диметилпропандиолом-1,3 272  
 диэтиленгликолем 294  
 м-(или п-, о)-ксилilenгликолем 298, 299  
 л-ксилilenдиаминном 344  
 пентаметиленгликолем 277  
 пентаметилендиаминном 327  
 тетраметиленгликолем 274  
 триэтиленгликолем 295  
 эйкозаметиленгликолем 293  
 этиленгликолем 261  
 Масло льняное, ненасыщенные кислоты,  
 конденсация с гексаметилендиаминном  
 325, 333  
 Масло соевое, димерные жирные кислоты  
 конденсация с  
 гексаметиленгликолем 284  
 декаметиленгликолем 290  
 диэтиленгликолем 295  
 тетраэтиленгликолем 297  
 триметиленгликолем 271  
 этиленгликолем 267  
 этилендиаминном 325  
 полиэфиры смешанные 314, 320  
 4-Меркаптогептандикарбоновая кислота, лак-  
 тон, смешанные полиамиды 361, 364  
 2-Меркаптоэтанол, поликонденсация с дикар-  
 боновыми кислотами 303  
 Металлы, образующие координационные по-  
 лимеры 249  
 β-Метилдипириновая кислота, поликонденса-  
 ция с  
 бутандиолом-1,3 271  
 гексаметиленгликолем 280  
 гексаметилендиаминном 328  
 декаметиленгликолем 290  
 диэтиленгликолем 294  
 N-метилгексаметилендиаминном 334  
 d,l-3-метилгександиолом-1,6 285  
 пентаметиленгликолем 277  
 пиперазином 340  
 пропиленгликолем 267  
 тетраметиленгликолем 274  
 триметиленгликолем 269  
 триэтиленгликолем 295  
 эйкозаметиленгликолем 293  
 этиленгликолем 261  
 α-Метил-ω-аминовалериановая кислота, поли-  
 конденсация 354

- N-Метиламинодиуксусная кислота, поликонденсация с триглицольдиамином 348
- 11-Метиламино-10-оксинундекановая кислота, поликонденсация 355
- N-Метил-бис-( $\gamma$ -аминопропил)амин, конденсация с дикарбоновыми кислотами 347
- 11-Метиламиноундекановая кислота полиамиды смешанные 361, 363 поликонденсация 152
- N-Метил-11-аминоундекановая кислота, поликонденсация 354, 355
- 2-(или 3)-Метилгексаметилендиамин полиамиды смешанные 361, 372 поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 335
- N-Метилгексаметилендиамин, конденсация с дикарбоновыми кислотами 334
- d,d,l*-3-Метилгександиол-1,6, конденсация с дикарбоновыми кислотами 285
- $\gamma$ -Метил-*l*-глутамат, смешанные полиамиды 361, 364
- N-Метилдекаметиленамин, смешанные полиамиды 361
- N-Метилди-( $\omega$ -аминогексил)амин, смешанные полиамиды 361, 365
- Метилдиэтаноламин, конденсация с дикарбоновыми кислотами 294
- Метилен-бис-(*n*-карбоксифенил)амид, полиангидриды 240, 242, 385, 388
- 5-Метил-1,9-нонандиамин, конденсация с дикарбоновыми кислотами 337
- 3,3'-Метилен-бис-(2-окси-5-метилбензиловый спирт), перэтерификация 51
- 5,5'-Метилен-бис-салициловый альдегид полиазинирование 390 поликонденсация с *o*-фенилендиамином 245
- Метилкапролактam, смешанные полиамиды 361, 365
- Метил-(карборанил-1-метил)малоновая кислота, поликонденсация с гексаметиленгликолем 284 нонаметиленгликолем 289 тетраметиленгликолем 277
- 2-Метил-2-нитро-1,3-пропандиол, конденсация с дикарбоновыми кислотами 142, 273
- 4-Метилоттаметилендиамин, конденсация с дикарбоновыми кислотами 336
- 2-Метилпентаметилендиамин, смешанные полиамиды 361, 372
- 1-Метилпиррол-2,5-дипропионовая кислота полиангидриды 241, 242, 386—388 поликонденсация с гексаметилендиамином 331
- N-Метилпиррол-2,5-ди-( $\beta$ -пропионовая) кислота в совместной поликонденсации 193
- N-Метилпирролидин-2,5-( $\beta$ -пропионовая) кислота в совместной поликонденсации 193
- 1-Метилпирролидон-2,5-ди-( $\beta$ -пропионовая) кислота полиамиды смешанные 362, 371 поликонденсация с гексаметилендиамином 331
- $\omega$ -Метилполиоксиэтилен-2-окситерефталат, смешанные полиэфиры 315, 318
- 2-Метилпропандиол-1,3, конденсация с дикарбоновыми кислотами 272
- $\alpha$ -Метилтерефталевая кислота, поликонденсация с гексаметилендиамином 229, 329 этиленгликолем 262
- 2-Метилтриметиленгликоль, смешанные полиэфиры 315, 317
- Метилфосфин, конденсация с бороводородом 35
- Метилфосфиновая кислота, поликонденсация с бутиндиолом-1,4 274 гексаметиленгликолем 284 декаметиленгликолем 292 диэтиленгликолем 295 тетраметиленгликолем 276 триметиленгликолем 271 этиленгликолем 267
- $\alpha$ -Метилянтарная кислота, смешанные полиэфиры 315, 317
- 3-Метоксигексаметилендиамин, конденсация с дикарбоновыми кислотами 334
- 2-Метоксиметил-5-метилгексаметилендиамин, конденсация с дикарбоновыми кислотами 335
- Молекулярный вес 49, 50, 63—65, 69, 78, 93, 94, 110, 111, 116, 120, 197, 200, 208
- Молочная кислота, поликонденсация 29, 310
- Мономеры влияние строения на свойства полимера 23 изменение в ходе реакции 38 изомеризация 181 функциональность 24 циклизация 29
- Мочевина поликонденсация с бис-( $\gamma$ -аминопропиловым) эфиром 231 дикарбоновыми кислотами 349 полимеры координационные 396, 397
- Муконовая кислота, конденсация с декаметилендиамином 337 этилендиамином 325
- Нафтазарин, координационные полимеры 251, 393
- Нафталиндикарбоновая кислота полиамиды смешанные 362, 369 полиангидриды 240, 384 поликонденсация с гексаметиленгликолем 281 гексаметилендиамином 330 пентаметиленгликолем 278 триметиленгликолем 270 этиленгликолем 264
- Неокарборандикарбоновая кислота, конденсация с 1,2-бис-(оксиметил)карбораном 303 бис-(2-оксизтил-1-карборанилметил-овым) эфиром 304
- $\beta$ -(*n*-Нитрофенил)глутаровая кислота, конденсация с гексаметиленгликолем 280 пентаметиленгликолем 277 эйкозаметиленгликолем 293 этиленгликолем 261
- 3-(или 4)-Нитрофталева кислота, конденсация с диэтиленгликолем 294 триэтиленгликолем 296 этиленгликолем 262
- Нонаметиленгликоль полиамидоэфиры 376, 379, 380 поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 288 полиэфиры смешанные 315, 319
- Нонаметилендиамин полиамиды смешанные 382, 365, 371 поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 336

- Нонаметилен-N,N'-*бис*-(пиридон-6-карбо-  
вая) кислота, конденсация с  
гексаметиленгликолем 283  
гептаметиленгликолем 286  
декаметиленгликолем 292  
нонаметиленгликолем 289  
октаметиленгликолем 288  
этиленгликолем 266
- Нонандикарбоновая кислота  
полиангидриды 384  
поликонденсация с  
*бис*-(2-оксиметил-1-карборанилметило-  
вым) эфиром 304  
пентаметилендиамином 327  
тетраметилендиамином 326  
триметиленгликолем 269  
этиленгликолем 261  
полиэфиры смешанные 315, 317
- Норкамфан-2,5(или 2,6)-дикарбоновая кисло-  
та, конденсация с гексаметилендиамином  
331
- d,l*-Норлейцин, поликонденсация 354
- Норпиновая кислота, конденсация с  
гексаметилендиамином 330  
декаметилендиамином 337  
1,4-диаминоциклогексаном 340  
октаметилендиамином 336  
пентаметилендиамином 327
- Оксалил-*бис*-ε-аминокапроновая кислота, сме-  
шанные полиамиды 362, 371
- Оксалилдиацетифенон, координационные по-  
лимеры 393
- d,l*-ε-Окси-*d*-аминокапроновая кислота, по-  
ликонденсация 354
- Оксибензойная кислота  
метилловый эфир, поликонденсация 219  
поликонденсация 310  
полиэфиры смешанные 315, 320
- п*-(*о*-Оксибутоксид)бензойная кислота, поли-  
конденсация 310
- ω-Оксивалериановая кислота, поликонден-  
сация 310
- ω-Оксигексадекановая кислота, поликонден-  
сация 310
- бис*-(6-Оксигексильный эфир) сукцинилянтар-  
ной кислоты, конденсация с дикарбоновы-  
ми кислотами 302
- 11-Оксидекановая кислота, поликонденсация  
200, 213, 310
- ε-Оксикапроновая кислота, поликонденсация  
32
- γ-Оксимасляная кислота, поликонденсация 30
- п*-Оксиметилбензойная кислота  
поликонденсация 310  
полиэфиры смешанные 315, 319, 322
- 4,4'-*бис*-(4-Оксиметил)валериановая кислота,  
смешанные полиэфиры 314
- 1,2-*бис*-(Оксиметил)карборан  
конденсация с дикарбоновыми кислотами  
303  
полиэфиры смешанные 314, 321, 322
- бис*-(2-Оксиметил-1-карборанилметилловый)  
эфир  
конденсация с дикарбоновыми кислотами  
303  
смешанные полиэфиры 314
- 2-Оксиметил-2-нитро-1,3-бутандиол, поликон-  
денсация с адипиновой кислотой 142
- 2,2-*бис*-(4-Окси-3-метилфенил)пропан, поли-  
арилаты, реакция с полигексаметиленсе-  
бацинамидом 106
- 3-Оксинафтойная кислота, поликонденсация  
310
- 6-Оксинонандикарбоновая кислота  
полиамидоэфиры 376, 378  
поликонденсация с гексаметилендиамином  
329
- ω-Оксинонановая кислота  
поликонденсация 310  
полиэфиры, стойкость к гидролизу 56
- 5-(или 6)-Оксиноркамфан-2-карбоновая ки-  
слота, поликонденсация 311
- 16-Окси-12-оксагексадекановая кислота, по-  
ликонденсация 310
- 15-Окси-12-оксапентадекановая кислота, по-  
ликонденсация 310
- 14-Окси-12-оксатетрадекановая кислота, по-  
ликонденсация 310
- ω-Оксипентадекановая кислота, поликонден-  
сация 310
- Оксипивалиновая кислота  
смешанные полиэфиры 315, 318  
бутиловый эфир, сополиконденсация с ди-  
метилтерефталатом и этиленгликолем 220
- γ-Оксипимелиновая кислота, конденсация с  
гексаметилендиамином 328
- Оксипиновая кислота, конденсация с  
гексаметилендиамином 330  
декаметилендиамином 338  
1,4-диаминоциклогексаном 341  
октаметилендиамином 336  
пентаметилендиамином 327
- β-Оксипропионовая кислота, дегидратация 38
- п*-(γ-Оксипропоксид)бензойная кислота, поли-  
конденсация 310
- 11-Оксистеариновая кислота, поликонденса-  
ция 138, 310
- Окситерефталевая кислота, смешанные поли-  
эфиры 315, 319
- ω-Окситетрадекановая кислота, поликонден-  
сация 310
- ω-Окситридекановая кислота, поликонденса-  
ция 310
- 8-Окситрициклодеканкарбоновая-4 кислота,  
поликонденсация 311
- Оксиуксусная кислота, поликонденсация 216
- 6-Оксиундекандикарбоновая кислота, поли-  
конденсация с триглицериддиамином 348
- 11-Оксиундекановая кислота  
полиамидоэфиры 376, 378  
поликонденсация 131, 195, 310
- 4,4'-*бис*-(4-Оксифенил)валериановая кисло-  
та, смешанные полиэфиры 320
- бис*-(4-Оксифенил)кетон, смешанные полиэфи-  
ры 314, 320
- 2,2-*бис*-(4-Оксифенил)пропан, смешанные по-  
лиэфиры 314, 320, 322
- 2,2-*бис*-(4-Оксифенил)пропан-*о,о'*-диуксусная  
кислота, полиангидризация 240, 385
- бис*-(4-Оксифенил)сульфон, смешанные поли-  
эфиры 314, 320
- 4-Окси-5-формилсалицилальдегид, коорди-  
национные полимеры 251, 394
- бис*-(8-Оксихинолил), координационные по-  
лимеры 395
- бис*-(8-Оксихинолил)метан, координационные  
полимеры 27, 251, 395
- бис*-(8-Оксихинолил)сульфон, координацион-  
ные полимеры 395
- цис*-(или *транс*)-*п*-Оксидициклогексанкарбо-  
новая кислота, поликонденсация 108, 311
- ω-Оксизйкозановая кислота, поликонденса-  
ция 167, 310

11-(Оксиэтиламино)ундекановая кислота  
полиамидоэфиры 376, 378  
поликонденсация 355  
*п*-Оксиэтилбензойная кислота, поликонденсация 310  
4-(β-Оксиэтил)ванилиновая кислота, поликонденсация 311  
*п*-(ω-Оксиэтил)ванилиновая кислота, метиловый эфир, поликонденсация 167  
*бис*-β-Оксиэтилкарбонат, смешанные полиэфиры 314, 320  
*бис*-(2-Оксиэтил-1-карборанилметиловый) эфир  
конденсация с дикарбоновыми кислотами 304  
смешанные полиэфиры 321  
2-β-Оксиэтил-3,3'-*бис*-(4-оксифенил)фталимидин, реакция с фенолфталеином 28  
*бис*-(β-Оксиэтил)себацат, поликонденсация 218  
*п*-Оксиэтоксibenзойная кислота  
поликонденсация 310  
полиэфиры смешанные 315, 318, 319  
4-(β-Оксиэтоксi)-3-метилбензойная кислота, поликонденсация 311  
4-(β-Оксиэтоксi)-3-метоксibenзойная кислота, поликонденсация 311  
*п*-(β-Оксиэтоксi)фенилпропионовая кислота, поликонденсация 311  
*п*-(β-Оксиэтоксi)фенилуксусная кислота, поликонденсация 311  
4-(β-Оксиэтоксi)-3-хлорбензойная кислота, поликонденсация 311  
Октадекаметиленгликоль, конденсация с дикарбоновыми кислотами 293  
Октадекандикарбоновая кислота, конденсация с гидразином 325  
Октадекан-9,10-диоксидикарбоновая кислота, конденсация с гексаметилендиамином 329  
Октадеценилэтантарная кислота, конденсация с диэтиленгликолем 294  
Октаметиленгликоль  
полиамидоэфиры 376, 379, 380  
поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 286, 287  
полиэфиры смешанные 315, 319  
Октаметилендиамин  
полиамиды смешанные 362, 364, 371, 372  
поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 335  
Октаметилендикарбаминаовая кислота, дифениловый эфир 336  
Октаметилен-*N,N'*-*бис*-(пиридон-6-карбоновая) кислота, конденсация с гексаметиленгликолем 283  
гептаметиленгликолем 286  
декаметиленгликолем 292  
нонаметиленгликолем 289  
октаметиленгликолем 287  
этиленгликолем 266  
2,2,3,3,4,4,5,5-Октафторгександиол, конденсация с дикарбоновыми кислотами 285  
Октилмалоновая кислота, конденсация с гексаметилендиамином 328  
*п*-Октилфенилгептаэтиленгликолевый эфир, смешанные полиэфиры 315, 320  
Олеиновая кислота, смешанные полиамиды 362, 370

## Паразон 9

Пентаглицилглицин, поликонденсация 356  
1,5-Пентадиол, циклизация 38

Пентаметиленгликоль  
полиамидоэфиры 235, 376, 378—380  
поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 277  
полиэфиры смешанные 315, 317, 319, 320  
сополиконденсация с дибутиловым эфиром 4,4'-сульфонилдibenзойной кислоты и диметилсукцинатом 222  
Пентаметилендиамин  
полиамидоэфиры 376, 378  
полиамиды смешанные 362, 366, 369  
поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 327  
Пентаметилен-*N,N'*-*бис*-(пиридон-6-карбоновая) кислота, поликонденсация с гексаметиленгликолем 283  
гептаметиленгликолем 286  
декаметиленгликолем 292  
нонаметиленгликолем 289  
октаметиленгликолем 287  
этиленгликолем 266  
1,5-Пентадиванилиновая кислота, конденсация с этиленгликолем 265  
1,3,5-Пентантрикарбоновая кислота, конденсация с гексаметилендиамином 329  
Пентафторадипиновая кислота, поликонденсация с  
2,2,3,3,4,4-гексафторгександиолом 285  
2,2,3,3,4,4,5,5-октафторгександиолом 285  
Пентаэритрит  
поликонденсация с ангидридами дикарбоновых кислот (кинетика) 137  
полиэфиры смешанные 315, 317  
реакция с алкилендиборной кислотой 28  
Переамидирование 61  
Перфторглутаровая кислота, поликонденсация с  
гексаметиленгликолем 280  
2,2,3,3,4,4-гексафторгександиолом 285  
2,2,3,3,4,4,5,5-октафторгександиолом 285  
триметиленгликолем 269  
Перфторсебацiоновая кислота, поликонденсация с гексаметилендиамином 329  
Пивалиновая кислота см. 1,1-Диметил-2-оксипропионовая кислота  
Пимелинамид-*N,N'*-диметил-*N,N'*-дикапроновая кислота, конденсация с дифениловым эфиром октаметилендикарбаминаовой кислоты 336  
Пимелиновая кислота  
декарбосилирование 39  
полиамиды смешанные 362—364, 366, 368, 370  
полиангидризация 384  
поликонденсация с  
бутандиолом-1,3 271  
*цис*-(или *транс*)-1,4-гексагидроксилендиамином 341  
гексаметиленгликолем 222, 280  
гексаметилендиамином 328  
гептаметилендиамином 335  
гидразином 325  
гликолями (кинетика) 141  
декаметиленгликолем 290  
4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметаном 346  
*п,п'*-диамино-*м,м'*-диметилдифенилметаном (кинетика) 150  
диэтиленгликолем 294  
*п*-(или *м*-, *о*)-ксилиленгликолем 298, 299  
*м*-(или *п*)-ксилилендиамином 344, 345

- 2-метил-2-нитро-1,3-пропандиолом 273  
 пентаметиленгликолем 277  
 пентаметилендиамином 327  
 пиперазином 340  
 пропиленгликолем 268  
 тетраметиленгликолем 274  
 тетраметилендиамином 326  
 триметиленгликолем 269  
 триэтиленгликолем 295  
*транс*-хинитом 300  
*транс*-1,4-циклогексан-бис-(метиленамином) 232  
 эйкозаметиленгликолем 293  
 этиленгликолем 261  
 2-этил-2-нитро-1,3-пропандиолом 273  
 полиэфиры смешанные 315, 317, 318
- Пиновая кислота  
 поликонденсация с  
 гексаметиленгликолем 281  
 гексаметилендиамином 330  
 гептаметиленгликолем 285  
 декаметиленгликолем 290  
 декаметилендиамином 338  
 1,4-диаминоциклогексаном 341  
 додекаметиленгликолем 292  
*n*-ксилиленгликолем 298  
 нонаметиленгликолем 288  
 октаметиленгликолем 287  
 октаметилендиамином 336  
 пентаметиленгликолем 277  
 пентаметилендиамином 327  
 тетраметиленгликолем 274  
 триметиленгликолем 269  
 ундекаметиленгликолем 292  
 полиэфиры смешанные 315, 319
- Пинойлмуравьиная кислота, поликонденсация с  
 гексаметилендиамином 330  
 декаметилендиамином 338  
 1,4-диаминоциклогексаном 341  
 октаметилендиамином 336  
 пентаметилендиамином 327
- Пиперазин  
 полиамиды смешанные 362, 364, 370, 371  
 поликонденсация с  
 дигликолевой кислотой 232  
 дикарбоновыми кислотами 340
- Пиперазинадипинат, поликонденсация с  
*l*-аминоэтилфенилпропионовой кислотой 191
- 11-Пиперазинаминоундекановая кислота, кинетика поликонденсации 152
- N-Пиперазин-11-ундекановая кислота, поликонденсация 355
- 3,5-Пирозолдикарбоновая кислота, конденсация с этиленгликолем 267
- Пиридин-2,5-дикарбоновая кислота  
 полиамиды смешанные 362, 372  
 поликонденсация с  
 гексаметилендиамином 331  
 тетраметилендиамином 326
- Пировиноградная кислота  
 полиазинирование 389  
 поликонденсация с гексаметилендиамином 245
- Пиромеллитовая кислота  
 полимеры координационные 396  
 диангидрид, реакция с диаминами 26
- Полиазинирование 9, 243, 244
- Поли-*d,l*-аланин, кислый гидролиз 59
- Полиамидирование 225, 226
- Полиамидоэфир терефталевой кислоты и пропаноламина-1,3 полиамидоэфиры 376
- Полиамидоэфиры, получение 69, 107, 193, 233, 376
- Полиамиды  
 обменное взаимодействие, механизм 99  
 стойкость к гидролизу 57  
 циклизация 86
- Полиамиды N-цианэтилированные, получение 177
- Полиаминомалоновая кислота, этиловый эфир, стойкость к гидролизу 58
- Поли-*d,l*-аминоасляные кислоты, гидролиз 59
- Полиангидризация 237, 238
- Полиангидриды смешанные 193
- Полиарилат Д-2, алколиз 65
- Полиарилат 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана и изофталевой кислоты, полиамидоэтерификация 377, 382
- Полиарилат 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана и себациновой кислоты, полиамидоэтерификация 377, 382
- Полиарилат резорцина, полипропиленоксида и изофталевой кислоты, полиамидоэтерификация 377, 382
- Полиарилат 2,2-бис-(4-окси-3-метилфенил)-пропана и изофталевой кислоты, полиамидоэфиры 377
- Полиарилат терефталевой кислоты и 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана, смешанные полиэфиры 315, 322
- Полиарилаты 8  
 стойкость к гидролизу 57
- Полиаспарагиновобензиловый эфир, омыление 58
- Поли-*m*-бензамид 9
- Полибензимидазолы 8, 9
- Поли(бутилен-1,3)-терефталат, полиамидоэтерификация 382
- Поли(бутилен-1,4)-терефталат, полиамидоэфиры 377
- Полигексаметеленадипинамид  
 аминолиз 68  
 ацидолиз 60  
 полиамиды смешанные 362, 365, 369, 370  
 поликонденсация с  
 N-метилполитриглицольадипинамидом 97  
 полигексаметиленазелаинамидом 230  
 полигексаметиленизофталамидом 101  
 полигексаметиленсебацинамидом 230  
 полидиансебацинатом 237  
 поликапролактамом 98, 101, 185  
 политриглицольадипинамидом 97
- Полигексаметиленазелаинамид  
 полиамидоэфиры 377, 381, 382  
 полиамиды смешанные 362, 369  
 поликонденсация с  
 полигексаметиленадипинамидом 185  
 полигексасебацинамидом 185, 365
- Полигексаметиленглутарат, стойкость к гидролизу 56
- Полигексаметиленизофталамид  
 полиамидоэфиры 377, 381, 382  
 полиамиды смешанные 362, 369  
 поликонденсация с 1,4-циклогександиметаном 236
- Полигексаметиленсебацинамид 9, 185  
 полиамидоарилаты 237  
 полиамидоэфиры 377, 381, 382  
 полиамиды смешанные 362, 365, 370  
 поликонденсация с  
 полиарилатами 107  
 полиэтиленсебацинатом 104, 106, 236

- полиэтилентерефталатом 105
- Полигексаметиленсебацинат  
алкоголиз 64, 112  
деструкция на воздухе 198  
полиамидоэфиры 377  
полиамиды смешанные 371
- Полигексаметиленсукцинат, получение 197
- Полигексаметилентерефталат, полиамидо-  
эфиры 377
- Полигидразоны 9
- Полигидрохинонкарбонат 9
- Полиглицерофталат 9
- Полиглицин 9  
кислый гидролиз 59
- Полидекаметиленадипинат, эфирилиз 77
- Поли-*n*-динизопропилбензол, получение 18
- Полидиметилсилоксан 9
- Поли-4,4'-дифенилметанадипинамид 176
- Полидифенилметан 9
- Поли-(2,2-диметил-1,3-пропандиол), смешан-  
ные полиэфиры 315, 320
- Полиизобутилен, термостойкость 89
- Поли-*d, l*-изолейцин, гидролиз 59
- Поли-*ε*-капроамид  
обменные реакции 16, 81  
полиамидоэфиры 377, 381  
полиамиды смешанные 362, 365, 369
- Поликапролактан, см. Поли-*ε*-капроамид
- Поли-*n*-N-карбобензоксикаминофенилаланин,  
стойкость к гидролизу 58
- Поликарбонат 2,2-*бис*-(4-оксифенил)пропана,  
смешанные полиэфиры 315, 322
- Поликарбонаты 9, 57, 70
- Поликарбоновые кислоты, смешанные поли-  
амиды 371
- Поликонденсация  
неравновесная  
равновесная  
влияние чистоты мономера 195  
влияние температуры 197  
история вопроса 7—12  
катализаторы 165, 170  
кинетика 130—160  
начало роста цепи (механизм) 47  
обменные реакции 54  
как метод синтеза полимеров 97  
особенности 89  
по промежуточным звеньям 75, 81, 82,  
85  
определение (отличие от неравновесной  
поликонденсации и полимеризации) 5,  
15, 17  
остановка роста цепи 108, 114, 118—120  
побочные реакции 176  
реакция перераспределения 78
- Поликоординация 9, 248—252
- Полилактид 9
- Поли-*d, l*-лейцин, гидролиз 59
- Полимерные жирные кислоты растительных  
масел, конденсация с диаминами 326, 339,  
340
- Полимеры  
анилино-формальдегидный 9  
координационные 23, 74, 83, 88, 113  
меламино-формальдегидный 9, 10  
мочевино-формальдегидный 10  
фенол-формальдегидный 9, 10, 54, 74  
фенолфталеин-формальдегидный 10
- Полиметилен 16
- Полиметилен-N,N'-*бис*-(пиридон-6-карбоно-  
вая) кислота, поликонденсация с  
пентаметиленгликолем 279
- тетраметиленгликолем 276  
триметиленгликолем 271
- Полиметилметакрилат, термическая деструк-  
ция 89
- Полиметилстаннанооксид 9
- Поли-*n*-метилфенилпропиоамид 154
- Поли-*d, l*-норлейцин, гидролиз 59
- Полиоксадиазолы 9
- Полиоксидекаметиленгликоль, смешанные  
полиэфиры 315, 318
- Полиоксиундекановая кислота, получение  
123
- Полиоксизтиленгликоль, смешанные поли-  
эфиры 318
- Полиоктадекаполиендиамин, поликонденса-  
ция с дикарбоновыми кислотами 339
- Полиорганоалюмоксаны 9
- Полипептиды, стойкость к гидролизу 59
- Полиперарилрование 246
- Полиперфтортриазины 9
- Полипиразолы 9
- Полипиромеллитимиды 9
- Полирезорцинкарбонат 9
- Полирекомбинация 10
- Полистирол, термическая деструкция 89
- Полисульфиды, обменные реакции 103
- Политерефталатоилдиацетонат меди 9
- Политетраметиленизофталат, полиамидоэфи-  
ры 377
- Политетраметилентерефталат, полиамидоэте-  
рификация 382
- Политриэтиленгликольдисульфид  
алкоголиз бутилмеркаптаном 67  
сульфидолиз алкилсульфидами 71
- Поли-*ω*-ундеканамид 9
- Поли-*d, l*-фенилаланин, гидролиз 59
- Полифениленметил, получение 117
- Поли-*n*-фениленпропиоамид 177
- Полифениленэтил, арилолиз 72
- Полифенилсилоксан 9
- Полифенилстаннанооксид 9
- Полифенилфталеинтерефталат 9
- Полиформальдегид 9
- Полифосфорилхлорид, аминализ 71
- Полифторфениленэтил, арилолиз 74
- Полхлорфениленэтил, арилолиз 73
- Полициклизация 10
- Поли-*ω*-энантоамид 9, 154  
полиамидоэфиры 377, 381
- Полиэтерификация 215, 216
- Полиэтиленадипинат  
реакция с полиэтилентерефталатом 102  
смешанные полиэфиры 315, 322
- Полиэтиленгексагидротерефталат  
реакция с полиэтилентерефталатом 102  
смешанные полиэфиры 315, 322
- Полиэтиленгликоль  
поликонденсация с дикарбоновыми кисло-  
тами 297  
полиэфиры смешанные 315, 319
- Полиэтилендисульфид, реакция с политри-  
гликольсульфидом 104
- Полиэтиленизофталат  
гликолиз 65  
полиамидоэфиры 377, 382  
полиэфиры смешанные 315, 322
- Полиэтиленоксалат, стойкость к гидролизу 56
- Полиэтиленоксид 16
- Полиэтиленсебацинат  
полиамидоэфиры 377, 381  
поликонденсация с  
гексаметилендиамином 69, 236

- полиэтиленсукцинатом 97  
полиэтилентерефталатом 102  
полиэфиры смешанные 315, 322  
получение 220
- Полиэтиленсукцинат  
реакция с полиэтилентерефталатом 102  
смешанные полиэфиры 315, 322
- Полиэтилентерефталат 8, 9  
ацидолиз адипиновой кислотой 62, 63  
блоксополимеры 103  
гидролиз 57  
гликолиз 65  
действие гидразина 70  
кинетика образования 143, 145  
перэтерификация 78  
полиамидоэфиры 377, 381  
полиэфиры смешанные 315, 322  
получение 199, 220  
реакция с  
полиэтиленизофталатом 102  
полиэтиленсебацинатов 103
- Полиэтиленфталат  
реакция с полиэтилентерефталатом 102  
смешанные полиэфиры 315, 322
- Полиэтиленфумарат 9
- Полиэтилсилоксан 9
- Полиэфир этиленгликоля с дегидрослизевой кислотой, смешанные полиэфиры 315, 322
- Полиэфиры  
взаимодействие с полиамидами 107  
фосфорсодержащие 22  
циклизация 86
- Правило неэквивалентности функциональных групп 11, 109
- Пробковая кислота  
декарбоксилирование 39  
полиамиды смешанные 362, 363, 368, 369  
полиангидризация 384  
поликонденсация с  
цис-(или транс)-1,4-гексагидроксилилен-диамином 341  
гексаметиленгликолем 280  
гексаметилендиамином 328  
гептаметиленгликолем 285  
гидразином 325  
гликолями (кинетика) 141  
декаметиленгликолем 290  
декаметилендиамином 337  
дигексилентриамином 347  
2,2-диметилпропандиолом-1,3 272  
диэтиленгликолем 294  
n-ксилиленгликолем 298  
m-(или n)-ксилилендиамином 345  
октаметилендиамином 335  
пентаметиленгликолем 277  
пентаметилендиамином 327  
пиперазином 340  
пропиленгликолем 268  
тетраметиленгликолем 274  
тетраметилендиамином 326  
триметиленгликолем 269  
триэтиленгликолем 296  
транс-хинитом 300  
эйкозаметиленгликолем 293  
этиленгликолем 261  
полиэфиры смешанные 315, 318
- 1,3-Пропандиванилиновая кислота  
полиангидриды 385  
поликонденсация с этиленгликолем 265
- 1,3-Пропандисульфамид-N,N'-дикапроновая кислота, конденсация с гексаметилендиамином 332
- Пропаноламин-1,2 (или 1,3), полиамидоэфиры 377, 378
- 1,2,3-Пропантрикарбоновая кислота, конденсация с декаметилендиамином 337
- 11-Пропиламиноундекановая кислота, смешанные полиамиды 362, 371,
- N-Пропил-11-амиоундекановая кислота, поликонденсация 354
- N-Пропилгексаметилендиамин, конденсация с дикарбоновыми кислотами 334
- Пропиленгликоль  
поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 182, 267  
полиэфиры смешанные 315, 317, 318, 320
- 4,4'-(1,2-Пропилен)добензойная кислота, поликонденсация с  
гексаметилендиамином 330  
тетраметилендиамином 326
- 4,4'-(1,2-Пропилендиоксид)добензойная кислота, конденсация с тетраметилендиамином 326
- 3-Пропоксигексаметилендиамин, конденсация с дикарбоновыми кислотами 334
- Резорцин, смешанные полиэфиры 315, 317
- Резорциндигликолевая кислота, конденсация с гексаметиленгликолем 282  
декаметиленгликолем 291  
нонаметиленгликолем 288  
тетраметиленгликолем 275  
этиленгликолем 263
- Рицинолевая кислота, поликонденсация 310
- бис-(5-Салицилальдегид)метан, координационные полимеры 394
- Салицилуксусная кислота, конденсация с декаметилендиамином 338  
этилендиамином 325
- Саркозин, смешанные полиамиды 362
- Себацилдиацетон, координационные полимеры 252, 393
- Себацилдиацетофенон  
полиазинирование 391  
полимеры координационные 393
- Себациновая кислота  
декарбоксилирование 39  
дигидразид, полиазинирование 389—391  
диметиловый эфир, поликонденсация с  
гексадекандиолом 207  
гександиолом-1,6 200  
декандиолом-1,10 200  
тетраметиленгликолем 222
- бис-оксипетиламид, полиамидоэфиры 376, 378
- полиамидоэфиры 377, 378, 382  
полиамиды смешанные 230, 362—372  
полиангидриды 239, 242, 384, 386, 388  
поликонденсация с  
4,4'-бис-(амино-трет-бутил)дифенилом 345  
n-бис-(n-аминоэтил)бензолом 345  
бензидином (кинетика) 149, 345  
бутандиолом-1,3 271  
цис-(или транс)-2-бутеном-1,4 273  
5-трет-бутил-m-ксилилендиамином 345  
бутиндиолом-1,4 222, 274  
цис-(или транс)-n-гексагидроксилилендиамином 341  
гексаметиленгликолем 119, 222, 280  
гексаметилендиамином 147, 178, 196, 329  
гександиолом-1,6 195, 197, 200, 207, 208, 210  
гептаметилендиамином 335

гидразином 325  
 декаметиленгликолем 290  
 декаметилендиамином 337  
 декандиолом-1,10 195  
 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметаном 346  
*п,п*-диаминодифенилметаном (кинетика) 149, 346  
 4,4'-диаминодифенилэтаном 347  
 β,β'-диаминодитилдисульфидом 348  
*цис*-(или *транс*)-1,3-диаминоциклогексаном 340  
 диацетатами *бис*-фенолов 142  
 диацетатом гидрохинона 224  
 N,N'-дибутил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметаном 347  
 дигидразидом адипиновой кислоты 349  
 N,N'-диизобутилгексаметилендиамином 230, 334  
 N,N'-диметил-4,4'-диаминодифенилметаном 346  
 2,2-диметилпропандиолом-1,3 272  
 1,10-N,N'-дипиперазиддеканом 348  
 N,N'-дипропил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметаном 346  
 диформилэтилендиамином 326  
 N,N'-диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметаном 346  
 диэтиленгликолем 139, 294  
 додекаметилендиамином 339  
 N-изопропилгексаметилендиамином 334  
 ксилитенгликолями 298, 299  
*п*-(или *м*)-ксилитендиамином 232  
 левоглюкозаном 138  
 3-метилгексаметилендиамином 335  
 2-метилпропандиолом-1,3 272  
 нонаметилендиамином 336  
*бис*-(6-оксигексильовым эфиром) сукциниянтарной кислоты 302  
 октаметиленгликолем 287  
 октаметилендиамином 336  
 1,2-*бис*-(оксиметил)карбораном 303  
 пентаметиленгликолем 277  
 пентаметилендиамином 228, 327  
 пиперазином 340  
 N-пропилгексаметилендиамином 334  
 пропиленгликолем 267  
 серусодержащими диаминами (кинетика) 149  
 тетраметиленгликолем 274  
 тетраметилендиамином 326  
 тиодигликолем 302  
 2,4-толуилендиамином 343  
 триметиленгликолем 269  
 триэтиленгликолем 296  
 ундекаметилендиамином 339  
*п*-(или *м*)-фенилендиамином 342, 343  
*цис*-(или *транс*)-хинитом 224, 300  
 эйкозаметиленгликолем 223, 293  
 этаноламином 156  
 N-этилгексаметилендиамином 334  
 этиленгликолем 116, 196, 202, 261  
 этилендиамином 325  
 полиэфиры смешанные 320, 315, 317—321  
 хлорангидрид, поликонденсация с ацетатом бериллия 253  
 эфиры, поликонденсация с  
   *п*-ксилитендиамином 150  
   *м*-толуилендиамином 150  
*d,l*-Серин, поликонденсация 354  
 Серная кислота, диамид, конденсация с адипиновой кислотой 349

Смола  
   анилино-формальдегидная, аминолиз 71  
   ацетальдегидная 9  
   мочевинно-формальдегидная, формолиз 71  
 Соль АГ см. Адипиновая кислота  
 Сополиконденсация, особенности, молекулярный вес 185, 190  
 Стильбендикарбоновая кислота, поликонденсация с  
   гексаметиленгликолем 281  
   гептаметиленгликолем 285  
   декаметиленгликолем 291  
   диэтиленгликолем 295  
   додекаметиленгликолем 292  
   нонаметиленгликолем 288  
   октаметиленгликолем 287  
   пентаметиленгликолем 278  
   тетрадекаметиленгликолем 293  
   тетраметиленгликолем 275  
   тридекаметиленгликолем 293  
   триметиленгликолем 270  
   триэтиленгликолем 296  
   ундекаметиленгликолем 292  
   этиленгликолем 263  
 Сукциниянтарная кислота, конденсация с  
   гексаметиленгликолем 284  
 Сукциноилдиацетофенон, координационные полимеры 393  
 Сульфидолиз 71  
 Сульфонилдивалериановая кислота  
   полиамиды смешанные 362, 367, 370  
   поликонденсация с  
     *бис*-(δ-аминобутил)амином 347  
     бутандиолом-1,3 272  
     гексаметиленгликолем 281  
     гексаметилендиамином 332  
     декаметиленгликолем 290  
     диэтиленгликолем 294  
     *п*-(или *м*)-ксилитенгликолем 298, 299  
     пентаметиленгликолем 277  
     пропиленгликолем 268  
     тетраметиленгликолем 274  
     триэтиленгликолем 296  
     эйкозаметиленгликолем 293  
     этиленгликолем 261  
   сополиконденсация с декаметиленгликолем, диэтиленгликолем и дигликолевой кислотой 223  
 Терефталевая кислота  
   диальдегид  
   конденсация с  
     гексаметилендиамином 245  
     2,7-диаминофлуореном 246  
     дигидразидами кислот 246  
     4,4'-дифенилендигидразином 245  
     *п*-фенилендиамином 245  
   полиазинирование 390  
   диметиловый эфир  
   полиамидоэфиры 370, 376, 378, 381  
   полиамиды смешанные 361  
   поликонденсация с гликолями 143, 169, 191, 218, 221, 223, 224  
   *бис*-оксипропиламид, полиамидоэтерификация 381, 382  
   полиамидоэфиры 377, 837, 381, 382  
   полиамиды смешанные 362, 364—368, 371  
   полиангидриды 242, 384, 386—388  
   поликонденсация с  
     *бис*-(4-аминобутилдиметил)дисилоксаном 349



- бис*-(4-аминобутилдиэтил)дисилоксаном 349  
*бис*-(4-амино-3-метилциклогексил)метаном 342  
 1,4-*бис*-(3-аминопропокси)циклогексаном 348  
*п-бис*-( $\beta$ -аминоэтил)бензолом 345  
 бензидином 345  
 бутандиолом-1,3 272  
 бутиндиолом-1,4 274  
 1,4-гексагидроксиленгликолем 301  
 2,4-гексадиндиолом-1,6 280  
 гексаметиленгликолем 281  
 гексаметилендиамином 329  
 2,2,3,3,4,4-гексафторпентаметиленгликолем 280  
 декаметиленгликолем 290  
 декаметилендиамином 338  
 декаметилендитиолом 303  
 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметаном 346  
 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилом 345  
 4,4'-диаминодифенилметаном 346  
 2,5'-диметилгексаметилендиамином 335  
 2,2'-диметилпропандиолом-1,3 272  
 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропаном 65  
 1,1'-диоксиметилциклогексаном 301  
 4,4'-ди-( $\beta$ , $\beta'$ -оксизтокси)азобензолом 302  
 2,2-дифтортриметиленгликолем 271  
 диэтиленгликолем 294  
 диэтиленсульфиддитиолом 303  
 додекаметиленгликолем 292  
*о*-(или *м*-, *п*-)ксилиленгликолем 298, 299  
*п*-(или *м*-)ксилилендиамином 344, 345  
 2-(или 3)-метилгексаметилендиамином 335  
 2-метил-2-нитро-1,3-пропандиолом 273  
 4-метилоктаметилендиамином 336  
 1,2-*бис*-(оксиметил)карбораном 303  
 октадекаметиленгликолем 293  
 октаметиленгликолем 287  
 октаметилендиамином 336  
 пентаметиленгликолем 277  
 пропиленгликолем 268  
 тетраметиленгликолем 274  
 тетраметилендитиолом 303  
 2,2,3,3-тетрафтортетраметиленгликолем 277  
 триметиленгликолем 269  
 триэтиленгликолем 296  
*цис*-(или *транс*)-хинитом 300  
 эйкозаметиленгликолем 293  
 этиленгликолем 262  
 этилендитиолом 303  
 2-этил-2-нитро-1,3-пропандиолом 273  
 полиэфиры смешанные 191, 315, 317—322  
 соль с гексаметилендиамином, поликонденсация с аминокислотами 152  
 хлорангидрид, поликонденсация с диаллилдиамом 119  
 фенолфталеином 119  
 Терфталилдиацетон, координационные полимеры 250, 393  
 Терфталилдиацетофенон, координационные полимеры 393  
 N,N'-Терфталойл-*бис*- $\delta$ -аминовалериановая кислота, метиловый эфир  
 полиамидоэфиры 376, 381  
 поликонденсация с этиленгликолем 234  
 N,N'-Терфталойл-*бис*- $\epsilon$ -аминокапроновая кислота, метиловый эфир  
 полиамидоэфиры 376, 381  
 поликонденсация с этиленгликолем 234  
 N,N'-Терфталойл-*бис*-аминомасляная кислота, диметиловый эфир, полиамидоэфиры 376, 381  
 N,N'-Терфталойл-*бис*-аминопеларгоновая кислота, диметиловый эфир 376, 381  
 N,N'-Терфталойл-*бис*- $\beta$ -аминопропионовая кислота  
 диметиловый эфир, полиамидоэфиры 376, 381  
 метиловый эфир, конденсация с этиленгликолем 235  
 N,N'-Терфталойл-*бис*-аминоуксусная кислота, диметиловый эфир, полиамидоэфиры 376, 381  
 Терфталойл-*бис*-(дибутилфосфат), конденсация с гексаметилендиамином 329  
 Тетрааминаметилметан, смешанные полиамиды 362  
 Тетрааминаметилэтан, смешанные полиамиды 364  
 $\beta$ , $\beta$ , $\beta'$ , $\beta'$ -Тетраацетилдиэтилбензол, координационные полимеры 393  
 Тетраацетилпропан  
 координационные полимеры 393  
 полиазинирование 391  
 1,1,2-Тетрацетилэтан  
 координационные полимеры 393  
 полиазинирование 391  
 Тетрагидрофур ан-2,5-дипропионовая кислота  
 полиамиды смешанные 302, 366  
 полиангидриды 243, 386—388  
 поликонденсация с  
 гексаметилендиамином 391  
 гептаметилендиамином 395  
 декаметилендиамином 338  
 нонаметилендиамином 337  
 октаметилендиамином 336  
 пентаметилендиамином 328  
 тетраметилендиамином 326  
 этилендиамином 325  
 сополиконденсация 193  
 Тетрагликольдиамин, смешанные полиамиды 362, 364  
 Тетраглицилглицин, поликонденсация 356  
 Тетрадекаметиленгликоль  
 полиамидоэфиры 377, 379—381  
 поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 293  
 Тетрадекандикарбоновая кислота, конденсация с гексаметиленгликолем 281  
 3,3',4,4'-Тетракарбоксибензофенон, координационные полимеры 397  
 3,3',4,4'-Тетракарбоксидифениловый эфир, координационные полимеры 397  
 Тетраметилдикарбоксиэтилсилоксан, смешанные полиамиды 362, 367  
 4,4,6,6-Тетраметил-4,6-дисила-5-оксанонан-дикарбоновая кислота  
 конденсация с  
 бензидином 345  
 гексаметилендиамином 333  
 декаметилендиамином 339  
 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметаном 346  
 4,4'-диаминодифенилметаном 346  
 N,N'-диметилтетраметилендиамином 327  
 октаметилендиамином 336  
 2,4-толуилендиамином 344  
*о*-(или *м*-, *п*-)фенилендиамином 342, 343  
 этилендиамином 325

- Тетраметилен-*бис*-( $\gamma$ -аминопропиловый эфир), конденсация с дикарбоновыми кислотами 348
- Тетраметилен-*бис*-( $\omega$ -аминопропиловый эфир), смешанные полиамиды 362, 369
- Тетраметиленгликоль  
полиамидоэфир 377, 379, 380  
поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 222, 274  
полиэфиры смешанные 315, 317—320
- Тетраметилендиамин  
полиамиды смешанные 362, 366, 372  
поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 37, 326
- Тетраметилентитол, конденсация с дикарбоновыми кислотами 303
- Тетраметилен-*N,N'*-*бис*-(пиридон-6-карбоновая) кислота, поликонденсация с  
гексаметиленгликолем 283  
гептаметиленгликолем 286  
декаметиленгликолем 292  
нонаметиленгликолем 289  
октаметиленгликолем 287  
этиленгликолем 266
- 1,2,5,6-Тетраоксиметилхинон, полиэтерификация 51
- 2,2,3,3-Тетрафтортетраметиленгликоль, конденсация с дикарбоновыми кислотами 277
- Тетрахлорфталева кислота, ангидрид, конденсация с  
пентаэритритом 137  
этиленгликолем 262
- 3,3',4,4'-Тетрацианбифенил, координационные полимеры 396
- 3,3',4,4'-Тетрациандифениловый эфир, координационные полимеры 397
- Тетрацианэтилен, координационные полимеры 397
- Тетраэтилдикарбоксиэтилсилоксан, смешанные полиамиды 367
- 4,4,6,6-Тетразил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновая кислота, поликонденсация с  
гексаметилендиаминном 334  
декаметилендиаминном 339  
нонаметилендиаминном 337  
2,4-толуилендиаминном 344  
*m*-(или *n*)-фенилендиаминном 343  
*o*-фенилендиаминном 342
- Тетраэтиленгликоль, конденсация с дикарбоновыми кислотами 297
- Тиодивалериановая кислота  
полиамиды смешанные 362, 367  
поликонденсация с  
бутандиолом-1,3 272  
гексаметиленгликолем 281  
гексаметилендиаминном 148, 332  
гидразином 325  
декаметиленгликолем 290  
диэтиленгликолем 294  
*n*-(или *m*-, *o*)-ксилиленгликолем 298, 299  
пентаметиленгликолем 277  
пропиленгликолем 268  
тетраметиленгликолем 222, 274  
триэтиленгликолем 296  
*транс*-хинитом 300  
эйкозаметиленгликолем 293  
этиленгликолем 261  
этилендиаминном 325  
соль с гексаметилендиаминном, поликонденсация с аминокислотами 152
- Тиодигликолевая кислота, конденсация с тиодигликолем 302
- Тиодигликоль, конденсация с дикарбоновыми кислотами 302
- Тиодимасляная кислота, конденсация с гексаметилендиаминном 332
- Тиодипропионовая кислота  
полиангидриды 385, 386  
поликонденсация с  
гексаметилендиаминном 332  
пиперазином 340
- Тиодиэнантовая кислота, конденсация с  
гексаметилендиаминном 332  
этилендиаминном 325
- Тиоколы 9
- 4,4'-*бис*-( $\alpha$ -Тио-2,6-лутидинамидо)дифенил, координационные полимеры 396
- 4,4'-*бис*-( $\alpha$ -Тиопикколинамидо)дифенил, координационные полимеры 253, 395
- 4,4'-*бис*-( $\alpha$ -Тиопикколинамидо)дифенилкетон, координационные полимеры 396
- 4,4'-*бис*-( $\alpha$ -Тиопикколинамидо)дифенилсульфон, координационные полимеры 396
- 4,4'-*бис*-( $\alpha$ -Тиопикколинамидо)дифенилсульфон, координационные полимеры 395
- Тиофен-2,5-дикарбоновая кислота, конденсация с  
декаметилендиаминном 338  
этиленгликолем 267
- Тиофен-2,5-дипропионовая кислота  
полиангидриды 386—388  
поликонденсация с  
гексаметилендиаминном 331  
гептаметилендиаминном 335  
октаметилендиаминном 336  
пентаметилендиаминном 328  
тетраметилендиаминном 326  
сополиконденсация 193
- Тиошавелевая кислота, конденсация с  
2,2-*бис*-(4-аминофенил)пропаном 347  
4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметаном 346  
4,4'-диаминодифенилметаном 346  
3,3'-диаминодифенилсульфоном 348
- m*-Толуилендиамин  
полиамиды смешанные 362, 363, 365  
поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 150, 343
- Триазин, смешанные полиамиды 362, 369
- Триглицольдиамин  
полиамиды смешанные 362, 364  
поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 348
- Триглицилглицин, поликонденсация 356
- Тридекаметиленгликоль  
полиамидоэфир 377, 379—381  
поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 293
- Тримезиновая кислота, хлорангидрид 51
- 2,2,4-Триметиладипиновая кислота, смешанные полиэфиры 315, 320
- Триметиленгликоль  
полиамидоэфир 377, 379  
поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 221, 269  
полиэфиры смешанные 315, 317, 319  
сополиконденсация 235
- Триметилендиамин, полиамидоэфир 377, 378
- Триметилен-*N,N'*-*бис*-(пиридон-6-карбоновая) кислота, поликонденсация с  
гексаметиленгликолем 283  
гептаметиленгликолем 286  
декаметиленгликолем 291  
нонаметиленгликолем 289

- октаметиленгликолем 287
- этиленгликолем 266
- S,S'-Триметилен-бис-(тиогликолевая) кислота, конденсация с пиперазином 340
- S,S'-Триметилен-бис-(тиопропиновая) кислота, конденсация с пиперазином 340
- Триметилолпропан, смешанные полиэфиры 315, 320
- Триоксиглутаровая кислота, поликонденсация с гексаметилендиаминном 156
- 8,9,11-Триоксипальмитиновая кислота метиловый эфир, поликонденсация 138
- поликонденсация 310
- 8,9,11-Триоксистеариновая кислота, поликонденсация 138, 310
- Трифенилфосфат
- полиэтерификация гликолями 35
- полиэфиры смешанные 315, 320
- Трихлорэтилен, поликонденсация с бензолом 29
- Триэтиленгликоль
- поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 295
- полиэфиры смешанные 315, 318
- Угольная кислота**
- поликонденсация с
- гексаметиленгликолем 280
- гептаметиленгликолем 285
- декаметиленгликолем 289
- додекаметиленгликолем 292
- диэтиленгликолем 294
- n*-ксилиленгликолем 298
- нонаметиленгликолем 288
- октаметиленгликолем 286
- пентаметиленгликолем 277
- тетрадекаметиленгликолем 293
- тетраметиленгликолем 274
- тридекаметиленгликолем 293
- триметиленгликолем 269
- ундекаметиленгликолем 292
- этиленгликолем 261
- полиэфиры 8
- смешанные 315, 320, 322
- эфиры, поликонденсация с
- тетрадекаметиленгликолем 293
- формальдегидом 30
- этиленгликолем 30
- Удельная функциональность 29
- Ундекаметиленгликоль**
- полиамидоэфиры 377, 379—381
- полиамиды смешанные 362, 369, 371
- поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 292
- Ундекаметилендиамин**
- конденсация с дикарбоновыми кислотами 339
- полиамиды смешанные 362, 369, 371
- Ундекандикарбоновая кислота**
- полиангидризация 384
- поликонденсация с
- декаметилендиаминном 337
- пентаметилендиаминном 327
- этиленгликолем 261
- 11-N-(ω-Ундеценил)аминоундекановая кислота, поликонденсация 355
- Уретан-N-дипеларгоновая кислота, смешанные полиамиды 362, 370**
- Фенилаланин**
- полиамиды смешанные 362, 364, 370
- поликонденсация 354
- 11-N-Фениламиноундекановая кислота, поликонденсация 176, 355
- кинетика 152
- Фенил-ди-*n*-бутилмалонат, поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 228**
- 1,2-Фенилендиамин-4-карбоновая кислота, хлорангидрид, полиамиды смешанные 361, 369
- o*-(или *m*-, *p*)-Фенилендиамины
- полиазинирование 245, 389—391
- полиамиды смешанные 362—364, 370
- поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 342, 343
- n*-Фенилендивалериановая кислота, поликонденсация с
- диэтиленгликолем 295
- полиэтиленгликолем 297, 298
- тетраэтиленгликолем 297
- триэтиленгликолем 296
- n*-Фенилендимасляная кислота, поликонденсация с
- диэтиленгликолем 295
- полиэтиленгликолем 297
- тетраэтиленгликолем 297
- триэтиленгликолем 296
- 1,4-(или 1,3)-Фениленди(оксисукусная) кислота, полиангидризация 239, 384
- 7,7'-*n*-Фенилен-5,5'-(или 7,7')-(диоксо)дигептановая кислота, поликонденсация с гексаметилендиаминном 330
- n*-Фенилендипропионовая кислота
- полиамиды смешанные 362, 366, 369
- поликонденсация с
- гексаметилендиаминном 330
- декаметилендиаминном 338
- диэтиленгликолем 295
- полиэтиленгликолем 297
- тетраэтиленгликолем 297
- триэтиленгликолем 296
- n*-Фенилен-бис-дитиокарбаминовая кислота, координационные полимеры 396
- n*-Фенилендиуксусная кислота
- полиангидризация 239, 384
- поликонденсация с
- n*-бис-(β-аминоэтил)бензолом 345
- бутандиолом-1,3 272
- гексаметиленгликолем 281
- гексаметилендиаминном 329
- гептаметилендиаминном 335
- декаметиленгликолем 290
- декаметилендиаминном 338
- диэтиленгликолем 295
- пентаметиленгликолем 278
- полиэтиленгликолем 297
- пропиленгликолем 268
- тетраметиленгликолем 275
- тетраэтиленгликолем 297
- триметиленгликолем 221, 270
- триэтиленгликолем 296
- транс*-хинитом 300
- эйкозаметиленгликолем 293
- этиленгликолем 262
- 5-Фенилизофталевая кислота, полиэфиры смешанные 315, 319
- Фенилметилфосфиновая кислота, координационные полимеры 251**
- 1-Фенилнафталин-2,3-дикарбоновая кислота, кинетика поликонденсации с глицерином 137
- Фенилон 10**
- Фенилфосфин, конденсация с фенилди-хлорфосфином 35**

Фенилфосфиновая кислота, конденсация с гексаметиленгликолем 284  
 Феноксипропен оксид, поликонденсация с фталевым ангидридом 146  
 Фенол, поликонденсация с формальдегидом 8, 109, 112  
 Фенолфталеин, полиарилаты 29  
 Флуорен-9,9-дипропионовая кислота, конденсация с  
   диэтиленгликолем 295  
   тетраметиленгликолем 276  
   этиленгликолем 263  
 N-Формил-6-аминокапроновая кислота, поликонденсация 227  
 Формолиз 71  
 Фосфор пятихлористый, реакция с хлористым аммонием 36  
 Фталевая кислота  
   ангидрид  
     поликонденсация с  
       глицерином 135, 167  
        $\alpha$ -моно- и  $\alpha,\alpha'$ -диглицеридами кислот  
       льняного масла 136  
       ксилином 137  
       пентаэритритом 137  
       пропиленгликолем 136  
       сульфатами диолов 146  
       циклическими карбонатами 146  
       циклогександиолом-1,2 141, 183  
       эпоксидами 146  
       этиленгликолем 135, 219  
     полимеры координационные 396, 397  
     сополиконденсация с янтарным и малеиновым ангидридами и 2-бутиндиолом-1,4 222  
 нитрил, координационные полимеры 397  
 поликонденсация с  
   бутандиолом-1,3 272  
   2,3-бутандиолом 268  
   2-бутендиолом-1,4 273  
   бутиндиолом-1,4 274  
   гексаметиленгликолем 281  
   гексаметилендиамином 329  
   2,2,3,3,4,4-гексафторпентаметиленгликолем 280  
   гуанидином 349  
   декаметиленгликолем 290  
   N,N'-диметилгексаметилендиамином 334  
   N,N'-диметил-1,2-этилендиамином 326  
   2,2-дифтортриметиленгликолем 271  
   диэтиленгликолем 294  
   o-(или m-, n)-ксилиленгликолем 298, 299  
   n-(или m)-ксилилендиамином 344, 345  
   мочевинной 349  
   пентаметиленгликолем 277  
   пропиленгликолем 268  
   тетраметиленгликолем 274  
   2,2,3,3-тетрафтортетраметиленгликолем 277  
   тиодиггликолем 302  
   триметиленгликолем 269  
   триэтиленгликолем 296  
   m-(или n)-фенилендиамином 342, 343  
   транс-хинитом 300  
   циклогександиолом-1,2 301  
   эйкозаметиленгликолем 293  
   этиленгликолем 262  
   этилендиамином 325  
 полиэтерификация с гликолями (кинетика) 142  
 полиэфиры смешанные 315, 318—321  
 Фумаровая кислота

поликонденсация с  
   2-бутендиолом-1,4 222  
   цис-(или транс)-2-бутеном-1,4 273  
   2-бутиндиолом-1,4 222  
   гександиолом 207, 210  
   гексаметиленгликолем 281  
   гликолями (побочные реакции) 179  
   декаметилендиамином 337  
   1,4-(или 1,3)-(β,β'-диоксипропоксид)бен-  
   золом 224, 225, 302  
   4,4'-(β,β'-диоксипропоксифенил)-2,2-про-  
   паном 302  
   1,3-(или 1,4)-(β,β'-диоксизетокси)бензолом  
   302  
   4,4'-(β,β'-диоксизетоксифенил)-2,2-про-  
   паном 302  
   N,N'-диэтил-n,n'-диамино-m,m'-диме-  
   тилдифенилметаном (кинетика) 150  
   диэтиленгликолем 294  
   4,4'-(β,β'-диэтоксифенил)-2,2-пропаном  
   225  
   пентаметилендиамином 327  
   тетраметилендиамином 326  
   триметиленгликолем 269  
   триэтиленгликолем 296  
   этиленгликолем 261  
   этилендиамином 325  
 полиэфиры смешанные 314, 326, 321  
 Функциональность 24  
 2,5-Фурандикарбоновая кислота  
   диметиловый эфир, поликонденсация с эти-  
   ленгликолем 168  
   поликонденсация с этиленгликолем 267  
   смешанные полиэфиры 316, 319  
   совместная поликонденсация 191  
 Фуран-2,5-дипропионовая кислота  
   полиангидризация 241, 242, 386—388  
   поликонденсация с  
     гексаметилендиамином 331  
     декаметилендиамином 338  
   совместная поликонденсация 193

#### Хинизарин

поликоординация 27, 253, 259, 394, 395  
 совместная поликоординация с 4,4'-бис-(  
 ацетоацетил)дифенилоксидом и ацетил-  
 ацетонатом бериллия 193  
 цис-(или транс)-Хинит  
   поликонденсация с дикарбоновыми кисло-  
   тами 224, 300  
   полиэфиры смешанные 315, 317, 318  
 Хинолин-4,8-дикарбоновая кислота, поликон-  
 денсация с гексаметилендиаминами 331  
 1,3-Хлорбромпропан, поликонденсация с бен-  
 золом 117  
 n-Хлордифенилметан, полиперарилрование  
 248  
 Хлористый метилен, поликонденсация с бен-  
 золом 117  
 Хлортерфталевая кислота  
   поликонденсация с этиленгликолем 262  
   полиэфиры смешанные 315, 320  
 Хлорфталевый ангидрид, поликонденсация  
   с этиленгликолем 262

#### Целлюлоза, окисление 89

Цетилмалоновая кислота, поликонденсация  
 с гексаметилендиамином 328  
 Циклогексадиен-3 5-дикарбоновая-1,2-кисло-  
 та, поликонденсация с этиленгликолем 262  
 1,4-Циклогексикарбинол, поликонденса-  
 ция с диметилтерефталатом 224

*транс*-1,4-Циклогексаксиленидиамин, полиамиды смешанные 370

1,1-Циклогександикарбоновая кислота, поликонденсация с гексаметилендиамином 330  
декаметилендиамином 338

1,4-Циклогександиметанол, поликонденсация с полигексаметиленизофталамидом 236

Циклогександиол-1,2, поликонденсация с ангидридами дикарбоновых кислот 141, 183  
дикарбоновыми кислотами 301

Циклогександиуксусная кислота полиамиды смешанные 362, 369  
поликонденсация с гексаметилендиамином 330

*транс*-1,4-Циклогексан-*бис*-(метиламин), поликонденсация с пимелиновой кислотой 232

Циклоимидный эффект 115

*транс*-Циклопропандикарбоновая кислота, поликонденсация с 1-1,2-диаминопропаном 326

Цитраконовая кислота, поликонденсация с диэтиленгликолем 294  
тетраэтиленгликолем 297  
триэтиленгликолем 296  
этиленгликолем 261

Щавелевая кислота  
декарбоксилирование 39  
дибутиловый эфир, поликонденсация с декаметиленидиамином 230  
диметиловый эфир, полиамиды смешанные 361, 369  
дитиоамид, поликоординация 396  
диэтиловый эфир, кинетика поликонденсации с *п,п'*-диамино-*м,м'*-диметилдифенилметаном 150  
сополиконденсации с декаметиленгликолем, сульфонилдивалериановой и дигликолевой кислотами 223  
полиамиды смешанные 362, 365 — 367, 372  
поликонденсация с  
N,N'-*бис*-(β-аминогексил)этилендиамин-ном 347  
N,N'-*бис*-(ω-аминогептил)этилендиамин-ном 347  
1,4-*бис*-(3-аминопропокси)циклогексаном 348  
N,N'-*бис*-(β-аминоэтил)этилендиамином 347  
бутандиол-1,3 271  
2,3-бутандиолом 268  
гексаметиленгликолем 280  
гексаметилендиамином 328  
гептаметиленгликолем 285  
декаметиленгликолем 289  
декаметилендиамином 337  
4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметаном 346  
дигидразидом азелаиновой кислоты 349  
диэтиленгликолем 294  
ксилениленгликолями 298, 299  
N-метил-*бис*-(γ-аминопропил)амином 347  
1-метилгексаметилендиамином 335  
2,2-метилпропандиолом-1,3 272  
3-метоксигексаметилендиамином 334  
пентаметиленгликолем 277  
пропиленгликолем 267  
3-пропоксигексаметилендиамином 331

тетраметилен-*бис*-γ-(аминопропиловый эфиром) 348

тетраметиленгликолем 274  
триметиленгликолем 269  
триэтиленгликолем 295  
ундекаметиленгликолем 292  
ундекаметилендиамином 339  
*транс*-хинитом 300, 308  
эйкозаметиленгликолем 293  
этиленгликолем 261  
3-этоксигексаметилендиамином 334  
полиэфиры смешанные 315, 317

Эйкозаметиленгликоль, поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 223, 293

Эйкозандикарбоновая кислота  
конденсация с  
гидразином 325  
гликолями 167  
*п*-ксиленидиамином 344  
полиэфиры смешанные 315, 319

ω-Энантолактam, смешанные полиамиды 360

3,6-Эндометилентетрагидрофталева кислота, конденсация с этиленгликолем 262

3,6-Эндоэтиленкапролактam, смешанные полиамиды 362, 364

1,2-Этандиванилиновая кислота  
полиангидриды 385  
поликонденсация с этиленгликолем 265

Этаноламин  
полиамидоэфиры 377, 378, 382  
поликонденсация с адипиновой кислотой 234

α-Этиладипиновая кислота, конденсация с гексаметилендиамином 328

Этиламин, конденсация с хлористым бором 35

11-Этиламиноундекановая кислота  
полиамиды смешанные 362, 371  
поликонденсация 152

N-Этил-11-аминоундекановая кислота, поликонденсация 354

Этилбутилмалоновая кислота, конденсация с гексаметилендиамином 328  
*п*-ксиленидиамином 344

N-Этилгексаметилендиамин, конденсация с дикарбоновыми кислотами 334

Этилен-*бис*-(γ-аминопропиловый эфир), конденсация с дикарбоновыми кислотами 348

Этиленгликоль  
1,2-*бис*-(γ-аминопропиловый) эфир, смешанные полиамиды 360  
диадипинат, поликонденсация 217  
полиамидоэфиры 377—379, 381  
поликонденсация с  
дикарбоновыми кислотами 114, 216—221, 261—267  
дилинолевый кислотой 218  
диметилтерефталатом 218  
диэтилсебацнатом 217  
малеиновой кислотой 182  
полиэфиры смешанные 316—320, 322  
сополиконденсация с диаминами и дикарбоновыми кислотами 221, 234

Этиленгликолькарбонат, поликонденсация с фталевым ангидридом 146

Этилендиамин  
полиамидоэфиры 377, 378  
полиамиды смешанные 362, 369, 370  
поликонденсация с дикарбоновыми кислотами 37, 325

4,4'-Этилендibenзойная кислота, конденсация с

гексаметилендиамином 330  
 декаметилендиамином 338  
 этиленгликолем 264

4,4'-(Этилендиокси)дибензойная кислота, конденсация с тетраметиленгликолем 276

3,3'-(Этилендитио)дипропионовая кислота, полиангидриды 240, 385, 386

2,2'-(Этилендитио)диуксусная кислота, полиангидриды 385

Этилен-бис-дитиокарбаминовая кислота, координационные полимеры 396

Этилендитиол, конденсация с дикарбоновыми кислотами 303

Этилен-N,N'-бис-(пиридон-6-карбоновая) кислота, конденсация с  
 гексаметиленгликолем 283  
 гептаметиленгликолем 286  
 декаметиленгликолем 291  
 нонаметиленгликолем 289  
 октаметиленгликолем 287  
 этиленгликолем 265

Этил-ε-капролактамы, смешанные полиамиды 362, 368, 372

Этилмалоновая кислота, конденсация с декаметилендиамином 337

2-Этил-2-нитро-1,3-пропандиол, конденсация с дикарбоновыми кислотами 142, 273

8-Этилоктадекан-1,18-дикарбоновая кислота, смешанные полиэфиры 316, 319

N,N'-бис-(Этилол)тетраметилендиамин, смешанные полиамиды 360, 369

Этилпробковая кислота  
 полиамиды смешанные 362, 372  
 полиэфиры смешанные 316, 320

Этилстеарат  
 алкоголиз цетиловым спиртом 67  
 ацидолиз моно- и дикарбоновыми кислотами 61, 62  
 эфирилиз 76

Этилфенилмалоновая кислота, конденсация с гексаметилендиамином 328

Этилфосфиновая кислота  
 диэтиловый эфир, поликонденсация с бутандиолом-1,4 183  
 конденсация с  
 бутандиолом-1,3 272  
 бутилдиолом-1,4 274  
 гексаметиленгликолем 284  
 диэтиленгликолем 295  
 тетраметиленгликолем 276  
 тетраэтиленгликолем 297  
 этиленгликолем 146, 267

3-Этоксигексаметилендиамин, конденсация с дикарбоновыми кислотами 334

N,N'-бис-(*п*-Этоксикарбонилбензоил)гексаметилендиамин в сополиконденсации 236

Этоксифосфиновая кислота, конденсация с этиленгликолем 267

#### Яблочная кислота

конденсация с этиленгликолем 116, 130, 134, 196, 202, 261

полиэфиры смешанные 316—320

#### Янтарная кислота

дигидразид, полиазинирование 389

декарбосилирование 39

бис-оксизетиламид, полиамидоэфиры 376, 378

полиамидоэфиры 377, 378

полиамиды смешанные 363, 369—371

поликонденсация с

бутандиолом-1,3 271

2-бутендиолом-1,4 135, 273

бутиндиолом-1,4 274

гексагидрорезорцином 302

гексаметиленгликолем 280

гексаметилендиамином 37, 117, 328

гександиолом-1,6 200, 207, 210

гептаметиленгликолем 285

гидразином 325

декаметиленгликолем (кинетика) 134, 289, 290

*п,п'*-диамино-*м,м'*-диметилдифенилметаном 150, 346

диметилпропандиолом-1,3 272

N,N-диметилтетраметилендиамином 327

диэтиленгликолем 134, 394

2,2-диэтилпропандиолом-1,3 273

додекаметиленгликолем 292

ксилиленгликолями 298, 299

*п*-ксилилендиамином 344

метилдиэтаноломином 294

нонаметиленгликолем 288

бис-(6-оксигексильным эфиром) сукцинил-янтарной кислоты 302

бис-(2-оксиметил-1-карборанилметильным) эфиром 303

1,2-бис-(оксиметил)карбораном 303

октаметиленгликолем 286

пентаметиленгликолем 277

пропиленгликолем 267

тетраметиленгликолем 274

тетраметилендиамином 37, 326

тиодигликолем 302

тридекаметиленгликолем 293

триэтиленгликолем 295

*цис*-(или *транс*)-хинитом 300

эйкозаметиленгликолем 293

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Предисловие</b> . . . . .	<b>5</b>
<b>Введение</b> . . . . .	<b>7</b>
 <b>Г л а в а I. Общие вопросы. Влияние строения исходных веществ на их способность к поликонденсации</b> . . . . .	<b>15</b>
Определение поликонденсации . . . . .	15
Виды и разновидности поликонденсации . . . . .	17
Влияние строения исходных веществ на их способность к поликонденсации . . . . .	23
Функциональность исходных веществ . . . . .	24
Возможность образования циклов . . . . .	29
Изменение мономеров в ходе реакции . . . . .	38
<b>Л и т е р а т у р а</b> . . . . .	<b>43</b>
 <b>Г л а в а II. Механизм и закономерности равновесной поликонденсации</b> . . . . .	<b>46</b>
Начало роста цепи макромолекулы . . . . .	46
Процесс роста цепи макромолекулы . . . . .	47
Общие закономерности. . . . .	47
Роль деструктивных обменных реакций в процессе равновесной поликонденсации . . . . .	54
Гидролиз . . . . .	55
Ацидолиз . . . . .	59
Алкоголиз . . . . .	64
Аминолиз . . . . .	68
Формолиз . . . . .	71
Сульфидолиз . . . . .	71
Арилолиз . . . . .	72
Кетолиз . . . . .	74
Обменные реакции по промежуточным звеньям . . . . .	75
Образование циклических макромолекул в процессе поликонденсации . . . . .	85
Особенности деструктивных реакций . . . . .	89
Обменное взаимодействие макромолекул как метод синтеза полимеров . . . . .	97
<b>Остановка роста цепи макромолекулы</b> . . . . .	<b>108</b>
Правило неэквивалентности функциональных групп . . . . .	109
Химические изменения функциональных концевых групп . . . . .	114
Влияние монофункциональных соединений . . . . .	118
Исчерпание исходных мономеров . . . . .	119
Достижение равновесия с выделяющимся низкомолекулярным продуктом реакции . . . . .	120
<b>Л и т е р а т у р а</b> . . . . .	<b>124</b>
 <b>Г л а в а III. Кинетика равновесной поликонденсации</b> . . . . .	<b>130</b>
Кинетика полиэтерификации . . . . .	134
Кинетика полиамидирования . . . . .	146
Кинетика полиамидоэтерификации . . . . .	156
Кинетика поликоординации . . . . .	157
Кинетика полиперearилирования . . . . .	160
<b>Л и т е р а т у р а</b> . . . . .	<b>161</b>

Глава IV. Катализаторы равновесной поликонденсации . . . . .	165
Литература . . . . .	174
Глава V. Побочные реакции в процессе равновесной поликонденсации	176
Литература . . . . .	183
Глава VI. Совместная равновесная поликонденсация . . . . .	185
Литература . . . . .	193
Глава VII. Способы проведения равновесной поликонденсации .	195
Поликонденсация в расплаве . . . . .	198
Поликонденсация в растворе . . . . .	206
Поликонденсация в твердой фазе . . . . .	213
Литература . . . . .	214
Глава VIII. Типы равновесной поликонденсации . . . . .	215
Полиэтерификация . . . . .	215
Полиамидирование . . . . .	225
Полиамидоэтерификация . . . . .	233
Полиангидридизация . . . . .	237
Полиазинирование . . . . .	243
Полиперезарилрование . . . . .	246
Поликоординация . . . . .	248
Литература . . . . .	254
Справочные таблицы . . . . .	261
Авторский указатель . . . . .	399
Предметный указатель . . . . .	415

*Василий Владимирович Коршак  
Светлана Васильевна Виноградова*

#### **Равновесная поликонденсация**

*Утверждено к печати  
Ордена Ленина Институтом элементоорганических соединений  
Академии наук СССР*

*Редактор М. А. Школина  
Художник С. Литвак*

Сдано в набор 23/XII 1967 г. Подписано к печати 23/VII 1968 г. Формат 70×108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>  
Бумага № 1. Усл. печ. л. 34,25. Уч.-изд. л. 39,4. Тираж 2600 экз. Т-11518. Тип. зак. 60  
Цена 2 р. 71 к.

Издательство «Наука», Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука», Москва, Г-99, Шубинский пер., 10



# ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
12	25 св.	[21,	[22,
41	16 см.	$\text{NC}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$	$\text{NCN}(\text{CH}_2)_n\text{NCO}$
178	4 см.	$\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	$\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \\ \text{OCH}_3 \end{array}$
226	18 св.	$x \text{C}_2\text{H}_5$	$x \text{CH}_3$
252	3 св.	$\begin{array}{c}   \\ \text{S} \\ \diagdown \\ \text{Me} \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ \text{S} \\ \diagdown \end{array}$
285	4 св.	$(\text{CF}_3)_3$	$(\text{CF}_2)_3$
304	Табл., 2 см.	$\text{CH}_2\text{O}$	$\text{CH}_2)_2\text{O}$
409	31 см.	Laralucci	Laralucci
415	5 св.	глицидином	глицерином

Е. В. Коршак, С. В. Виноградова

20.7.86



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»